

В.А. Жиляев
V.A. Zhilyaev

Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург
Institute of Solid State Chemistry Ural Branch of RAS, Yekaterinburg

**ВЗАИМОСВЯЗЬ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ
И ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТУГОПЛАВКИХ ФАЗ ВНЕДРЕНИЯ.
ЧАСТЬ III. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЯВЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ
АКТИВНОСТИ ТУГОПЛАВКИХ ФАЗ ВНЕДРЕНИЯ
В ВОЗДУШНО-ВАКУУМНЫХ И ГАЗОВЫХ СРЕДАХ**

**INTERRELATION OF COMPOSITION, STRUCTURE AND
CHEMICAL PROPERTIES OF REFRACTORY INTERSTITIAL
PHASES. PART III. THE REGULARITIES OF MANIFESTATION
OF REFRACTORY INTERSTITIAL PHASES CHEMICAL
ACTIVITY IN AIR-VACUUM AND GASEOUS MEDIA**

Обсуждены закономерности проявления химической активности тугоплавких фаз внедрения (ТФВ) в реакциях типа твердое – газ. Установлено, что взаимодействие компонентов ТФВ с различными кислородсодержащими газовыми средами (вакуум, O_2 , CO_2) носит селективный характер. Продемонстрирована корреляция хемосорбционной способности ТФВ с плотностью $Ti3d$ -состояний на уровне Ферми. Показано, что близкие к стехиометрии карбиды, в отличие от своих сильнодефектных аналогов, химически активны в токе чистого водорода. Констатируется, что закономерности взаимодействия ТФВ с агрессивными газовыми средами являются следствием их твердорастворной природы.

Ключевые слова: тугоплавкие фазы внедрения, агрессивные газовые среды, взаимодействие, концентрационные зависимости, закономерности.

The regularities of manifestation of refractory interstitial phases (RIP) chemical activity in reactions of the solid-gas type are discussed. It is established that interaction of RIP components with different oxygen containing mediums is selective. Demonstrated a correlation between the oxygen chemisorptions on the RIP surface and the density of $Ti3d$ -states at the Fermi level. It is shown that the near-stoichiometric carbides, in contrast to the sub-stoichiometric carbides, are chemically active in pure hydrogen. It is concluded that the regularities of interaction of RIP with aggressive gaseous media are a consequence of their solid solution nature.

Keywords: refractory interstitial phases, aggressive gaseous media, interaction, concentration dependences, regularities.

В предыдущих статьях [1, 2] мы обсудили взаимосвязь состава, структуры и химических свойств металлоподобных тугоплавких фаз внедрения (ТФВ) на примере реакций типа твердое – твердое (системы ТФВ – переходный металл, оксид переходного металла, углерод) и твердое – жидкое (системы ТФВ – минеральная кислота). На многочисленных примерах показано, что закономерности протекания реакций ТФВ с различными твердыми и жидкими реагентами являются следствием относительной автономности компонентов, входящих в их состав, или, другими словами, следствием твердорастворной природы этого класса веществ [3].

В настоящей статье, завершающей обсуждение проблемы взаимосвязи состава, структуры и химических свойств тугоплавких фаз внедрения, анализируются закономерности проявления химической активности ТФВ в реакциях типа твердое – газ. Соответствующие выводы базируются на результатах изучения следующих химических процессов:

- хемосорбция кислорода на поверхности титансодержащих ТФВ;
- окисление карбидов и нитридов переходных металлов IV, V групп в кислородсодержащих газовых средах (вакуум, O₂, CO₂);
- взаимодействие карбидов переходных металлов IV, V групп с водородом.

В качестве основных аналитических методов в этих исследованиях были использованы химический анализ, рентгенофазовый анализ (дифрактометры ДРОН-2,0 и Stadi P), масс-спектрометрический анализ (масс-спектрометр MX6407П), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (электронный спектрометр ESCALAB МК II) и вольтамперометрия (полярограф ПУ-1).

Взаимосвязь состава, электронного строения и хемосорбционной активности ТФВ по отношению к кислороду. На рис. 1 приведены РФЭС-спектры валентных полос порошкообразных (средний размер частиц около 3 мкм) образцов TiC_{0,96}, TiN_{0,95} и TiO_{1,03}. Из них следует, что в ряду TiC – TiN – TiO растет плотность электронных Ti3d-состояний на уровне Ферми (и следовательно, степень металличности этих фаз [3]). А если это так, то мы вправе ожидать роста в том же направлении и способности ТФВ к хемосорбции кислорода.

Результаты РФЭС-исследования хемосорбции кислорода на поверхности рассматриваемых ТФВ в вакууме 10⁻⁶ Па (рис. 2) подтвердили это предположение. Из сравнения данных, представленных на рис. 1 и 2, видно, что, действительно, с ростом плотности Ti3d-состояний на уровне Ферми в ряду TiC – TiN – TiO растет количество образующейся на поверхности ТФВ фазы TiO₂ (растет интенсивность соответствующих Ti2p-линий). Толщина оксидной пленки, оцениваемая по времени, необходимому для ее удаления ионным пучком (Ag⁺, E = 6 кВ, I = 50 мА/см²), также увеличивается в этом направлении.

Отметим и другой, не менее важный результат этого исследования. Известно, что ионное травление поверхностных слоев ТФВ сопровождается изменением их химического состава в результате селективного распыления

атомов неметалла [4]. В данном исследовании установлено, что степень обеднения ТФВ легким элементом (при прочих равных условиях) увеличивается в ряду TiO – TiN – TiC. Этот факт свидетельствует о том, что связь элемента внедрения с решеткой ТФВ ослабевает в этом направлении. Результаты зондирования подрешетки неметалла ТФВ переходными металлами IV, V групп [1] хорошо согласуются с этим заключением.

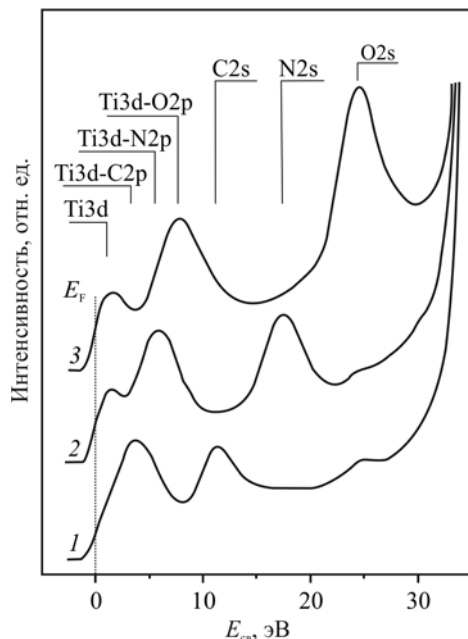


Рис. 1. РФЭ-спектры валентных полос $\text{TiC}_{0,96}$ (1), $\text{TiN}_{0,95}$ (2) и $\text{TiO}_{1,03}$ (3)

Зависимость степени хемосорбции кислорода от состава карбонитрида титана изучена методом вольтамперометрии с угольно-пастовым электроактивным электродом (УПЭЭ) [5]. Особенности методики электрохимических экспериментов заключаются в следующем. В качестве индикаторного электрода использовался УПЭЭ, содержащий смесь исследуемого вещества (фракция 50–63 мкм), спектрально чистого графита и дибутилфталата в массовом соотношении 1:9:3 соответственно. Вспомогательным электродом и электродом сравнения служили насыщенные хлорсеребряные электроды типа ЭВЛ-1М1, а фоновым электролитом – 0,5 М раствор серной кислоты. УПЭЭ с исследуемым веществом сначала подвергался анодной поляризации до потенциала выделения кислорода из фонового электролита и его хемосорбции на поверхности образца. Путем последующей катодной поляризации (от +1,6 до –1,2 В) изучалась зависимость токов восстановления хемосорбированного кислорода от состава ТФВ. Результаты этого исследования обобщены в табл. 1.

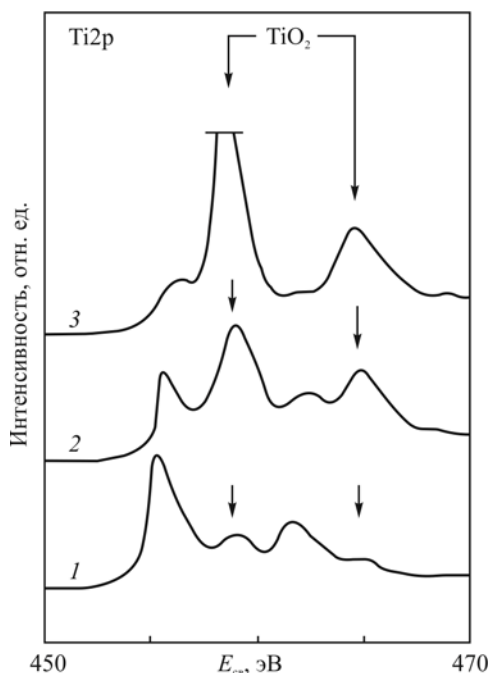


Рис. 2. РФЭ-спектры Ti2p-уровня $\text{TiC}_{0,96}$ (1), $\text{TiN}_{0,95}$ (2) и $\text{TiO}_{1,03}$ (3) после экспозиции в вакууме 10^{-6} Па

Из них видно, что количество кислорода, хемосорбированного на поверхности частиц ТФВ, растет в ряду $\text{TiC}_{0,96} - \text{TiC}_x\text{N}_z - \text{TiN}_{0,95}$ (фиксируемые токи окисления-восстановления при прочих равных условиях пропорциональны степени его хемосорбции [5]). В этом же направлении, согласно данным РФЭС (рис. 3), растет плотность Ti3d-состояний на уровне Ферми.

Таким образом, интенсивность хемосорбции кислорода на поверхности титансодержащих ТФВ различного состава определяется степенью их металличности (степенью делокализации электронов Ti–Ti-связей).

Таблица 1

Токи хемосорбции и восстановления кислорода на поверхности зерен ТФВ

Состав фазы	Токи хемосорбции кислорода, мкА	Токи восстановления хемосорбированного кислорода, мкА
$\text{TiC}_{0,96}$	0,3	4,0
$\text{TiC}_{0,77}\text{N}_{0,21}$	2,0	26,0
$\text{TiC}_{0,58}\text{N}_{0,37}$	3,1	44,0
$\text{TiC}_{0,49}\text{N}_{0,48}$	4,4	58,0
$\text{TiC}_{0,38}\text{N}_{0,55}$	7,2	86,0
$\text{TiC}_{0,17}\text{N}_{0,81}$	11,0	122,0
$\text{TiN}_{0,95}$	16,8	168,0

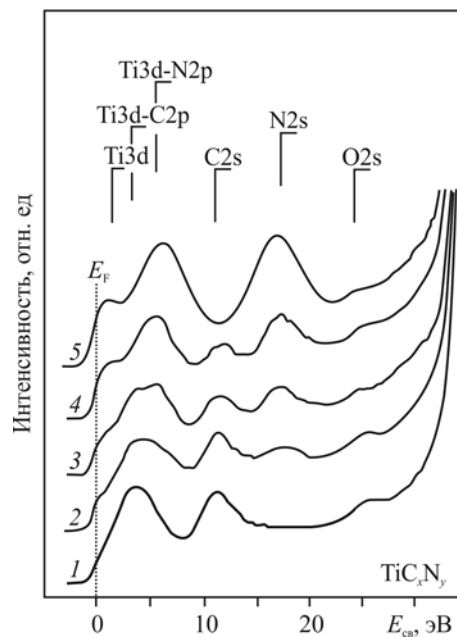


Рис. 3. РФЭ-спектры валентных полос карбида, нитрида и карбонитридов титана: 1 – $\text{TiC}_{0,96}$; 2 – $\text{TiC}_{0,77}\text{N}_{0,21}$; 3 – $\text{TiC}_{0,49}\text{N}_{0,48}$; 4 – $\text{TiC}_{0,17}\text{N}_{0,81}$; 5 – $\text{TiN}_{0,95}$

Следует особо подчеркнуть, что степень металличности ТФВ определяется не только их способность к хемосорбции кислорода, но и каталитическая активность в различных реакциях [6].

Закономерности проявления химической активности ТФВ в воздушно-вакуумных средах, кислороде и углекислом газе. В работе [1] было установлено, что химическая активность карбидов в реакциях с оксидами переходных металлов носит ярко выраженный селективный характер: если состав карбида близок к стехиометрии, то в качестве восстановителя оксидной фазы выступает преимущественно углерод, а если далек – то металл (с выделением углерода в свободном виде). Естественно предположить, что аналогичная закономерность должна проявляться и в реакциях ТФВ с кислородсодержащими газовыми средами.

Для проверки этого предположения нами было проведено систематическое исследование кинетики и механизма окисления порошкообразных карбидов и нитридов переходных металлов IV, V групп в воздушно-вакуумных средах и кислороде в широком интервале температур и давлений. Здесь мы обсудим лишь отдельные результаты этого исследования. Более подробно закономерности фазовых превращений при окислении карбидов и нитридов различного состава проанализированы в диссертации Л.Х. Аскаровой [7], выполненной под руководством автора.

В табл. 2 и 3 приведены результаты масс-спектрометрического исследования низкотемпературного (500–600 °С) окисления карбидов в токе кислорода (состав продуктов окисления свободного углерода, определенный в тех же условиях, приведен для сравнения).

Таблица 2

Состав газообразных продуктов окисления TiC_x
($T = 600\text{ °C}$, $P_{O_2} = 6,7\text{ Па}$, $t = 0,5 \dots 30\text{ мин}$)

Состав карбида	Время, мин	Состав газовой фазы	Изменение массы, %
$TiC_{0,96}$	0,5	CO	-0,1
$TiC_{0,96}$	5	CO + CO ₂	-0,2
$TiC_{0,96}$	30	CO + CO ₂	-0,4
C	0,5	CO ₂ + CO	-0,15
$TiC_{0,52}$	0,5	CO ₂ + CO	+0,2
$TiC_{0,52}$	5	CO ₂ + CO	+0,4
$TiC_{0,52}$	30	CO ₂ + CO	+1,2

Таблица 3

Состав газообразных продуктов окисления карбидов
($T = 500\text{ °C}$; $P_{O_2} = 1,33\text{ кПа}$, $t = 0,5\text{ мин}$)

Состав карбида	Состав газовой фазы	Изменение массы, %
$TiC_{0,96}$	CO	-0,1
$TiC_{0,65}$	CO ₂ + CO	+0,4
$ZrC_{0,97}$	CO	0,0
$ZrC_{0,77}$	CO ₂ + CO	+0,5
$VC_{0,88}$	CO	-0,8
$VC_{0,76}$	CO ₂ + CO	+0,3
$NbC_{0,98}$	CO	-0,7
$NbC_{0,74}$	CO ₂ + CO	+0,2

Из представленных в этих таблицах данных следует, что:

– первичным газообразным продуктом окисления карбидов, близких по составу к стехиометрическому, является монооксид углерода (CO₂ появляется позднее), а сильнодефектных – смесь CO₂ и CO (соотношение CO₂/CO > 1).

– окисление карбидов, близких по составу к стехиометрии, сопровождается убылью массы образца, а карбидов с минимальным содержанием углерода – прибылью;

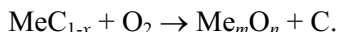
– соотношение CO₂/CO в газовой фазе зависит от состава карбида: с уменьшением отношения C/Me доля CO₂ в газовой фазе возрастает;

– соотношение CO₂/CO в газовой фазе, образующейся при окислении свободного углерода и сильнодефектных карбидов, практически одинаково.

Обобщение этих результатов позволяет констатировать следующее. Если состав карбида близок к верхней границе области гомогенности, то в реакцию с кислородом вступает преимущественно углерод:



а если далек – то металл:



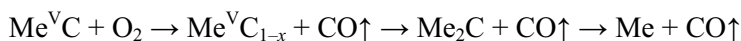
Образующийся по последней реакции свободный углерод (до 1,5 % по данным химического анализа) со временем частично выгорает:



Селективный характер окисления компонентов карбидных фаз вполне очевиден.

Начальные стадии высокотемпературного (1200–1800 °С) окисления карбидов $\text{Me}^{\text{IV}}\text{C}$ в разреженном воздухе ($P_{\text{O}_2} = 10^{-5}$ Па) [8] практически не отличаются от установленных при низкотемпературном окислении.

В случае карбидов $\text{Me}^{\text{V}}\text{C}$ ситуация иная [9]. Дело в том, что оксиды переходных металлов V группы неустойчивы в контакте с одноименными карбидами при высоких температурах и поэтому не образуются в процессе их окисления. Нестабильны в этих условиях (разлагаются с выделением CO) и оксикарбиды $\text{Me}^{\text{V}}\text{C}_x\text{O}_y$ [10]. По этим причинам механизм высокотемпературного окисления карбидов $\text{Me}^{\text{V}}\text{C}$ любого состава сводится к избирательному окислению углерода вплоть до образования сначала гексагонального карбида Me_2C , а затем и металла (рис. 4, 5):



Имеющиеся в литературе сведения о природе газообразных продуктов окисления нитридов в воздушно-вакуумных средах довольно противоречивы. Так, в большинстве работ по окислению нитридов на воздухе предполагается образование в качестве газообразного продукта реакции молекулярного азота как наиболее термодинамически вероятного [11, 12]. Вместе с тем авторы работы [13] на основании результатов хроматографического анализа газовой фазы утверждают, что при окислении нитрида $\text{TiN}_{0,96}$ на воздухе при 1200 °С выделяется только монооксид азота NO. С другой стороны, по данным масс-спектрометрического исследования [14] процесс окисления нитрида циркония в кислороде (смесь 5%O₂ – 95%He) в интервале температур 500–700 °С сопровождается выделением NO и N₂ (NO/N₂ > 1).

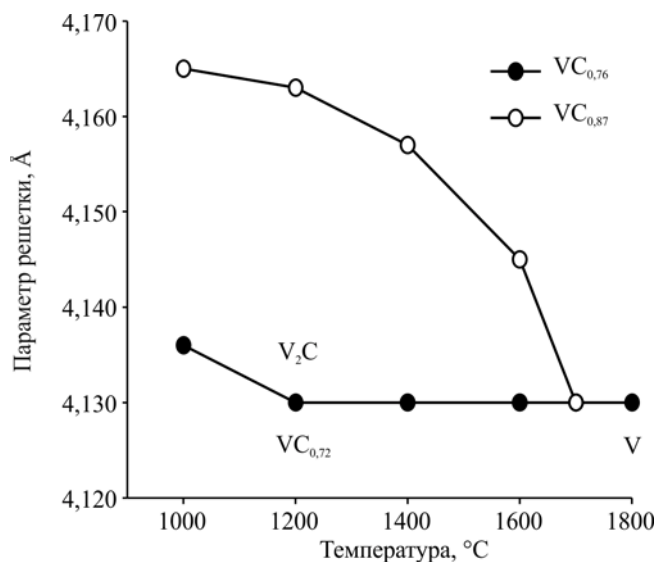


Рис. 4. Температурная зависимость обезуглероживания карбида ванадия в вакууме при $P_{O_2} \sim 10^{-5}$ Па (выдержка при каждой температуре 1 ч)

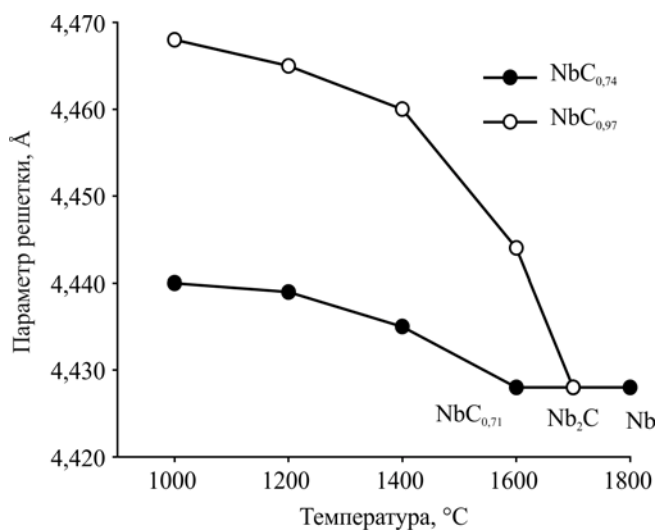


Рис. 5. Температурная зависимость обезуглероживания карбида ниобия в вакууме при $P_{O_2} \sim 10^{-5}$ Па (выдержка при каждой температуре 1 ч)

Для уточнения природы газообразных продуктов окисления нитридов $Me^{IV}N$ в кислороде нами проведено масс-спектрометрическое исследование. Результаты этого исследования обобщены в табл. 4.

Состав газообразных продуктов окисления нитридов
($T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 6,7\text{ Па}$, $t = 0,5\text{ мин}$)

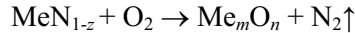
Состав нитрида	Состав газовой фазы	Изменение массы, %
TiN _{0,98}	NO (NO ₂)	-0,2
TiN _{0,61}	N ₂	+0,3
ZrN _{0,97}	NO (NO ₂)	-0,1
ZrN _{0,70}	N ₂	+0,4

Видно, что первичным газообразным продуктом окисления нитридов, близких по составу к стехиометрии, является монооксид азота. Примесь диоксида NO₂ появляется, по-видимому, в результате протекания вторичной реакции: $2\text{NO} + 1/2\text{O}_2 = \text{NO}_2\uparrow$. Процесс сопровождается, как и при окислении соответствующих карбидов, убылью массы системы. При окислении сильнодефектных нитридов Me^{IV}N выделяется только молекулярный азот, и процесс сопровождается прибылью массы.

Таким образом, если состав нитрида Me^{IV}N близок к стехиометрии, в реакцию с кислородом вступает преимущественно азот:



а если далек – то металл:



В промежуточном случае естественно ожидать появления в составе газообразных продуктов реакции как молекулярного азота, так и его окисленных форм.

Закономерности высокотемпературного окисления нитридов переходных металлов IV группы в вакууме ($P_{\text{O}_2} \sim 10^{-5}\text{ Па}$) аналогичны наблюдаемым при высокотемпературном окислении одноименных карбидов [7, 8]. Совпадают при этом и составы образующихся промежуточных оксидных фаз.

Имеется, однако, важное с практической точки зрения отличие: порог температурной совместимости нитридов Me^{IV}N с одноименными оксидами на 200–300 °C выше, чем для соответствующих карбидов. Именно этим обстоятельством объясняется их повышенная (при прочих равных условиях) стойкость к высокотемпературному окислению.

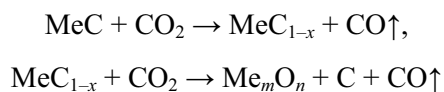
Что касается нитридов Me^VN, то они, в отличие от Me^{IV}N, легко окисляются в воздушно-вакуумных средах начиная с температуры 400 °C, а в интервале температур 1000–1700 °C разлагаются по схеме



Селективный характер окисления компонентов карбидных фаз сохраняется и в атмосфере углекислого газа [15]. Установлено, что если состав карбида близок к стехиометрии, то процесс взаимодействия характеризуется преимущест-

венным окислением его углеродного компонента (по реакции $[C] + CO_2 \rightarrow CO\uparrow$), а если далек, то металлического. В первом случае процесс сопровождается убылью массы, а во втором – прибылью.

Таким образом, начальные стадии окисления карбидов в атмосфере углекислого газа описываются следующими реакционными схемами:



Взаимодействие карбидов с водородом. Обычно считается, что карбиды переходных металлов IV, V групп химически инертны по отношению к чистому водороду [16, 17]. Между тем на практике нередко наблюдается их обезуглероживание даже в токе хорошо осушенного водорода [18, 19]. Так, по данным [18] выдержка карбида титана ($d = 1 \dots 3$ мкм) при $850^\circ C$ в течение 2 ч в токе водорода, очищенного от примесей ($O_2 \sim 3 \cdot 10^{-4} \%$, $H_2O \sim 0,04$ г/м³), приводит к потере примерно 2,5 % связанного углерода.

С другой стороны, продемонстрированный выше селективный характер проявления химической активности ТФВ в различных кислородсодержащих газовых средах предполагает возможность непосредственного взаимодействия углерода карбидной фазы с водородом. С целью проверки этого предположения была проведена серия специальных экспериментов.

Навески порошкообразных ($d = 1 \dots 3$ мкм) карбидов $TiC_{0,96}$ и $TiC_{0,80}$, $ZrC_{0,97}$ и $ZrC_{0,80}$, $VC_{0,87}$ и $VC_{0,72}$, $NbC_{0,97}$ и $NbC_{0,74}$ попарно размещались в сборном держателе образцов из шести Pt-тарелочек (дефектный карбид – на нижних трех тарелочках, одноименный комплектный карбид – на верхних трех тарелочках). Каждая из таких конструкций помещалась в печь термоанализатора и отжигалась при $800^\circ C$ течение 2 ч в токе особо чистого водорода ($V = 0,1$ л/мин). Последний перед поступлением в установку дополнительно очищался от возможных примесей путем последовательного пропускания через ловушку с жидким азотом и нагретую до $600^\circ C$ трубчатую печь, заполненную порошком иодидного циркония (геттер). Для сравнения, аналогичной обработке был подвергнут порошок гексагонального карбида вольфрама WC ($d_{ср} \sim 2$ мкм, $C_{общ} = 6,12 \%$, $C_{своб} = 0,03 \%$). После окончания каждого эксперимента проводился химический анализ карбидов на содержание металла, кислорода, общего и свободного углерода. Параллельно контролировалось изменение параметров решетки карбидных фаз.

Результаты исследования приведены в табл. 5. Из представленных данных видно, что в близких к стехиометрии карбидах после термообработки в водороде:

- свободный углерод отсутствует;
- содержание примесного кислорода практически не изменяется;

– содержание связанного углерода снижается на 0,2–0,4 % (степень обезуглероживания образцов максимальна в случае карбидов $VC_{0,87}$ и $NbC_{0,97}$);

– параметр решетки карбидов $Me^{IV}C$ не изменяется в пределах ошибки измерения, а Me^VC – существенно уменьшается.

Таблица 5

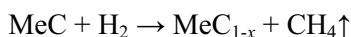
Химическая активность карбидов в токе чистого водорода

Фаза	Химический состав и параметр решетки карбида				
	Me	$C_{общ}$	$C_{своб}$	O	$a, \text{Å}$ ($\pm 0,001 \text{ Å}$)
$TiC_{0,96}$	80,0	19,8	0,1	0,15	4,326
	80,5	19,3	Отс.	0,1	4,326
$ZrC_{0,97}$	88,1	11,5	0,1	0,25	4,695
	88,5	11,1	Отс.	0,3	4,694
$VC_{0,87}$	82,8	17,1	0,1	0,1	4,165
	83,3	16,6	Отс.	0,1	4,161
$NbC_{0,97}$	88,7	11,3	0,2	0,1	4,469
	89,3	10,5	Отс.	0,1	4,466

Примечание. Верхний ряд – состав исходного карбида, %; нижний ряд – состав карбида после обработки в водороде, %.

Примечательно то обстоятельство, что соответствующие сильнодефектные карбиды, а также карбид вольфрама не претерпевают в результате аналогичной термообработки каких-либо заметных изменений – их химический состав и параметры решетки остаются постоянными.

К сожалению, в этих экспериментах не было возможности проанализировать состав отходящих газов. Тем не менее полученные результаты четко демонстрируют химическую активность близких к стехиометрии карбидов в токе чистого водорода. Соответствующий процесс может быть описан реакционной схемой



В пользу протекания именно этой реакции свидетельствует тот факт, что изучение фазовых равновесий в системе $H_2 - CH_4 - [C]$, где $[C]$ – углерод карбидной фазы, лежит в основе одного из методов определения термодинамической активности углерода в области гомогенности карбидов [20].

В заключение отметим, что химическая пассивность сильнодефектных карбидных фаз по отношению к водороду хорошо согласуется с представлением о том, что прочность связи углерода с решеткой этих фаз значительно выше, чем в комплектных карбидах [3].

Сделаем следующие выводы. Исследована взаимосвязь состава, электронного строения и закономерностей проявления химической активности ТФВ в различных газовых средах (разреженный воздух, O_2 , CO_2 , H_2). Установлено, что:

- хемосорбция кислорода на поверхности титансодержащих ТФВ является функцией плотности Ti3d-состояний на уровне Ферми;
- взаимодействие компонентов ТФВ с кислородсодержащими газовыми средами носит селективный характер, что является следствием относительной автономности соответствующих подрешеток;
- первичным газообразным продуктом окисления близких к стехиометрии карбидов является CO, а соответствующих нитридов – NO;
- близкие к стехиометрии карбиды, в отличие от своих сильнодефектных аналогов, химически активны в токе чистого водорода.

Список литературы

1. Жилиев В.А. Взаимосвязь состава, структуры и химических свойств тугоплавких фаз внедрения. Ч. 1. Закономерности реакций тугоплавких фаз внедрения с твердыми реагентами // Вестник Перм. нац. исслед. политехн. ун-та. Машиностроение, материаловедение. – 2012. – Т. 14, № 3. – С. 7–21.
2. Жилиев В.А. Взаимосвязь состава, структуры и химических свойств тугоплавких фаз внедрения. Ч. 2. Природа химической и электрохимической активности тугоплавких фаз внедрения в минеральных кислотах // Вестник Перм. нац. исслед. политехн. ун-та. Машиностроение, материаловедение. – 2012. – Т. 14, № 4. – С. 61–72.
3. Жилиев В.А. Твердорастворная природа тугоплавких фаз внедрения. Ч. I. Физическое обоснование // Материаловедение. – 2012. – № 3. – С. 3–9.
4. Рентгеноэлектронное исследование нитридов, оксидов и оксинитридов титана / М.В. Кузнецов, Ю.Ф. Журавлев, В.А. Жилиев, В.А. Губанов // Журнал неорганической химии. – 1991. – Т. 36, № 4. – С. 987–991.
5. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В. Инверсионные электроаналитические методы. – М.: Химия, 1988. – 240 с.
6. Харламов А.И. Электронная структура и химические свойства поверхности тугоплавких металлоподобных соединений переходных элементов: дис. ... д-ра хим. наук. – Киев: ИПМ АН УССР, 1986. – 415 с.
7. Аскарова Л.Х. Закономерности фазовых превращений при окислении кубических (типа NaCl) карбидов и нитридов: дис. ... канд. хим. наук. – Свердловск, 1990. – 185 с.
8. Аскарова Л.Х., Жилиев В.А. Высокотемпературное окисление карбидов титана и циркония при пониженных давлениях воздуха // Журнал неорганической химии. – 1994. – Т. 39, № 5. – С. 743–746.
9. Аскарова Л.Х., Жилиев В.А. Высокотемпературное окисление карбидов ванадия и ниобия при пониженных давлениях воздуха // Журнал неорганической химии. – 1994. – Т. 39, № 7. – С. 1105–1108.

10. Алямовский С.И., Зайнулин Ю.Г., Швейкин Г.П. Оксикарбиды и оксинитриды металлов IVa и Va подгрупп. – М.: Наука, 1981. – 144 с.
11. Войтович Р.Ф. Окисление карбидов и нитридов. – Киев: Наукова думка, 1981. – 192 с.
12. Алексеев А.Ф. Высокотемпературное окисление некоторых нитридов элементов III–IV групп: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Киев, 1982. – 22 с.
13. Гуревич Ю.Г., Семенов Ю.К., Елисеев В.И. Взаимодействие нитридов титана с кислородом и двуокисью углерода // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1969. – Т. 4. – С. 10–12.
14. Thermal oxidation under oxygen of zirconium nitride studied by XPS, DRIFT, TG-MS / H. Wiame, M.-A. Centeno, S. Picard, P. Bastians, P. Grande // J. Eur. Ceram. Soc. – 1998. – Vol. 18. – P. 1293–1299.
15. Игнатов М.Н., Жильяев В.А., Ханов А.М. Взаимодействие карбидов с компонентами сварочных материалов при сварке никеля // Сварочное производство. – 1997. – № 8. – С. 11–14.
16. Стормс Э. Тугоплавкие карбиды. – М.: Атомиздат, 1970. – 304 с.
17. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений (справочник) / под ред. Т.Я. Косолаповой. – М.: Металлургия, 1986. – 928 с.
18. Малтинская М.И., Ивенсен В.А. Взаимодействие титановольфрамового карбида и карбида титана с сухим и влажным водородом // Твердые сплавы: сб. науч. тр. ВНИИТС. – М., 1969. – С. 111–120.
19. Ивенсен В.А., Эйдук О.Н., Липкес О.Я. Взаимодействие титановой фазы твердых сплавов с компонентами газовой среды в условиях низкотемпературного спекания // Исследования в области создания и применения твердых сплавов: сб. науч. тр. ВНИИТС. – М., 1987. – С. 10–18.
20. Определение термодинамической активности углерода в области гомогенности карбида ванадия / В.И. Алексеев, Е.В. Фивейский, Л.Н. Палагин, А.С. Панов // Журнал физической химии. – 1968. – Т. 42, № 3. – С. 615–619.

Получено 15.02.2013

Жильяев Виктор Александрович – доктор технических наук, ведущий научный сотрудник, Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, e-mail: zhilyaev@ihim.uran.ru).

Zhilyaev Viktor Aleksandrovich – Doctor of Technical Sciences, Leading Scientific Worker, Institute of Solid State Chemistry Ural Branch of RAS (620990, Ekaterinburg, Pervomayskaya st., 91, e-mail: zhilyaev@ihim.uran.ru).