

УДК 542.9 : 541.412 : 546.3

МЕТОДЫ СИНТЕЗА ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ РАЗВИТИЯ

В. Н. Гурии

В обзоре освещены основные методы синтеза боридов, карбидов, силицидов, нитридов и оксидов переходных металлов IV—VI групп. Рассмотрены различия понятий «метод» и «способ» синтеза. Приведены основные показатели методов и способов синтеза — температура, время, схемы химических реакций и др., которые сведены в таблицы. Детально рассмотрены принципиально возможные общие схемы синтеза из растворов в расплавах и электролиза расплавов и растворов в расплавах. Указаны некоторые перспективы развития и использования рассмотренных методов синтеза.

Библиография — 377 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	616
II. Основные методы синтеза тугоплавких соединений	617
III. Прямой синтез из элементов	618
IV. Синтез из растворов в расплавах	620
V. Электролиз расплавов и растворов в расплавах	627
VI. Металлотермическое восстановление оксидов металлов	633
VII. Восстановление оксидов и других соединений неметаллами и их соединениями	634
VIII. Газофазный синтез	636

1. ВВЕДЕНИЕ

К тугоплавким соединениям переходных металлов относятся их двухкомпонентные соединения с бором, углеродом, азотом, кислородом и кремнием (сюда могут быть отнесены, в известной степени, также сульфиды, селениды, фосфиды и некоторые другие соединения переходных металлов).

Бурное развитие различных областей новой техники, таких, как ядерная энергетика, космическая техника, различные методы прямого преобразования энергии в электрическую и другие,— все это требует применения различных тугоплавких соединений в значительных количествах. Получение их представляет подчас большие трудности в силу различных причин: высокой стоимости или недостаточной чистоты исходных продуктов, низкой производительности, плохой воспроизводимости и опасности некоторых методов синтеза, а также низкого качества синтезируемых соединений.

В то же время новая техника требует все большей надежности изделий из тугоплавких соединений, стабильности их свойств (как отдельных, так и комплексных) при самых жестких эксплуатационных условиях. Такими свойствами могут обладать во многих случаях только монокристаллы этих соединений, получение которых становится важной технологической проблемой. Она может быть решена двумя путями: а) получением монокристаллов из готовых соединений (вытягивание по Чохральскому, зонная плавка, газотранспортный метод и др.); б) выращиванием их в процессе синтеза соединений (наращивание при

газофазном синтезе, выращивание при синтезе в растворах и др.). Оба пути применительно к боридам, карбидам, нитридам, оксидам и силицидам переходных металлов исследованы еще незначительно. Разработка первого пути ограничивается высокими температурами расплавов соединений, их высокой реакционной способностью и отсутствием инертных к ним материалов для кристаллизаторов, а также инконгруэнтным плавлением некоторых соединений. Развитие второго пути затруднено проблемами управления сложными механизмами кристаллизации тугоплавких соединений как из газовой фазы, так и из растворов в расплавах, а также отсутствием определенных сведений о структуре таких растворов. Состояние этих путей, в особенности второго, свидетельствует о необходимости его дальнейшего теоретического и экспериментального исследования, о необходимости разработки и совершенствования методов синтеза тугоплавких соединений.

Целью настоящей работы является рассмотрение методов синтеза тугоплавких соединений переходных металлов IV—VI групп и перспектив развития этих методов как вообще, так и применительно к выращиванию монокристаллов.

II. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Существующие основные методы синтеза тугоплавких соединений достаточно полно классифицированы в известных монографиях и сборниках¹⁻²⁶. На основе анализе этих классификаций можно предложить следующую, несколько отличную классификацию: 1) прямой синтез из элементов, 2) синтез из растворов в расплавах, 3) электролиз расплавов и растворов в расплавах, 4) металлотермическое восстановление оксидов металлов, 5) восстановление оксидов и других соединений неметаллами и их соединениями, 6) газофазный синтез.

Такая классификация методов синтеза основана на сочетании принципов адекватности исходных компонентов и типа (кинетического механизма*) химических реакций. Это сочетание классифицирующих принципов является наиболее логичным и полным. Так как, например, одно фазовое состояние (газообразное, жидкое, твердое) реагирующих компонентов не отразит специфичности отдельных методов (электролиз, синтез из растворов в расплавах), а каждый из вышеуказанных принципов в отдельности является недостаточным условием классификации: адекватность исходных компонентов не позволит отличить металлотермическое восстановление оксидов от восстановления их неметаллами, а одинаковый тип реакции отождествит прямой синтез из элементов и синтез из растворов в расплавах, газофазный синтез и восстановление оксидов и т. д.

Необходимо отметить также, что следует четко различать два разных по объему понятия: метод и способ синтеза, что далеко не всегда делается в научной литературе. Исходя из определения этих понятий,²⁷⁻³³ можно заключить, что хотя во всех случаях понятия «метод» и «способ» фактически приравниваются, все же за методом оставляют более широкий круг явлений и даже систему явлений^{29-31, 33}. На этом основании мы считаем понятие «метод» более общим по сравнению с понятием «способ», который является частным случаем «метода». Смешение этих понятий, часто встречающееся в литературе, приводит к путанице и неопределенности и не способствует правильной классификации, в частности, путей синтеза. В связи с этим можно предложить следующие определения рассматриваемых понятий.

* Под кинетическим механизмом следует понимать определенное количество и последовательность стадий химических реакций, приводящих к синтезу определенных химических соединений.

Метод синтеза есть осуществление химической реакции между элементами или химическими соединениями определенных классов по определенному кинетическому механизму.

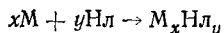
Способ синтеза есть частное воплощение метода, т. е. конкретное осуществление химической реакции с определенным кинетическим механизмом при данных конкретных условиях: данных исходных компонентах реакции, данном техническом оформлении процесса синтеза, данном качественном состоянии исходных компонентов и продуктов синтеза.

Рассмотрим приведенные выше методы синтеза тугоплавких соединений, в частности сведения об их открытии, разработке, схеме химических реакций, условиях синтеза, о применении в промышленности и для получения монокристаллов, об их достоинствах, недостатках и перспективах развития. Схемы химических реакций и условия синтеза приведены в табл. 1—6, составленных по оригинальным работам, в которых впервые разработаны рассматриваемые методы и способы синтеза. Ссылки на нескольких авторов, впервые открывших или разработавших данный способ, объясняются существенными и принципиальными видоизменениями способа, которые были осуществлены последующими исследователями. Можно отметить также, что все методы синтеза нитридов и окислов (в связи с газообразным состоянием азота и кислорода в условиях синтеза) относятся фактически к полугазофазному методу, однако в силу принятых выше условий классификации методов синтеза они размещаются не в таблице газофазного синтеза (табл. 6), а в соответствующих таблицах.

При составлении таблиц 1—6 были использованы помимо периодических и специальных изданий все существующие наиболее общие обзоры и монографии по методам синтеза и технологии тугоплавких соединений¹⁻²⁶. Однотипные работы рассматривались лишь те, которые были разработаны первыми, или те, которые наиболее характерны и показательны и посвящены синтезу большего числа тугоплавких соединений.

III. ПРЯМОЙ СИНТЕЗ ИЗ ЭЛЕМЕНТОВ

Сущность этого метода заключается в протекании реакции между переходными металлами ($M = \text{Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W}$) и неметаллами ($Nл = \text{B, C, N, O, Si}$) по схеме



которая может осуществляться при различном фазовом состоянии компонентов (газообразном — г, жидком — ж, твердом — тв). Эта реакция относится к окислительно-восстановительным реакциям; здесь как переходные металлы, так и неметаллы могут выступать в качестве окислителя и восстановителя. Электронные процессы при образовании химической связи в «молекулах» тугоплавких соединений особенно усложнены наличием у переходных металлов валентных d -электронов. Эти электроны наряду с s -электронами участвуют в образовании зон проводимости и валентных зон совместно с s - и p -электронами неметаллов при образовании конденсированной фазы тугоплавких соединений. Топография электронной плотности твердой фазы таких соединений весьма сложна; при этом, по данным некоторых работ^{34, 35}, она характеризуется большей плотностью либо у остовов атомов металлов, изолированные атомы которых имеют около 5 или 10 валентных d -электронов, либо у остовов атомов неметаллов, атомы которых имеют электронное строение (валентные электроны), близкое к sp^3 или s^2p^6 .

При прямом синтезе время (τ) и температурные пределы (T) гомогенизации тугоплавких соединений определяются, как известно, экспонен-

ТАБЛИЦА 1

Прямой синтез из элементов

Соединения	Способы синтеза	Схема реакции синтеза	ссылки на ли- тера- туру	Условия синтеза				ссылки на ли- тера- туру
				T °C	время	среда	давление	
Бориды	сплавнение	$M_{ж} + N_{л_{ж, тв}} \rightarrow MN_{л_{ж, тв}}$, — предпо- лагается	38—41	1200—2000 ~3000	0,5 час. 5—40 мин.	вакуум вакуум, воздух	— —	42—44 45
	спекание	$M_{тв} + N_{л_{тв}} \rightarrow MN_{л_{тв}}$, — предпо- лагается	46—48	1300—2050	10—30 мин.	резрежённый Ag H_2 , вакуум	—	42—44 49, 50
	горячее прессование	$M_{тр, ж} + N_{л_{тв, ж}} \rightarrow MN_{л_{тв, ж}}$, — предполагается	51—54	1350—2850	0,5 мин.	воздух	$\approx 202 \text{ кг/см}^2$	55
Карбиды	сплавнение	$M_{ж} + N_{л_{тв}} \rightarrow MN_{л_{ж, тв}}$, — пред- полагается	33—41	~3000	неск. мин.	H_2 , вакуум, свильн. газ	—	56
	спекание	та же, что и у боридов	46—48	1200—2000 1700—2000	1 час. 30 мин.	H_2 H_2	— —	47 57
	горячее прессование	$M_{тв, ж} + N_{л_{тв}} \rightarrow MN_{л_{тв}}$, — пред- полагается	51—54	$T < T_{пл}$	точно не ука- зано	воздух	$\approx 100 \text{ кг/мм}^2$	52, 53
Силлициды	сплавнение	$M_{ж} + N_{л_{ж}} \rightarrow MN_{л_{ж}}$, — предпо- лагается	38—41	~2000 и > 1600—2100	~10 мин. 3—68 мин.	Ag, He Ag	— —	58 59 60
	спекание	та же, что и у боридов	46—48	1000—1200	0,5—2 час.	Ag	—	61—66 11, 14
	горячее прессование	$M_{тв, ж} + N_{л_{ж}} \rightarrow MN_{л_{тв, ж}}$, — предполагается	51—54	1000—1600 1300—2100	1,5—8 мин. 2—10 мин.	возд., вак., H_2 возд., вак., H_2	$\approx 200 \text{ кг/см}^2$ $\approx 220—250 \text{ кг/см}^2$	61—66 11, 14
Нитриды	насыщение	$M_{тв} + N_{2г} (NH_{3г}) \rightarrow MN_{тв} + (H_{2г})$	57, 67	1100—1200	2 час.	N_2 , $N_2 + H_2$	—	57

циальной зависимостью $1/\tau = K \exp(-Q/RT)$, где Q — энергия активации процесса гомогенизации. Самые верхние температурные пределы определяются температурой разложения соединений, но практически они обуславливаются пределом инертности материалов аппаратуры для синтеза. Применение при прямом синтезе сверхвысоких давлений еще сравнительно мало изучено, но в известной степени перспективно с позиций получения новых модификаций таких соединений, обладающих более экстремальными свойствами (например ^{36, 37}).

Основные показатели существующих способов прямого синтеза боридов, карбидов, нитридов и силицидов приведены в таблице 1 ^{38–67}.

Впервые способ сплавления был применен для синтеза силицидов Берцелиусом ⁶⁸, затем Муассаном ⁴⁰, который применил его также для получения боридов ³⁹ и карбидов ³⁸. Спекание или насыщение впервые применено для синтеза нитридов ^{67, 69, 70}, а затем также для боридов ^{42–44, 46}, силицидов ^{48, 54} и карбидов ⁴⁷. Способ горячего прессования опробован впервые для получения силицидов ⁵⁴. Карбиды ^{52, 53} и бориды ⁵¹ получены позднее. Разработка вышеупомянутых способов впервые проведена в различных вариантах многими исследователями: сплавление боридов ^{42–45}, карбидов ⁵⁶, силицидов ⁵⁸, спекание боридов ⁴⁹, карбидов ^{47, 57}, силицидов ^{59, 60} и насыщение нитридов ^{57, 71–77}, а также горячее прессование боридов ⁵⁵, карбидов ^{52, 53} и силицидов ^{11, 14, 62–66} совершенствовались вплоть до последнего десятилетия. Окислы, производство которых ведется из руд ^{78–86} и различных соединений ^{87–92}, данным методом синтезируются лишь в особых условиях (плазма ⁹³, электроразряд ⁹⁴) или для получения специальных осадков (пленки ⁹⁵).

Применение метода в промышленности: 1) сплавление — для карбида вольфрама ^{56, 96}, перспективно при дуговом сплавлении для получения всех классов соединений ⁹⁷; 2) спекание (насыщение) — для боридов ¹³, карбидов ¹⁶, силицидов ¹¹ и нитридов ^{20, 98}; 3) горячее прессование — главным образом, для высших боридов, ^{13, 55}, карбидов ¹⁴ и силицидов ¹⁴.

Метод для выращивания монокристаллов применял Кисслинг при спекании борида хрома (20 суток) ^{42–44}.

Достоинства метода: 1) возможность получения больших количеств тугоплавких соединений; 2) получение способом горячего прессования готовых изделий из боридов, карбидов и силицидов, в том числе плавленных со 100%-ной плотностью ⁹⁹; 3) простота аппаратуры для синтеза; 4) сравнительно короткие времена синтеза; 5) возможность получения волокон карбидов ¹⁰⁰.

Недостатки метода: трудность получения точного состава боридов, силицидов (в особенности, низших), предельного состава карбидов и нитридов.

Перспективы развития и использования метода: 1) подготовка исходных компонентов перед синтезом: протравливание зерен порошков переходных металлов, бора и кремния для удаления окислов и активации поверхности с последующей вакуумной сушкой; сильное измельчение и перемешивание исходных стехиометрических смесей, а также дегазация их перед синтезом в глубоком вакууме; подбор индивидуальных режимов нагревания насыпных и прессованных заготовок; 2) при вакуумном синтезе создание разреженной инертной атмосферы в реакционном аппарате для предотвращения диссоциации тугоплавких соединений ^{101–103}; 3) использование плазменных ^{104, 105} и других ^{106, 107} процессов для синтеза данным методом.

IV. СИНТЕЗ ИЗ РАСТВОРОВ В РАСПЛАХ

Сущность данного метода заключается во взаимодействии атомов переходных металлов и неметаллов или молекул их соединений, находящихся в растворенном состоянии в солевых или металлических расплавах. При этом могут встретиться три различных случая, когда растворяющиеся компоненты (элементы или их соединения): 1) не образуют соединений с растворителями как солевыми, так и металлическими; 2) оба или хотя бы один из них образуют соединения с металлическими растворителями; 3) оба или хотя бы один из них образуют соединения с солевыми растворителями.

Эти процессы могут быть выражены следующими схемами, в которых первые две стадии относятся к растворению компонентов реакции, а третья (выделена) — к их взаимодействию.

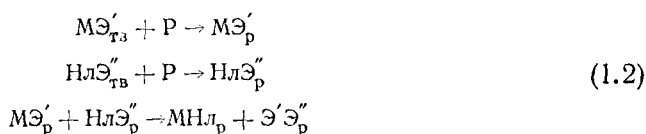
В первом случае —

а) растворяются оба компонента:

для элементов (отчасти способ Мак-Кенна, синтез карбидов — см. табл. 2):



для соединений (отчасти синтез боридов по Груберу — см. табл. 2):



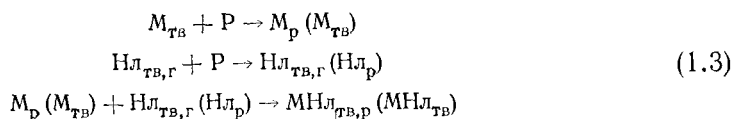
где Р — растворитель, солевой или металлический, находящийся в расплавленном, жидком состоянии (символом ж не отмечается); р — растворенный; Э' и Э'' — элементы, с которыми соединяются соответственно переходные металлы и неметаллы.

Переходные металлы и неметаллы и их соединения могут взаимодействовать с растворителями — расплавами или растворяться в них, находясь в любом агрегатном состоянии. Однако газообразное и жидкое состояния у металлов ($M_{\text{ж}, \text{Г}}$), их соединений ($\text{МЭ}'_{\text{ж}, \text{Г}}$) и соединений неметаллов ($\text{НлЭ}''_{\text{ж}, \text{Г}}$), а также жидкое состояние у неметаллов ($\text{Нл}_{\text{ж}}$) в данном методе синтеза из растворов в расплавах практически нереальны, хотя принципиально и возможны.

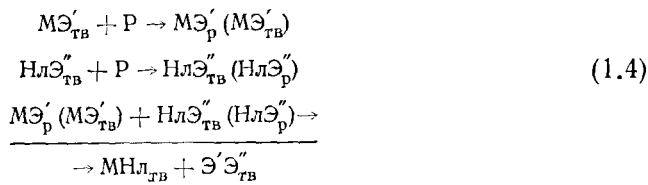
Агрегатное состояние образующихся из растворов в расплавах тугоплавких соединений будет определяться состоянием исходных компонентов и их отношением к растворителю: продукты синтеза растворяются при растворении или взаимодействии с растворителем обоих исходных компонентов (в том числе, если один из них находится в газовой фазе); если же хотя бы один исходный компонент нерастворим, то и продукты синтеза также находятся в растворителе в твердой фазе¹⁰⁵.

б) растворяется один из компонентов:

для элементов (цинковый способ, синтез силицидов — см. табл. 2)



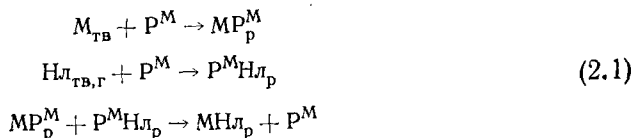
для соединений (медносилицидный способ, синтез силицидов, а) — см. табл. 2):



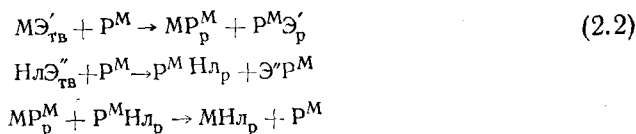
Во втором случае —

а) взаимодействуют оба компонента:

для элементов (цинковый способ, синтез боридов и нитридов, — см. табл. 2):

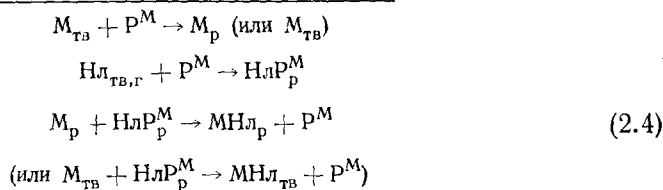
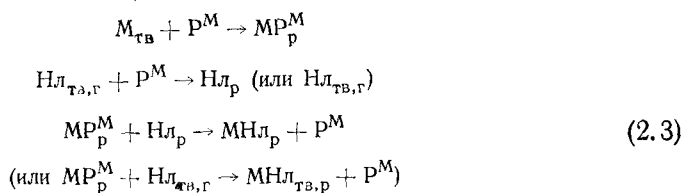


для соединений *

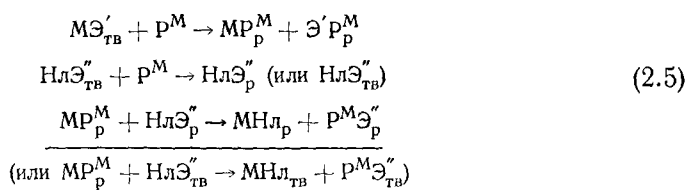


где P^M — растворитель металлический:

б) взаимодействует один компонент при простом растворении или даже отсутствии такового у другого компонента: для элементов (цинковый способ, синтез силицидов и карбидов или медносилицидный способ, синтез силицидов, б) — см. табл. 2):

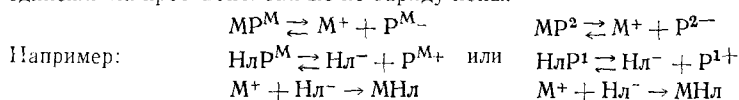


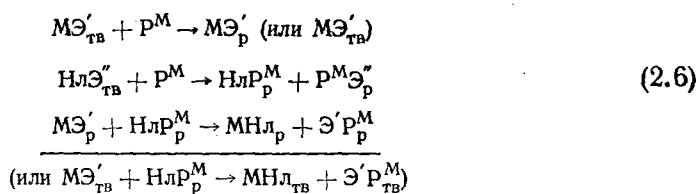
для соединений:



* Следует подчеркнуть, что для синтеза во втором и третьем случаях необходима большая стабильность (которая может быть оценена с помощью энтальпии, энергии химической связи и других величин) получаемых тугоплавких соединений по сравнению со стабильностью продуктов взаимодействия переходных металлов и неметаллов с растворителем.

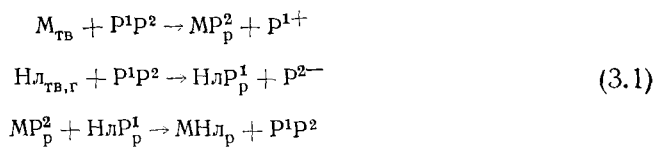
Переходные металлы и неметаллы, взаимодействуя с растворителем, являются в различной степени донорами и акцепторами электронов, что обуславливает возможность их взаимодействия в расплаве после диссоциации молекул образованных ими соединений на противоположные по заряду ионы.



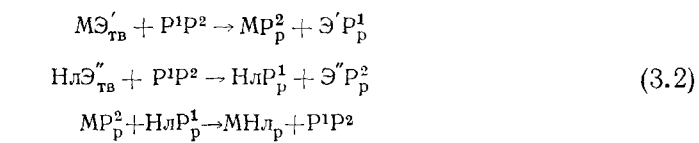


В третьем случае —
а) взаимодействуют оба компонента:

для элементов ¹³⁴:



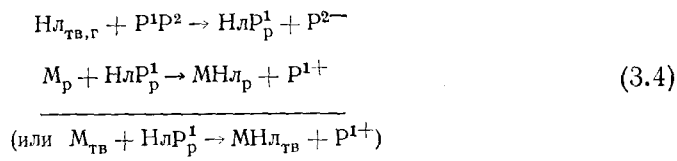
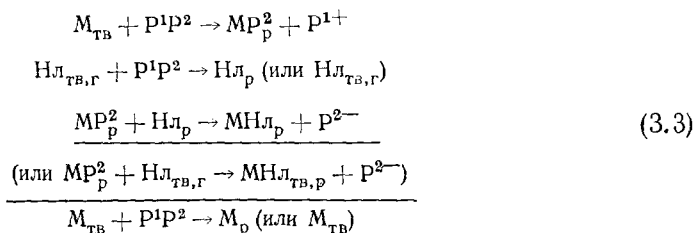
для соединений ¹¹⁷:



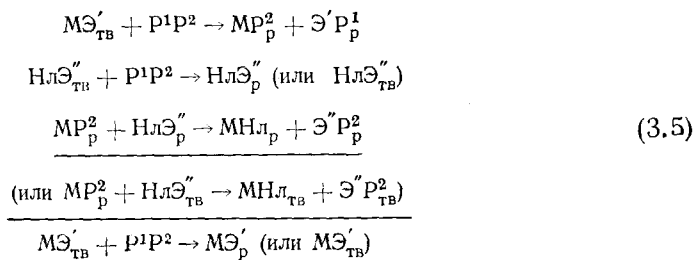
где P^1P^2 — растворитель солевой, у которого P^{1+} катион, P^{2-} анион.

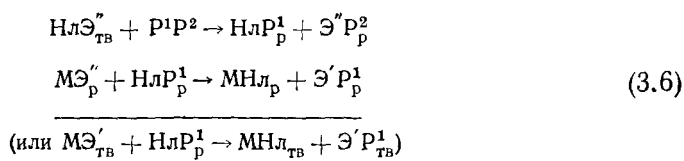
б) взаимодействует один компонент (аналогично варианту б) во втором случае):

для элементов:



для соединений:





Рассмотренные выше возможные варианты синтеза тугоплавких соединений из растворов в расплавах являются лишь самыми простыми и относятся к трехкомпонентным системам. Синтез в многокомпонентных системах значительно усложнится параллельными и обменными процессами. Реальные механизмы синтеза намного сложнее представленных здесь схем из-за наличия обратимости стадий растворения и взаимодействия для многих тугоплавких соединений, процессов диссоциации и сольватации растворенных компонентов и продуктов синтеза, а также из-за конкретных условий синтеза: состава и природы компонентов систем, технических условий оформления и режимов синтеза.

Образование гомогенных продуктов синтеза и полный выход реакции (при условии отделения ее продуктов от растворителя без разложения) обусловлены отношением растворителя к исходным компонентам: его большее сродство к одному из них требует избытка этого компонента в расплаве¹⁰⁹. Оценка сродства растворителя к исходным компонентам может быть проведена с помощью термодинамических расчетов: вычислением и сравнением химических потенциалов компонентов в растворителе и в образующемся тугоплавком соединении¹⁰⁹. Кроме того, при синтезе тугоплавких соединений ряда переходных металлов или неметаллов из элементов можно экспериментально установить (серией опытов на гомогенность продукта синтеза) необходимый избыток одного металла

или неметалла в расплаве, а затем, составив пропорции $\frac{\Delta m}{u_1} = \frac{\Delta m_x}{u_2}$, рассчитывать требующийся избыток для других металлов или неметаллов [Δm — найденный экспериментально избыток одного компонента в расплаве по сравнению с другим; u_1 — общая энергия валентной полосы этого элемента¹¹⁰ — величина, пропорциональная сумме потенциалов последовательной ионизации атома (такая сумма также может быть использована для этих целей, но с меньшей точностью); Δm_x — искомый избыток другого металла или неметалла и u_2 — его общая энергия валентной полосы)]. Основанием для такого расчета является зависимость всех свойств (в том числе и отношение к растворителю) атомов растворенных компонентов от энергетических характеристик их валентных электронов. Пригодность такого расчета подтверждается на практике при синтезе боридов и силицидов переходных металлов из раствора в расплаве цинка. Избыток переходных металлов, необходимый для гомогенного синтеза¹⁰⁹ и рассчитанный по вышеприведенному соотношению, оказывается пригодным для получения гомогенных боридов и силицидов (как поликристаллических порошков, так и их монокристаллов). При отделении тугоплавких соединений от цинка он легко удаляется кислотами HCl или HNO₃ в связи с хорошей растворимостью в них интерметаллических соединений, которые он образует с цинком (т. н. цинкидов)¹¹¹.

Основные показатели существующих способов синтеза боридов, карбидов, нитридов и силицидов по данному методу приведены в табл. 2^{109, 111–117}.

Впервые попытки выделения карбидов из стали относятся к 1887 году¹¹⁸. Впоследствии Вильямс¹¹⁹, Муассан¹²⁰ и другие^{111, 121} усовершен-

ТАБЛИЦА 2

Синтез из растворов в расплавах

Соединения	Способы синтеза	Схема реакции синтеза	Ссылки на литературу	Условия синтеза					Ссылки на литературу
				T, °C	время	защитная среда	скорость охлаждения	растворитель	
Бориды	в расплаве Fe	$B_p (BFe_p) + Ti_p (TiFe_p) \rightarrow TiB_p + (Fe_{ж})$, — предполагается	112	1400—2000	не указано	не указана	1—100°/мин.	минеральные кислоты	112
	в расплаве Na (K)	$B_p (B\mathcal{E}_p) + M_p (M\mathcal{E}_p) \rightarrow MB_p + \mathcal{E}_p (Na\mathcal{E}_p)$, — предполагается	113	650—1100	2—10 час.	воздух	—	H ₂ O	113
	цинковый способ	$B_{тв, p} + MZn_p \rightarrow MB_{тв, p} + Zn_{ж}$	111	907 и >	1—4 час.	Ag, вакуум	100—1000°/мин.	HCl (1:1), HNO ₃ (1:10)	111
Карбиды	способ Мак-Кенна	в расплаве Al (Ni) предполагается: $C_p (AlC, NiC)_p + M_p (AlM, NiM)_p \rightarrow MC_p + Al (Ni)_{ж}$	115	~2000	не указано	не указана	не указана	HCl, HNO ₃ , 3HCl+HNO ₃	115
	цинковый способ	$C_{тв} + MZn_p \rightarrow MC_{тв} + Zn_{ж}$	111	907 и >	1—4 час.	Ag, вакуум	100—1000°/мин.	HCl (1:1), HNO ₃ (1:10), NaOH (10%)	111
Силициды	способ Лебо	в расплаве Cu предполагается: а) $Cu_{ж} + Si_p + MO_{тв} \rightarrow MSi_p + CuO_{тв} + SiO_{2тв}$ б) $Si_p (CuSi_p) + M_{тв, p} (MCu_p) \rightarrow MSi_{p, тв} + (Cu_{ж})$	109, 116	~1300	2 час.	H ₂	7,5°/мин.	HNO ₃ (10%, подогретая)	109
	цинковый способ	$Si_p + MZn_p \rightarrow MSi_p + Zn_{ж}$	111, 114	907 и >	1—4 час.	Ag, вакуум	100—1000°/мин.	HCl (1:1), HNO ₃ (1:10)	111—114
Нитриды	в расплаве хлоридов	$MO(MCl_n) + Ca_3N_2 + CaCl_2 \rightarrow MN + CaO + CaCl_2$	117	450—1200	1 час	Ag	не указана	H ₂ O	117
	цинковый способ	$N_{г, p} + MZn_p \rightarrow MN_p + Zn_{ж}$	111	907 и >	1—4 час.	N ₂ , Ag	100—1000°/мин.	HCl (1:1), HNO ₃ (1:10)	111

ствовавали изготовление карбидов. Силициды по этому методу* получил еще Лебо¹¹⁶. Значительно позднее были разработаны другие способы их синтеза¹²². Бориды^{111–113} и нитриды^{111, 117, 123} были приготовлены в самое последнее время. Разработка вышеупомянутых способов синтеза боридов^{112, 113}, карбидов¹¹⁵, силицидов^{109, 114} и нитридов¹¹⁷ еще не имеет промышленных масштабов. Синтез окислов данным методом не производится из-за нерентабельности, однако принципиально возможен и практически может применяться для выращивания монокристаллов^{123–125}.

Применение метода в промышленности: 1) способы Лебо, Мак-Кенна и др. не применимы из-за малого выхода и высокой стоимости для боридов и силицидов, возможно и реализуется применение в небольших масштабах для получения сложных и чистых карбидов^{8, 126} и нитридов¹¹⁷; 2) цинковый способ не применим: малый выход, стоимость, при синтезе нитридов — сложность управления процессом.

Применение метода для выращивания монокристаллов возможно и перспективно для выращивания монокристаллов боридов^{108, 111, 112–127}, карбидов¹²⁸, силицидов^{56, 108, 109, 127, 129} и нитридов^{108, 127, 130}.

Достоинства метода: 1) сравнительная простота процессов синтеза; 2) возможность получения чистых, легированных и сложных (смешанных) соединений; 3) возможность регенерации в отдельных случаях легко возгорающихся металлов-растворителей^{111, 127}.

Недостатки метода: 1) малый выход и высокая стоимость производства, связанная с расходом растворителей-солей и металлов; 2) возможность загрязнения продуктов синтеза растворителем; 3) необходимость интенсивного перемешивания растворов в расплавах для синтеза гомогенных соединений.

Перспективы развития и использования метода: 1) применение вибрационного перемешивания растворов в расплавах для интенсификации процессов синтеза; 2) подбор растворителей с низкой $T_{кип}$ с целью использования процесса кипения для перемешивания раствора в расплаве; 3) исследование структуры растворов в расплавах с целью изучения кинетики синтеза и механизма роста монокристаллов¹³¹ тугоплавких соединений; 4) применение для выращивания монокристаллов и получения новых модификаций тугоплавких соединений при обработке систем с их растворами в расплавах сверхвысоким давлением (по аналогии с синтезом алмаза); 5) применение для нанесения покрытий из тугоплавких соединений на стали, различные металлы и сплавы^{132, 133}.

Получение тугоплавких соединений данным методом еще не получило широкого распространения. Работы по синтезу в металлических расплавах [см. варианты (1.1), (1.2), (2.1) и (2.2)] относятся, главным образом, к полупроводниковым и интерметаллическим системам^{134, 135}. Интересно здесь использование амальгамной металлургии, позволившее получить, в частности, при 400–600° силициды¹³⁶ и нитриды¹²³ редкоземельных металлов, хотя растворимость в ртути переходных металлов незначительна и взаимодействие с ней таких неметаллов, как бор и кремний практически отсутствует^{135, 137}. Кроме того, представляет также значительный теоретический и практический интерес поиск новых и исследование уже известных низкотемпературных, с малой вязкостью, способностью к простой регенерации, сравнительно дешевых полиметаллических растворителей (типа сплавов Ньютона, Розе, Вуда, Гутри¹³⁸) для переходных металлов и неметаллов. Солевые растворители для целей синтеза [см. варианты (1.1), (1.2), (3.1), (3.2) и др.] используются реже¹³⁹ и, главным образом, для выращивания монокристаллов окислов и различных солей путем перекристаллизации уже готовых соединений^{123–125, 140}, а также для нанесения покрытий¹⁴⁴. В то же время синтез в солевых растворителях из исходных элементов или соединений может представлять при соответствующем подборе и исследовании систем^{143, 144} значительный интерес в силу наличия растворимости металлов в расплавах собственных и других солей¹⁴².

* Разновидность способов в данном методе определяется, помимо технических условий выращивания, природой растворителя и его отношением к растворенным веществам.

Большое значение для целей синтеза имеют исследования структуры растворов в расплавах (как в солевых, так и в металлических), сведения о которой делают более детальной и ясной картину происходящих в таких растворах процессов и помогают управлять ими^{134, 145}.

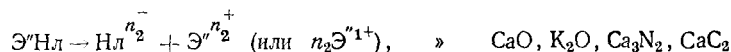
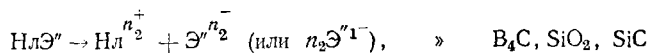
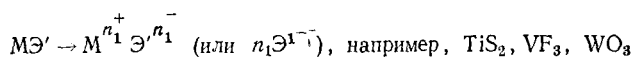
V. ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСПЛАВОВ И РАСТВОРОВ В РАСПЛАВАХ

Сущность метода заключается в образовании тугоплавких соединений в результате первичной или вторичной электродных реакций как на катоде (К), так и на аноде (А). При электролизе расплавов (имеются в виду лишь исходные однокомпонентные системы; всякое наличие другого компонента в системе представляет собой уже наличие раствора одного в другом, т. е. раствора в расплаве) реакция образования тугоплавкого соединения всегда является первичным * электродным процессом, а при электролизе растворов в расплавах она может быть как первичным, так и вторичным процессом.

1. Электролиз расплавов

Этот вид электролиза заключается в пропускании электрического тока через солевые расплавы (или в данном случае — расплавы тугоплавких соединений), являющиеся сильными электролитами. Практически при синтезе тугоплавких соединений он встречается еще редко¹⁴⁶. Образование тугоплавких соединений может протекать как на К, так и на А, в том числе и одновременно, в одном электролизере, например при электролизе SiO_2 (силициды и окислы на поверхности электродов из переходных металлов). Нижние пределы температуры синтеза здесь обуславливаются $T_{\text{пл}}$ соединений, подвергаемых электролизу, но практически температура электролиза зависит от многих факторов: возможности протекания реакции синтеза на электродах, от интенсивности испарения или разложения электролита, устойчивости электролизера к расплаву и др. Данным видом электролиза могут быть получены все рассматриваемые классы тугоплавких соединений. При этом одним из компонентов реакции синтеза должен быть электрод (металл или неметалл, в том числе возможны газовые электроды-катоды для азота и кислорода; кроме того неметалл не может быть А, так как металл, который должен на нем разряжаться, в расплаве своего двойного соединения не может иметь отрицательного заряда, но это — предположительно).

Типы диссоциации солей в расплавах:

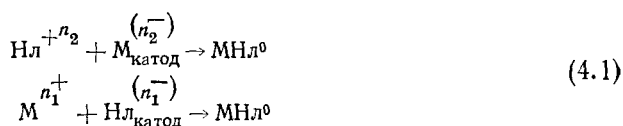


* Первичность здесь справедлива, если принять, что разряжающиеся ионы сразу становятся в узлы решетки тугоплавкого соединения, а не взаимодействуют с поверхностью электрода, превратившись в нейтральные атомы, и не мигрируют по поверхности, а также не диффундируют вглубь электрода.

Реакция на электродах:

(синтез боридов, карбидов, силицидов, нитридов, окислов)

На катоде



На аноде



где n_1 и n_2 — валентности металлов и неметаллов; Э' и Э'' — элементы, с которыми они образуют соединения; нулем отмечено электронейтральное состояние молекул соединений (атомов). Заряд атома электрода (в скобках), на котором разряжается ион другого компонента всегда будет равен заряду иона: $\mp n_2 = (\pm n_2)$, $\pm n_1 = (\mp n_1)$.

Синтезированные таким образом тугоплавкие соединения могут находиться на электродах в виде покрытий, осадков или осыпаться на дно электролизера в виде шлама.

2. Электролиз растворов в расплавах

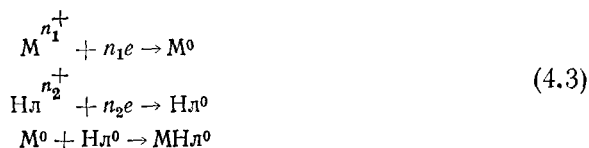
Данный вид электролиза заключается в пропускании тока через расплав сильного электролита, в котором растворены реагирующие компоненты. Последние могут находиться в расплаве как в электронейтральном атомарном или молекулярном состоянии, так и в виде ионов, но при этом, если один компонент находится в электронейтральном состоянии, то другой обязательно должен быть ионизирован. Практически при синтезе тугоплавких соединений встречается лишь электролиз растворов в солевых расплавах (см. табл. 3), в то время как металлические электролиты еще не получили распространения.

Реакции образования соединений при разряде иона одного компонента на электроде, являющемся другим компонентом, следует считать первичными электродными процессами, во всех остальных случаях реакции синтеза тугоплавких соединений являются вторичными электродными процессами. Рассмотрим возможные реакции синтеза на электродах, принимая, что в реакциях могут участвовать как ионы, так и комплексы (сложные ионы) отдельных компонентов.

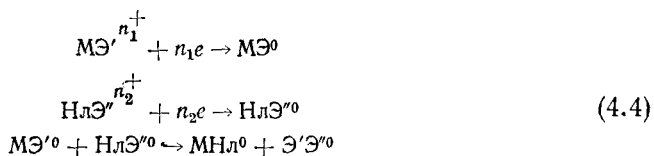
1. Реакции на катоде

(синтез боридов, карбидов, силицидов, нитридов)

для ионов (синтез боридов по Меерсону и Смирнову и силицидов по Андриэ и Додеро, — см. табл. 3):



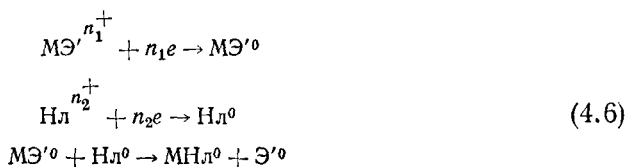
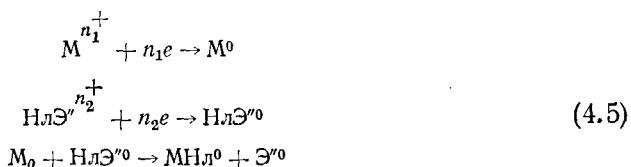
для комплексов:



Следует отметить, что варианты (4.3), а также (4.7) и (4.11) практически не реализуются при синтезе нитридов (они возможны лишь при растворении и диссоциации в расплавах аммиака, а также растворении азота). Нитриды могут быть получены на катоде при растворении в расплавах — растворителях галогенидов, нитратов, карбонатов аммония и др. солей и последующей их диссоциации с образованием иона аммония [вариант (4.4)] или при простом их растворении [варианты (4.7) и (4.11)].

Образующиеся на катоде тугоплавкие соединения находятся в твердой фазе. При синтезе возможны варианты, в которых:

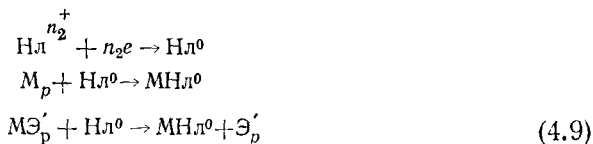
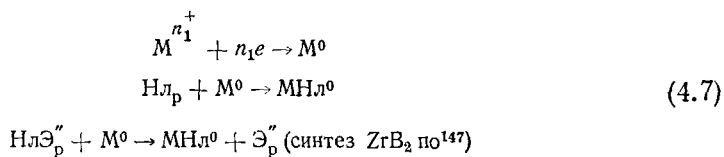
а) один из компонентов является ионом, а другой входит в состав комплекса:



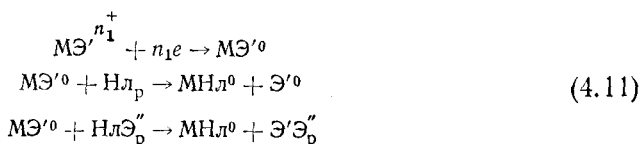
б) один из компонентов является ионом (или входит в комплекс), а другой неионизирован (недиссоциирован), т. е. находится в расплаве либо в растворенном состоянии, либо в твердом (газообразном — для азота) — в виде катода и заряжен отрицательно:

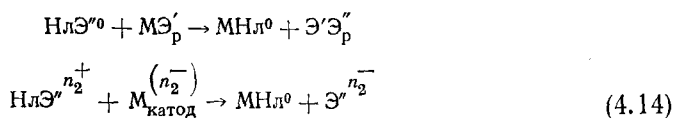
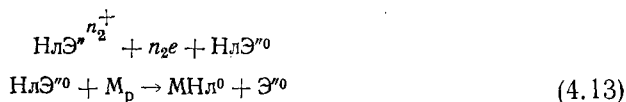
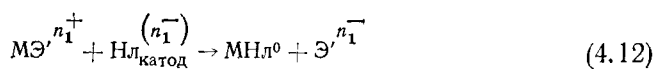
(синтез карбидов по Вейсу и Андрие, см. табл. 3)

для ионов:

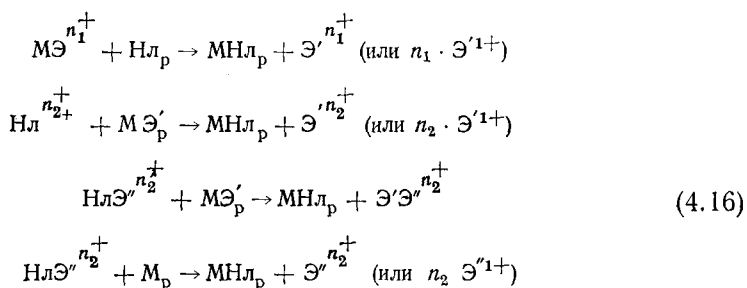
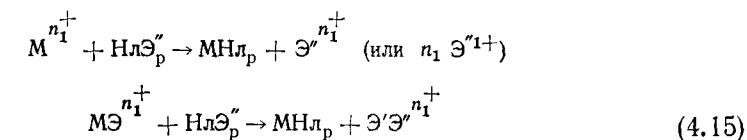


для комплексов^{148, 149}:





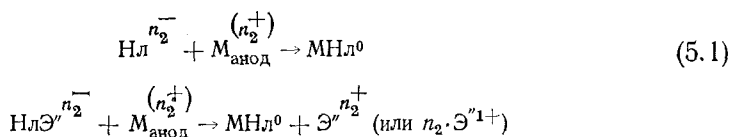
Варианты (4.11) и (4.13) возможны также как параллельные реакции в прикатодном пространстве. Кроме того, в объеме электролита возможны и такие параллельные процессы, как взаимодействие между ионами (комплексами) и растворенными атомами (соединениями) с образованием тугоплавких соединений:



2. Реакции на аноде (синтез нитридов и окислов)

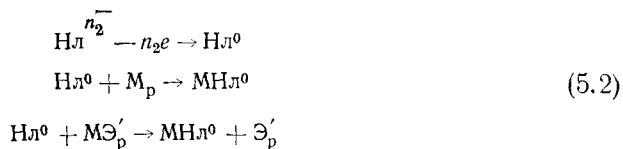
Здесь возможны следующие варианты синтеза:

а) анодом является переходный металл, на котором могут разряжаться как ионы, так и комплексы неметалла¹⁵⁰:

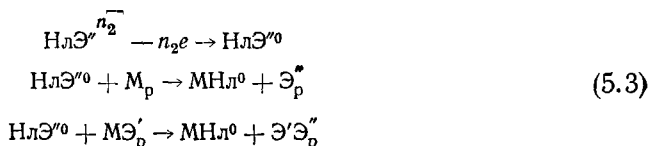


б) синтез может происходить после разрядки иона (комплекса) неметалла с растворенными в расплаве атомами (соединениями) металла в прианодном пространстве:

для ионов.



для комплексов:



в) возможны параллельные реакции в объеме электролита между ионизированными и растворенными компонентами [здесь следуют варианты, аналогичные вариантам (4.15) и (4.16), только в последнем варианте знаки ионов должны быть заменены на противоположные].

В рассмотренных вариантах синтеза тугоплавких соединений на электродах не показаны побочные процессы, а также процессы, идущие на электроде, противоположном тому, на котором протекает синтез. Кроме того, в схемах не отражены чисто химические процессы окисления-восстановления (кроме реакций образования тугоплавких соединений), протекающие у электродов. Рассмотрение всех этих процессов значительно усложнило бы приведенные выше и без того многочисленные схемы. Конкретные же примеры некоторых таких процессов (как основных, так и побочных) приведены в табл. 3^{10, 151-157}.

Впервые этот метод применил Андрие^{151, 152} для синтеза боридов, затем он и другие исследователи применили его для получения карбидов^{151, 152, 154} и силицидов¹⁵⁸. Вслед за этим была проведена разработка метода для синтеза боридов^{153, 154, 156}, карбидов^{154, 156} и силицидов^{157, 159}. Нитриды данным методом еще не получены, но синтез их принципиально возможен как на К, так и на А. Что касается окислов, то известны работы по пассивации поверхности титана и ниобия в расплавах карбонатов и нитратов щелочных металлов^{150, 160} [соответственно варианту (5.1), второй случай]. Такая пассивация приводит к получению окисных и нитридных осадков, обладающих специфическими свойствами.

Необходимо отметить, что синтез данным методом нитридов и окислов тугоплавких соединений нерационален и может иметь значение лишь как метод нанесения окисных и нитридных слоев и покрытий^{161, 167}. Для боридов, карбидов и силицидов этот метод синтеза, по мнению некоторых исследователей^{10, 153}, может представлять самостоятельный интерес (сохраняя значение метода нанесения покрытий^{133, 162, 163}), в особенности при непрерывном процессе электролиза.

Применения метода в промышленности не было из-за малого выхода, сложности процессов электролиза и отделения продуктов реакции от электролита; применение перспективно, в частности для боридов¹⁰ и силицидов¹⁴⁸.

Для выращивания монокристаллов не применялся, возможно получение крупнокристаллических осадков¹⁴⁸.

Достоинства метода: 1) простота установки синтеза и доступность исходных веществ; 2) низкие температуры синтеза; 3) возможность применения для получения покрытий из тугоплавких соединений^{133, 162-164} и пленок¹⁵⁰.

Недостатки метода: 1) низкая чистота продуктов синтеза и трудоемкость очистки катодных осадков; 2) трудность получения соединений строго определенного состава как высших, так и низших (по неметаллу); 3) малая экономичность.

Перспективы развития и использования метода: 1) разработка непрерывных процессов электролиза; 2) подбор легкоплавких, дешевых и технически чистых электролитов и исходных компонентов синтеза; 3) исследование структуры электролита и процессов электролиза.

Дальнейшее развитие этого метода синтеза в значительной степени зависит от исследований структуры расплавов и растворов в расплавах, а также от исследований механизма процессов, протекающих при синтезе на электродах и в электролите. Такие исследования в последнее время получают все более широкое распространение^{143, 144, 155}.

ТАБЛИЦА 3

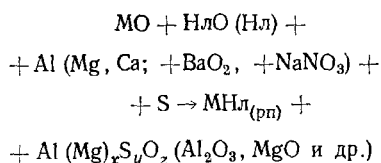
Электролиз сплавов и растворов в расплавах

Соединения	Состав электролизной ванны	Ссылки на литературу	Схема реакции синтеза	Ссылки на литературу	Условия синтеза					Ссылки на литературу
					$T, ^\circ\text{C}$	время	защитная среда	режимы электролиза	растворитель электролита	
Бориды	$1/n(1-40)\text{MO} + 2(1-3)\text{B}_2\text{O}_3 +$ $+ \text{CaO}(\text{MgO}, (\text{Li}, \text{Na})_2\text{O}) +$ $+ \text{CaF}_2(\text{MgF}_2, (\text{Li}, \text{Na}, \text{F})$ $\text{MO} + 2\text{B}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{CaF}_2$	151, 152 153	на катоде: $\text{Ca}^{2+}(\text{Mg}, \text{Na}, \text{Li}) + 2e(\text{MO}, \text{B}_2\text{O}_3) \rightarrow$ $\rightarrow \text{Ca}(\text{CaO} + \text{M}, \text{CaO} + \text{B})$ $\text{M} + \text{B} \rightarrow \text{MB}$	151, 152 153	960—1000	1—2 час.	воздух	4—10в, 20—25а	HCl(разбавл.), H ₂ O	10, 151, 152
			на катоде: $\text{M}^{n+} + ne \rightarrow \text{M}$ $\text{B}^{3+} + 3e \rightarrow \text{B}; \text{M} + \text{B} \rightarrow \text{MB}$		900—1200	25 мин. и >	воздух	~6в, ~2а	H ₂ O	153
Карбиды	$\text{Na}(\text{K})_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Na}(\text{K})_2\text{CO}_3 +$ $+ 1/n\text{MO} + \text{Li}(\text{Na}, (\text{Mg}, \text{Ca})_{1/2})\text{F}$ при большом отношении MO:CO ₂ осаждаются высшие карбиды	154	в расплаве: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons 2\text{Na}^+(\text{Na}_2\text{O}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{CO}_2)$ $\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{O}_2^-$	154, 155	760—800	20—30 мин.	воздух	1,5—4в, 20а	H ₂ O, HCl (разбавл., теплая)	154, 156
			на катоде: $\text{M}^{n+} + ne \rightarrow \text{M}$ $\text{CO}_2 + 2e \rightarrow \text{C} + 2\text{O}_2^-; \text{M} + \text{C} \rightarrow \text{MC}$ возможны на электродах: $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}; \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{C} \rightarrow$ $\rightarrow 2\text{Na}^+ + 3\text{CO}$ возможны на катоде: 1) $\text{M} + \text{CO} \rightarrow \text{MC} + \text{O}$ 2) $\text{M} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MC} + \text{M}_x\text{O}_y$		760—800	20—30 мин.	воздух	1,5—4в, 20а	H ₂ O, HCl (разбавл., теплая)	154, 156
Силициды	$2\text{K}(\text{Na}) \cdot \text{SiF}_4 + \text{MF}_n(1/n\text{MO} \text{ или}$ $\text{K}(\text{Na})_2\text{MO}_4)$	151, 152 157	на катоде: $\text{M}^{n+} + ne \rightarrow \text{M}(\text{Na}^+ + e \rightarrow \text{Na})$ $\text{Si}^{4+} + 4e \rightarrow \text{Si}; \text{M} + \text{Si} \rightarrow \text{MSi}$	157	900—1200	~15 мин.	воздух	~6в, ~20а	H ₂ O, Na(K)OH(5%)	151, 152, 157
			у катода: 1) $\text{Si} + \text{MO} \rightarrow \text{MSi} + \text{SiO}_2$ 2) $\text{M} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{MSi} + \text{MO}$ возможны у катода и в объеме: 1) $\text{M}^{n+} + \text{SiF}_4 \rightarrow \text{MSi} + 4\text{F}^-$ 2) $\text{Si}^{4+} + \text{MF}_n \rightarrow \text{MSi} + n\text{F}^-$		900—1200	~15 мин.	воздух	~6в, ~20а	H ₂ O, Na(K)OH(5%)	151, 152, 157

VI. МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКИСЛОВ МЕТАЛЛОВ

ТАБЛИЦА 4

Этот метод синтеза заключается в восстановлении окислов металлов и неметаллов (или окислов металлов в присутствии неметаллов) алюминием (магнием и другими металлами в присутствии кислородвыделяющих соединений) с образованием тугоплавких соединений:



где (рп) — расплавленный.

Продуктами реакции являются также многокомпонентные соединения — шлаки (для их легкоплавкости в исходную смесь иногда добавляют серу и др.), а также окислы металлов-восстановителей (Al, Mg и др.). Синтез по данному методу является совокупностью типичных окислительно-восстановительных реакций, в которых исходные вещества всегда участвуют в твердой фазе, а продукты синтеза часто расплавляются под воздействием высоких температур (3000° и выше, в частности при алюмотермии). Из всех методов синтеза этот метод самый экспрессивный и простой, однако низкое качество и неоднородность состава продуктов синтеза, а также трудность их отделения от шлаков не позволяют ему найти достаточно широкое практическое применение при получении тугоплавких соединений. К тому же не все их классы могут быть получены этим методом. Карбиды получены лишь недавно^{165, 166}, а нитриды и окислы принципиально не могут быть получены по данному методу: азот в условиях синтеза может находиться лишь в газовой фазе и поэтому синтез нитридов может идти лишь на поверхности восста-

Металлотермическое восстановление окислов металлов

Соединения	Схема реакции синтеза	Ссылки на литературу	Условия синтеза			Ссылки на литературу
			Т, °С	время	среда	растворитель продуктов реакции
Бориды	$\text{МО} + \text{B}_2\text{O}_3(\text{В}) + \text{Al(Mg)} + \text{BaO}_2 + \text{S} \rightarrow \text{МВ} +$ + шлаки [Al(Mg) _x S _y O _z -сульфиды, окислы, многокомпонентные соединения] $\text{M}_x\text{O}_m + n\text{B}_2\text{O}_3 + (m+3n)\text{Mg} \rightarrow \text{МВ}_2 +$ + (m+3n)MgO	163—171	2000—3000	~2—3 мин.	воздух	HCl, HNO ₃ , 3HCl+HNO ₃
		172, 173	1150—1200	не указано	Ar	H ₃ PO ₄ (1:10), HCl(1:1)
Силициды	$\text{МО} + \text{SiO}_2(\text{Si}) + \text{Al(Mg)} + \text{NaNO}_3 + \text{S} \rightarrow \text{MSi} +$ + шлаки [Al(Mg) _x S _y O _z -сульфиды, окислы, многокомпонентные соединения] руда (вольфрамит, шеелит: $\text{CaWO}_4, \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{WO}_3)_2 + \text{Al} + \text{CaC}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow$ $\rightarrow \text{WC} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{шлаки}$	168, 169, 174—176	2000—3000	~2—3 мин.	воздух	HCl, K(Na)OH(5—10%), HNO ₃ (20%)
		166	2455—3040—700	не указано	воздух	не указан или отсутствует

новленного металла (как правило расплавленного) в атмосфере чистого азота; в присутствии кислорода металл-восстановитель будет сгорать в его атмосфере, практически не взаимодействуя с окислами металлов.

Основные показатели процессов металлотермического синтеза боридов, карбидов и силицидов представлены в табл. 4^{166, 168-178}. Впервые этот метод был применен для синтеза боридов и силицидов в 1905 г.^{168, 169}. И лишь в самое последнее время — для синтеза карбидов^{165, 166}. Разработкой метода для получения боридов^{170-172, 173}, силицидов¹⁷⁴⁻¹⁷⁶ и карбидов¹⁶⁶ занимались многие исследователи.

Высокие температуры синтеза делают этот метод достаточно специфичным и опасным в производстве²⁴, а отсутствие возможности управлять процессом синтеза приводит к получению соединений различного состава. Тем не менее некоторые работы указывают на перспективность данного метода синтеза тугоплавких соединений^{24, 172, 173, 176, 179}. Дальнейшее его совершенствование возможно, по-видимому, при весьма точной отработке всех тонкостей технологии применительно к каждому конкретному соединению как в лабораторном, так и в производственном масштабах.

Применения метод в промышленности не имеет, но перспективен^{166, 172, 173, 176, 180}. Для выращивания монокристаллов не применяется; но кристаллы получаются вследствие растворения образовавшихся боридов, силицидов и карбидов в шлаках, алюминии и их последующей кристаллизации (у силицидов до 1 мм)^{166, 170, 171, 177}.

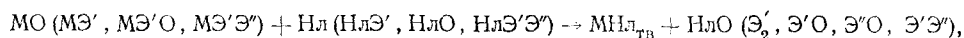
Достоинства метода: 1) экономичность: отсутствие внешнего притока энергии (или ее незначительное количество) для проведения процесса; 2) простота технологии, дешевизна исходного сырья^{172, 173}; 3) возможность получения больших количеств соединений^{172, 173, 176}.

Недостатки метода: 1) низкая чистота соединений, загрязненных трудноудаляемыми примесями (боридами и силицидами Al и Mg, MO , SiO_2 и др.); 2) неуправляемость процессом синтеза и его известная опасность при больших количествах реагирующих веществ; 3) сравнительно высокая стоимость металл-восстановителей.

Перспективы развития и использования метода: 1) точный расчет соотношений компонентов в исходной смеси и точная отработка промышленных режимов синтеза применительно к каждому конкретному соединению¹⁷⁹; 2) разработка непрерывных циклов синтеза и использование выделяющейся при синтезе энергии (тепловой, световой).

VII. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКИСЛОВ И ДРУГИХ СОЕДИНЕНИЙ НЕМЕТАЛЛАМИ И ИХ СОЕДИНЕНИЯМИ

Данный метод синтеза заключается в восстановлении окислов (или других соединений) переходных металлов неметаллами и их соединениями. Процесс синтеза здесь протекает по схеме:



где в качестве Э' и Э'' могут выступать как металлы, так и неметаллы, МЭ' — гидриды, карбиды, сульфиды, хлориды и другие соединения металла; МЭ'Э'' и МЭ'O — соли; НлЭ' — гидриды, карбиды и другие соединения неметалла, НлЭ'Э'' — производные углеводородов, комплексы и др. (см. табл. 5).

Здесь, как и в предыдущем методе (см. табл. 4), синтез является совокупностью окислительно-восстановительных (в отдельных случаях — также и обменных) реакций. Исходные вещества и продукты синтеза могут находиться при этом в различных агрегатных состояниях, но преимущественно они бывают в твердой фазе.

В зависимости от исходных веществ при этом методе синтеза могут встретиться несколько конкретных способов, важнейшие из которых представлены основными показателями в табл. 5^{12, 16, 47, 48, 55, 57, 60, 130, 181-209}.

ТАБЛИЦА

Восстановление окислов и других соединений неметаллами и их соединениями

Соединения	Способы синтеза	Схема реакции синтеза	Ссылки на литературу	Условия синтеза				Ссылки на литературу
				T, °C	время	среда	другие условия	
Бориды	восстановление окислов неметаллами	$MO + B \rightarrow MB + BO$ $MO + B_2O_3 + C \rightarrow MB + CO$	181—183 184—187	1500—1800 1700—2000 1800—2050 ~2000	1—2 час. 30 мин. не указано ~15 мин.	H ₂ , вакуум H ₂ H ₂ , CO	— для очист.-вакуум стадийный > T, °C	182, 183 187 185, 186
	восст. ок-лов соединениями немет. с С и др. элем.	$MO(M) + B_4C + C + (B_2O_3) \rightarrow MB + CO$	12, 188, 189	1200—1900	0,25—2 час.	H ₂ вакуум	пресс. брик. 7,5 т/см ² д.=2·10 ⁻² —4,2 мм рт. ст.	188 189
	восст. или взаимодействие других соединений	$MH(MC) + B(B_4C) + (B_2O_3) \rightarrow MB + H_2(C, B_4C, CO)$	55	1350—2850	0,5 мин.	воздух	прессов. в брикеты п/д. ~202 кг/см ²	55
	восстановление окислов неметаллами	$MO_n + C \rightarrow MO_{n-1} + CO$ $MO_{n-1} + C \rightarrow MO_{n-2} + CO$ $MO_n + C \rightarrow MC + nCO$	16, 47, 57	1100—1900	не указано	H ₂	—	47
Карбиды	восст. ок-лов соединениями немет. с С и др. элем.	$MO + CH_4 + H_2 \rightarrow MC + H_2O$ $MO + CCl_4 + H_2(CHCl_3) \rightarrow MC + HCl + H_2O$	190 191	1700—2000 1600—2000	30 мин. 0,5—3 мин. (5—80 мин.)	H ₂ H ₂	— —	57 191
	восст. или взаимодействие других соединений	$K_2O \cdot MO + C \rightarrow MC + K_2CO_3$ $MS_2 + C \rightarrow MC + CS_2$ $MO \cdot SiO_2 + C \rightarrow MC + SiC + CO$	192 193, 194 195	не указана	не указано	CO	—	195
	восстановление окислов неметаллами	$MO + Si \rightarrow MSi + SiO$	69, 196	1350—1600	30—60 мин.	вакуум	прессов. в брикеты п/д.=1—1,5 т/см ²	60
	восст. ок-лов соединениями немет. с С и др. элем.	$MO + SiC \rightarrow MSi + CO$ $MO + SiO_2 + C \rightarrow MSi + CO$	197 198	~2000—3000 1600—1900— 2200	5—6 час. 5—10— 60 мин.	воздух, CO воздух, CO	— прессов. в брикеты п/д.=800 кг/см ²	197 198
	восст. или взаимодействие других соединений	$K_2MF_n + Si \rightarrow MSi + KF + SiF_4$ $MH + Si \rightarrow MSi + H_2$ $MO \cdot SiO_2 + C \rightarrow MSi + MC + CO$	48 199 195, 200	см. выше условия синтеза у карбидов				195
Нитриды	восстановление окислов неметаллами	$MO + N_2 + C(H_2) \rightarrow MN + CO(H_2O, CN)$	201—204	1200—1300 1200—1250	2—3 час. 3 час.	N ₂ , CO, H ₂ N ₂ , N ₂ +H ₂	— 3 час.—подъем T, °C	203 204
	восст. ок-лов соединениями немет. с С и др. элем.	$MO + NH_3 \rightarrow MN + H_2O$	130, 204, 205	1200—1300— 800 1250—1350	не указано 3 час.	NH ₃ NH ₃	— 1150° —1 ч., 3 ч.—подъем	130 204
	восст. или взаимодействие других соединений	$NH_4MO_n + NH_3 \rightarrow MN + H_2O(H_2)$ $MCl_n \cdot nNH_3 \rightarrow MN + HCl$ и др.	206 207 и 208, 209	125—1000— 1100	4—8 час.	NH ₃	—	206

Впервые этот метод был применен Джонстоном в 1831 г.²¹⁰, когда по способу восстановления окислов неметаллами были получены силициды, которые затем синтезировал также Муассан²¹¹. Позднее по этому способу были получены карбиды^{38, 212, 213}, нитриды^{201, 202} и бориды^{181, 184, 214}. Способ восстановления окислов соединениями неметаллов с углеродом и другими элементами впервые применен для синтеза нитридов²⁰⁵, а затем силицидов^{1, 215}, боридов^{216, 217} и карбидов^{190, 191, 218}. Способ восстановления или взаимодействия других соединений вначале был применен для получения нитридов^{203, 204, 207–209, 219–222}, затем — карбидов^{192, 213}, силицидов^{48, 199, 200} и боридов^{55, 223, 224}. Заслуга в разработке вышеуказанных способов принадлежит многим авторам. Так, способ восстановления окислов металлов вначале был разработан для нитридов^{203, 204} и карбидов^{47, 57}, а затем для силицидов^{60, 196} и боридов^{182, 183, 185–187}. Способ восстановления окислов соединениями неметаллов с углеродом и другими элементами также разработан для вышеупомянутых классов соединений: силицидов^{197, 198}, нитридов^{130, 204}, карбидов¹⁹¹ и боридов^{188, 189}. Все эти классы соединений получены и при разработке способа восстановления или взаимодействия других соединений: бориды⁵⁵, карбиды^{195, 225}, силициды¹⁹⁵ и нитриды^{209, 226}.

Применение метода в промышленности: 1) Восстановление окислов неметаллами — применимо для синтеза боридов^{227–230}, карбидов^{231–233}, силицидов^{234, 235} и нитридов^{6–14}; 2) восстановление окислов соединений неметаллов с С и другими элементами применимо для синтеза боридов^{12, 13, 189, 227, 236} и нитридов^{8, 10, 12, 14, 237, 238}, перспективно для карбидов^{191, 239} и силицидов^{197, 198}; 3) восстановление или взаимодействие других соединений перспективно для синтеза всех классов тугоплавких соединений, в особенности для карбидов^{225, 240, 241}, силицидов^{195, 200} и нитридов^{206, 228}.

Для выращивания монокристаллов не применялся и не применим в связи с твердофазным механизмом химических реакций синтеза боридов, карбидов и силицидов, однако получение их кристаллических порошков принципиально возможно²⁴².

Достоинства метода: 1) возможность получения больших количеств тугоплавких соединений; 2) использование для целей синтеза окислов и других доступных соединений металлов и неметаллов^{243–252}.

Недостатки метода: 1) загрязнение продуктов синтеза окислами металлов и неметаллов, а также другими соединениями; 2) отсутствие возможности синтеза в вакууме тугоплавких соединений молибдена и вольфрама из-за летучести их окислов.

Перспективы развития и использования метода: совершенствование отдельных стадий процессов синтеза в конкретных способах и их вариантах, например для боридов^{253, 254}, карбидов^{231, 255}, силицидов^{235, 256} и нитридов²⁵⁷; возможность получения новых материалов^{258–260}.

Этим методом могут быть получены бориды, карбиды, нитриды и силициды. Синтез окислов данным методом производится лишь по способу разложения или взаимодействия сложных соединений^{261–273}, при этом можно получать окисные покрытия²⁷⁴.

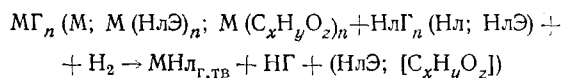
Доступность и низкая стоимость исходных компонентов синтеза делает данный метод наряду с прямым синтезом из элементов самым распространенным и применимым в промышленности^{88, 227, 231, 275}.

Дальнейшее развитие метода связано главным образом с совершенствованием технических условий синтеза в каждом его способе или с усложнением процессов синтеза, приводящим к получению продуктов более высокого качества, как это, например, сделано при синтезе боридов восстановлением окислов неметаллами²⁷⁶.

VIII. ГАЗОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ

Сущность данного метода синтеза заключается в разложении химических соединений и последующем взаимодействии находящихся в газообразном (парообразном) состоянии их составных частей (как ионов и радикалов, так и атомов и молекул, до которых они восстанавливаются) с образованием тугоплавких соединений. Синтез возможен также при

разложении одного соединения, содержащего оба или один компонент реакции. В последнем случае второй компонент реакции (это относится в большей степени к металлам, чем к неметаллам) должен находиться в реакционном пространстве в элементарном состоянии, как правило, в твердой фазе. При всех случаях синтеза в реакционном аппарате необходима восстановительная атмосфера, предназначенная как для восстановления продуктов пиролиза, так и для их отвода. Общий вид процесса синтеза может быть изображен схемой:



где Г — галоген (F, Cl, Br и I); НлЭ — CO, а также CO₂, NH₃, углеводороды и др.; [C_xH_yO_z] — углеводы.

Газофазный синтез является совокупностью главным образом ионных и атомарных (молекулярных) реакций в газовой фазе, хотя в отдельных случаях (при наличии одного из компонентов в твердой фазе) реакция синтеза может протекать по топохимическому механизму.

Основные показатели газофазного метода синтеза боридов, карбидов, силицидов, нитридов и окислов приведены в табл. 6^{218, 277–288}, из которой видно, что этим методом можно синтезировать все классы рассматриваемых тугоплавких соединений.

Впервые метод газофазного синтеза был применен для получения силицидов^{277, 282, 283}, позднее были получены другие классы соединений: карбиды^{218, 278, 280–282}, нитриды^{278, 281, 282}, бориды^{277, 278} и окислы²⁷⁸. Первыми разработчиками метода применительно ко всем классам соединений следует считать Кэмпбелла и Пауэлла с сотр.²⁷⁹ Можно лишь отметить, что попытка разработать метод для синтеза боридов была сделана несколько ранее²⁸⁹.

Необходимые положения осаждения тугоплавких соединений из газовой фазы могут быть сформулированы на основе результатов работы²⁹⁰.

Метод применяется в промышленности и перспективен для синтеза боридов²⁹¹, карбидов^{290, 292–297}, силицидов^{298–303}, нитридов³⁰⁴ и окислов^{305–316}.

Применяется для выращивания монокристаллов: боридов³¹⁷, карбидов³¹⁸, силицидов³¹⁹, нитридов³²⁰ и окислов^{321, 322}.

Достоинства метода: 1) возможность получения монокристаллов; 2) возможность получения покрытий (в том числе и многокомпозиционных) на различных материалах; 3) возможность сравнительно легкого изучения кинетики газотранспортных реакций^{323, 324} и др. и механизма роста монокристаллов.

Недостатки метода: 1) неоднородность фазового состава продуктов синтеза; 2) сложность аппаратуры и процессов, происходящих при синтезе; 3) трудность получения больших количеств однофазных продуктов синтеза.

Перспективы развития и использования метода: 1) возможность получения особо чистых и легированных монокристаллов³²⁵; 2) возможность получения изделий сложной конфигурации³²⁶, а также изделий из монокристалльных осадков; 3) разработка непрерывных процессов синтеза.

В настоящее время газофазный синтез, наряду с восстановлением окислов металлов, развивается очень интенсивно. Наибольшее число работ, изучающих рассматриваемые классы соединений, посвящено окислам, причем весьма большое внимание уделяется синтезу пигментной окиси титана^{327–338} и многие др.

Возможность получения монокристаллов и готовых изделий (в перспективе — изделий из монокристалльных осадков) из боридов, карбидов, нитридов, силицидов и окислов делает данный метод синтеза одним из самых перспективных для использования в промышленности, в осо-

ТАБЛИЦА 6

Газофазный синтез

Соединения	Состав газовой смеси или разлагаемых соединений (Э—элемент; Г—галоген, г. о. Cl, реже Br)	Ссылки на литературу	Схема реакции синтеза	Ссылки на литературу	Словия синтеза				Ссылки на литературу
					T°, C	время	скорость отложения	давление паров компонентов смеси	
Бориды	$MG_n(M) + BG_3(B) + H_2$	277—279	$MCl_n(M) + BCl_3 + H_2 \rightarrow MB + HCl$	279	900—2700	неск. мин.—неск. час., в завис. от толщины осад. слоя	7,5—65 мик в мин.	суммарное ≈ 1 атм при условии $d_{MG} > d_{HлЭ(Э)}$	278, 279
Карбиды	$MG_n(M, M(CO)_n) + C_xH_y(CF_4, CO, C) + H_2 + (N_2)$	218, 278—282	$MCl_n(M) + C_xH_y + H_2 \rightarrow MC + HCl + (CH)$ $M(CO)_n + H_2 \rightarrow MC + (C, H, O)$	279	450—2900	те же, что и у боридов			278, 279
Силициды	$M(MG_n) + SiG_4(Si) + H_2$	279, 283, 284	$M(MCl_n) + SiCl_4 + H_2 \rightarrow MSi + HCl$	279	1100—1800	То же			278, 279
Нитриды	$MG_n(M) + N_2(NH_3) + H_2$	278, 279, 281, 285	$MCl_n(M) + N_2 + H_2 \rightarrow MN + HCl$	279	1000—2700	То же			278, 279
Оксиды	$MG_n(M) + CO_2 + H_2; CO_2 + [C_5H_7O_2]_n M([C_5H_7O_2]_n M) + M(OH); M(OH)Э; MOCl$	279 286—288	$MCl_n + CO_2 + H_2 \rightarrow MO + CO + HCl$ $[C_5H_7O_2]_3 Cr + CO_2 \rightarrow Cr_2O_3 + (C, H, O)$	279 279	800—1000	То же			278, 279

бенности в условиях проведения процессов пиролиза и синтеза в плазменных установках. Основные проблемы развития этого метода будут заключаться в разработке очень точных режимов осаждения индивидуальных тугоплавких соединений, их различных модификаций, твердых растворов и смесей.

* *

*

Сравнение рассмотренных методов синтеза тугоплавких соединений показывает, что синтез из растворов в расплавах, электролиз и металлотермическое восстановление окислов являются наименее разработанными методами. В то же время они в значительной степени перспективны. Так, металлотермическое восстановление окислов — наиболее быстрый метод синтеза, не только не требующий затрат энергии извне, но и выделяющий значительные ее количества, которые могут быть использованы в технике при получении этим методом больших количеств тугоплавких соединений. Синтез из растворов в расплавах при сверхвысоких давлениях может открыть ряд новых модификаций таких соединений, обладающих новыми ценными свойствами. Электролиз расплавов и растворов в расплавах позволит получать чистые продукты синтеза при значительно загрязненных исходных веществах. Эти два последние метода наряду с газофазным методом могут быть использованы для непрерывного процесса синтеза (при циклическом процессе). Кроме того, они могут быть использованы для нанесения равномерных защитных покрытий на изделия из металлов и различных материалов со сложной конфигурацией, что значительно хуже удастся делать с помощью прямого синтеза из элементов. И, наконец, эти методы, в особенности синтез из растворов в расплавах и газофазный синтез, перспективны для выращивания монокристаллов тугоплавких соединений, при этом, как уже упоминалось, они являются незаменимыми при неконгруэнтном плавлении последних. Помимо этого, монокристаллы, выращенные этими методами, могут значительно отличаться по своим физико-химическим свойствам от таких же монокристаллов, вынутых из расплава: первые обладают гранями естественного (спонтанного) роста, в то время как грани вторых формируются под воздействием различных затравок и других факторов. Предстоит еще решить такой тонкий вопрос, сколь значительно влияют такие процессы на различие в поверхностных и объемных физико-химических свойствах монокристаллов соединений. Существенное значение здесь могут иметь также небольшие размеры последних при выращивании из растворов в расплавах: стремление к миниатюризации в приборостроении и технике позволит использовать такие монокристаллы значительно выгоднее и целесообразнее больших, полученных из собственных расплавов и требующих соответствующей механической обработки³³⁹.

На основании вышеизложенного можно заключить, что основными тенденциями в развитии методов синтеза тугоплавких соединений в настоящее время являются следующие:

1. Дальнейшее исследование систем металл — неметалл^{340–347} с целью совершенствования, развития одного²⁷⁶ или сочетания нескольких уже известных способов и методов синтеза^{165, 166, 228}.

2. Значительное расширение исследований в области синтеза из растворов в расплавах^{117, 134, 139, 140, 348} и электролиза растворов в расплавах^{149–150, 162, 163}.

3. Синтез термическим разложением химических соединений, в том числе элементоорганических^{258, 259, 265, 349–351}.

4. Разработка принципиально новых способов синтеза^{352, 353} и получение продуктов синтеза новых форм и модификаций^{100, 150, 260, 354, 355}.

5. Прямое получение из руд^{90—92, 275, 356} и исходных компонентов технической чистоты^{88, 179, 357} и разработка непрерывных процессов синтеза³⁵⁰ с целью интенсификации и удешевления производства.

6. Бурное развитие работ по синтезу в плазменных установках, имеющих высокую экспрессивность и большие возможности в разработке и применении процессов синтеза^{104, 105, 357—367}.

7. Широкие и интенсивные исследования по получению монокристаллов^{127, 317, 319, 321, 368—377}.

В заключение следует отметить, что в области синтеза тугоплавких соединений переходных металлов предстоит разрешить еще такие серьезные проблемы, как получение соединений высокой чистоты во всем интервале их областей гомогенности, а также проблемы выращивания особо чистых и легированных монокристаллов.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Baraduk-Muller, Rev. Metallurgie, 7, 657 (1910).
2. O. Höpfigschmid, Karbide und Silizide, W. Knapp, Halle a Saale, 1914.
3. К. Беккер, Тугоплавкие соединения и их использование в технике, ОНТИ НКТП СССР, М.—Л., 1936.
4. М. Хансен, Структуры бинарных сплавов, Металлургиздат, М., т. т. 1, 2, 1941.
5. J. W. Mellor, A comprehensive treatise on inorg. a. theorel. chemistry, Longman, Green, a. Co., London, 11, 122, 484, 673 (1931).
6. J. W. Mellor, Там же, 7, 1, 98, 166 (1947).
7. J. W. Mellor, Там же, 9, 714, 837, 883 (1947).
8. Р. Киффер, П. Шварцкопф, Твердые сплавы, Металлургиздат, М., 1957.
9. Г. В. Самсонов, Я. С. Уманский, Твердые соединения тугоплавких металлов, Металлургиздат, М., 1957.
10. Техника высоких температур, Сб. под ред. И. Э. Кэмпбелла, ИЛ, М., 1959.
11. Г. В. Самсонов, Силициды и их использование в технике, Изд. АН УССР, Киев, 1959, стр. 30, 35, 56.
12. В. С. Раковский, Г. В. Самсонов, И. И. Ольхов, Основы производства твердых сплавов, Металлургиздат, М., 1960.
13. Г. В. Самсонов, Л. Я. Марковский, А. Ф. Жигач, М. Т. Валяшко, Бор, его соединения и сплавы, Изд. АН УССР, Киев, 1960.
14. Г. В. Самсонов, К. И. Портной, Сплавы на основе тугоплавких соединений, Оборонгиз, М., 1961, стр. 105.
15. М. Хансен, К. Андерко, Структуры двойных сплавов, Металлургиздат, М., т. т. 1, 2, 1962.
16. Т. Я. Косолапова, Карбиды, «Металлургия», М., 1968.
17. E. K. Stroms, The refractory carbides, N. Y.—L., Akad. Press, 1967.
18. Химия и физика нитридов, Сб., «Наукова думка», Киев, 1968.
19. И. И. Корнилов, В. В. Глазова, Взаимодействие тугоплавких металлов переходных групп с кислородом, «Наука», М., 1967.
20. Г. В. Самсонов, Нитриды, «Наукова думка», Киев, 1969.
21. Т. Я. Косолапова, Г. Н. Макаренко, Сб. Тугоплавкие карбиды, «Наукова думка», Киев, 1970, стр. 16.
22. В. М. Слепцов, Т. Я. Косолапова, Сб. Современные проблемы порошковой металлургии, «Наукова думка», Киев, 1970, стр. 224.
23. Т. Я. Косолапова, Автореф. докт. дисс., Ин-т пробл. материаловед. АН УССР, Киев, 1971.
24. Г. В. Самсонов, В. П. Перминов, Магнетермия, «Металлургия», М., 1971.
25. Х. Д. Гольдшмидт, Сплавы внедрения, «Мир», М., 1971, в. 1, 2.
26. П. В. Гельд, Ф. А. Сидоренко, Силициды переходных металлов четвертого периода, «Металлургия», М., 1971.
27. В. Даль, Толковый словарь, изд-во т-ва М. О. Вольф, С.-П.-М., 2 (ИО), 843 (1911).
28. В. Даль, Там же, 4 (С—V), 461 (1912).
29. Словарь современного русского литературного языка, Изд. АН СССР, М.—Л., 6 (Л—М), 922 (1957).
30. Там же, 14, (Со-сям), 571 (1963).
31. Философская энциклопедия, под ред. Ф. В. Константинова «Советская энциклопедия», М., 1964, стр. 409.
32. Философский словарь, под ред. М. М. Розенталя, П. Ф. Юдина, Политиздат, изд. 2, М., 1968, стр. 214.

33. Большая Советская Энциклопедия, Госнаучиздат, «БСЭ», изд. 2, М., 27, 313 (1954).
34. Г. В. Самсонов, Порошк. мет., 1966, № 12, 49.
35. Л. Брюер, Электронная структура переходных металлов и химия их сплавов, «Металлургия», М., 1966, стр. 211.
36. А. Е. Ковальский и др., Ж. металлы, 4, 231 (1968).
37. А. Е. Ковальский, И. И. Тимофеева, Э. А. Рыбакова, Ж. Металлы, 6, 232 (1968).
38. H. Moissan, C. r., 116, 349, 1225, 1227, (Troost), (1893).
39. H. Moissan, Там же, 119, 185 (1894).
40. H. Moissan, Там же, 120, 290, 1320 (1895).
41. H. Moissan, Там же, 121, 1368 (1895).
42. R. Kiessling, Acta chem. Scand., 1, 893 (1947).
43. R. Kiessling, Там же, 3, 90, 595, 603 (1949).
44. R. Kiessling, Там же, 4, 209 (1950).
45. E. Wedekind, Ber. Chem. Ges., 1/46, 1198 (1913).
46. S. A. Tucker, H. R. Moody, Proc. chem. Soc., 17, 129 (1901).
47. E. Friederich, L. Sittig, Ztschr. anorg. allgem. Chem., 144, 169 (1925).
48. E. Wedekind, Kolloid-Ztschr., 7, 249 (1910).
49. L. Brewer и др., J. Am. Ceram. Soc., 34, 173 (1951).
50. S. Naray-Sabo, C. W. Tobias, J. Am. Chem. Soc., 71, 1882 (1949).
51. S. J. Sindeland, J. Metals, 1, 198 (1949).
52. О. Динер, Герм. пат. 504484 (1926); цит. по ³, стр. II7.
53. О. Динер, Англ. пат. 294086 (1928); цит. по ³, стр. II7.
54. E. Wedekind, Герм. пат. 294267 (1913), цит. по ¹⁰, стр. 197.
55. F. Glaser, J. Metals, 4, 391 (1952).
56. O. Ruff, R. Wunsch, Ztschr. anorg. allgem. Chem., 85, 292 (1914).
57. C. Agte, K. Moers, Там же, 198, 233 (1931).
58. M. Hansen, H. D. Kessler, D. McPerson, Trans. ASM, 44, 518 (1951).
59. L. Brewer и др., J. Am. Ceram. Soc., 33, 291 (1950).
60. Г. В. Самсонов, М. С. Ковальченко, Т. С. Верхоглядова, Ж. неорганической химии, 4, 2762 (1959).
61. R. Kieffer, E. Cerwenka, Ztschr. Metallk., 43, 101 (1952).
62. R. Kieffer, F. Benesovsky, E. Gallistl, Там же, 43, 284 (1952).
63. R. Kieffer и др., Там же, 44, 242 (1953).
64. R. Kieffer, F. Benesovsky, H. E. Schroth, Там же, 44, 437 (1953).
65. R. Kieffer, F. Benesovsky, R. Maschenschalk, Там же, 45, 493 (1954).
66. R. Kieffer, F. Benesovsky, H. Schmid, Там же, 47, 247 (1956).
67. S.-C. H. Deville, F. Wöhler, Ann. Chem. Pharm., 103, 230 (1857).
68. J. J. Berzelius, Ann. Phys. Chem., 77/1, 169, 221 (1824).
69. И. И. Жуков, ЖРФХО, 40, 457 (1908); 42, 401 (1910).
70. L. Weiss, H. Kaiser, Ztschr. anorg. Chem., 65, 345 (1910).
71. A. Gulbransen, K. F. Andrew, J. Elektrochem. Soc., 96, 364 (1949).
72. A. Gulbransen, K. F. Andrew, Там же, 97, 396 (1950).
73. A. Gulbransen, K. F. Andrew, J. Metals, 1, 515, 741 (1949).
74. A. Gulbransen, K. F. Andrew, Там же, 188/2, 586 (1950).
75. P. Duwez, F. Odell, J. Elektrochem. Soc., 97, 299 (1950).
76. P. Chiozzi, J. Am. Ceram. Soc., 35, 123 (1952).
77. N. Schönberg, Acta Chem. Scand., 8, 199, 204, 208 (1954).
78. И. П. Сорокин, Ю. И. Кольцов, А. И. Шапиро, Изв. вузов СССР, цвет. мет., 1966, № 5, 73.
79. Д. Л. Мотов, Т. Г. Лештава, Хим. техн. редкометаллич. сырья, «Наука», М.—Л., 1966, стр. 16.
80. R. Kearby, Ам. пат. 3278261 (1966); РЖХим., 1968, 4л171п.
81. Англ. пат. 1071079 (1967); РЖХим., 1968, 12л112п.
82. E. Street, Англ. пат. 1085359 (1967); РЖХим., 1968, 16л129п.
83. B. Burwell, Ам. пат. 3333916 (1967); РЖХим., 1969, 3л129п.
84. A. Domsa, L. Szabo, Z. Sprchez, Пат. СРР 47868 (1967); РЖХим., 1969, 6л136п.
85. И. М. Чепрасов и др., Авт. свид. СССР 210124 (1968); РЖХим., 1969, 21л137п.
86. Техническая двуокись титана и ее получение из измененного ильменита сернокислотным методом, сб., отв. ред. И. А. Шен, «Наукова думка», Киев, 1968.
87. М. М. Арамения, D. L. Armant, Ам. пат. 3457037 (1969); РЖХим., 1970, 16л153п.
88. J. four electr., 74, 205 (1969); РЖМет., 1970, 3г129.
89. С. Йокотзава, Японск. пат. 23975 (1969); РЖХим., 1970, 14л164п.
90. Ю. К. Делимарский, Р. В. Чернов, П. В. Нога, Авт. свид. СССР, 251559; РЖХим., 1970, 19л124п.
91. М. Л. Бородин и др., Авт. свид. СССР, 235883 (1969); РЖХим., 1969, 24л131п.

92. Inform. chim., № 80, 10, 55, 59, 65 (1970); РЖХим., 1970, 15л902.
93. А. У. Эванс, Л. Клевер, А. Э. Коминс, Пат. СССР 242775 (1969); РЖМет., 1970, 7л195п.
94. В. Исиоаси, Японск. пат. 18569 (1969); РЖХим., 1970, 15л99п.
95. D. H. Hensler, A. R. Ross, E. N. Fuls, J. Electrochem. Soc., **116**, 887 (1969).
96. Е. А. Воронкова, Твердые сплавы, сб. ВНИИТС № 1, Металлургиздат, М., 1959, стр. 139.
97. J. J. Suomo, R. J. Gambino, Ам. пат. 3326820 (1967); РЖХим., 1969, 5л129л.
98. В. С. Полищук, Порошк. мет., **1965**, № 7, 100.
99. А. Н. Степанчук, В. Я. Шлюко, Там же, **1969**, № 1, 108.
100. А. Мута, М. Фурукава, Японск. пат. 18574 (1969); РЖХим., 1970, 15л99п.
101. W. A. Chupka и др., J. Phys. Chem., **62**, 611 (1958).
102. F. H. Pollard, P. Woodward, Trans. Faraday Soc., **46**, 190 (1950).
103. В. Е. Иванов и др., Ж. неорган. мат., **5**, 8 (1969).
104. O. Matsumoto, Y. Hayakawa, J. Electrochem. Soc. Japan (Engl. Ed.), **36**, 146, 153, 213 (1968).
105. А. А. Ждановский, В. И. Лакомский, Порошк. мет., **1970**, № 3, 16.
106. А. Г. Мержанов и др., Авт. свид. СССР 264365; Бюл. изобр., **1970**, № 9, 24.
107. J. J. Nikl, K. Schweitzer, Ztschr. Metallkunde, **61**, 541 (1970).
108. А. П. Обухов и др., Ж. неорган. мат., **4**, 527 (1968).
109. G. Jang, R. Kieffer, H. Kögler, Ztschr. Metallk., **59**, 546 (1968).
110. В. Н. Гурин, А. П. Обухов, Порошк. мет., **1966**, № 12, 72.
111. В. Н. Гурин, Канд. диссерт. Физ.-тех. институт им. А. Ф. Иоффе АН СССР, Л., 1966.
112. В. А. Gruber, Ам. пат. 3096149 (1959); РЖХим., 1965, 7л84п.
113. F. Terper, J. W. Mausteller, L. Luft, S. K. Kabi, Ам. пат. 3258316 (1966); РЖХим., **1967**, 23л100п.
114. В. Н. Гурин и др., Авт. свид. СССР 172285; Бюл. изобр., **1965**, № 13, 21.
115. P. M. McKenna, Met. Progr., **36**, 152 (1939).
116. P. Lebeau, С. г., **128**, 933 (1899).
117. P. C. Yates, Ам. пат. 3450499 (1969); РЖХим., 1970, 15л205п.
118. P. W. Shimer, Chem. News, **55**, 156 (1887).
119. P. Williams, С. г., **126**, 1722 (1898).
120. H. Moissan, K. Hoffman, Там же, **138**, 1558 (1904).
121. J. O. Arnold, A. A. Read, Iron Steel Inst., **83**, 249 (1911).
122. A. Brown, Англ. пат. 997077 (1961); РЖХим., **1966**, 7л8п.
123. P. Mergault, G. Branche, С. г., **238**, 914 (1954).
124. H. J. Williams, R. C. Sherwood, J. P. Remeika, J. appl. phys., **29**, 1772 (1958).
125. В. А. Кузнецов, О. В. Сидоренко, Кристаллография, **13**, 748 (1968).
126. H. Pfa, W. Rix, Ztschr. Metallk., **45**, 116 (1954).
127. В. Н. Гурин и др., Ж. неорган. мат., **11**, 1995 (1969).
128. A. P. Gerk, J. J. Gilman, J. Appl. Phys., **39**, 4497 (1968).
129. W. N. Gurin и др., Planseeber. Pulver., **19**, 86 (1971).
130. В. П. Ремин, Вестник металлопром., 1938, г. 18, 54.
131. X. Д. Коппел, З. С. Медведева, Н. П. Лужная, Ж. неорган. мат., **3**, 1787 (1967).
132. Ю. Я. Андреев, И. А. Дмитриев, Там же, **5**, 1695 (1969).
133. Л. С. Ляхович, Л. Г. Воронин, Г. Г. Панич, Металловед. и терм. обр. метал., **1969**, № 5, 74.
134. В. М. Глазов, С. Н. Чижевская, Н. Н. Глаголева, Жидкие полупроводники, «Наука», М., 1967, стр. 11, 175, 183, 204 и др.
135. М. Н. Гавзе, Коррозия и смачиваемость металлов ртутью, «Наука», М., 1969, стр. 20, 170.
136. И. Майер и др., VII Междунар. конгр. и симпоз. по росту кристаллов, Тезисы докл., «Наука», М., 1966, 80—VI 30.
137. М. Н. Гавзе, Взаимодействие ртути с металлами и сплавами, «Наука», М., 1966, стр. 8, 9, 28, 111, 114, 116, 126.
138. Справочник химика, Госхимиздат, М.—Л., **1**, 1062 (1963).
139. И. М. Чепрасов и др., Авт. свид. СССР 218859 (1970); РЖХим., **1970**, 20л105п.
140. Р. Л. Дупин-Барковский, Г. П. Климентова, Е. Е. Лисицына, Кристаллография, **15**, 611 (1970).
141. Л. И. Афиногенов и др., Тр. Ин-та электрохим. Уральск. фил. АН СССР, 1968, в. 11, стр. 67.
142. Ю. И. Веснин, Изв. Сиб. отд. АН СССР, сер. хим. наук, **1969**, № 2, 57.
143. Ю. К. Делямарский, Б. Ф. Марков, Электрохимия расплавленных солей, Металлургиздат, М., 1960, стр. 204.

144. Строение расплавленных солей, Сб., «Мир», М., 1966, стр. 338, 376, 378, 420 и др.
145. А. А. Вертман, А. М. Самарин, Свойства расплавов железа, «Наука», М., 1969, стр. 10, 73, 101, 180, 217 и др.
146. J. Recasens, P. Borttaud, E. Bonnier, *Rev. internat. hautes temperat. et refract.*, **4**, 281 (1967/68).
147. П. А. Полнщик, Физ. хим. и электрохим., распл. солей и шлаков, «Химия», Л., 1968, стр. 327.
148. Ю. К. Делимарский, Р. В. Чернов, А. П. Низов, Авт. свид. СССР 264696, Бюлл. изобр., 1970, № 9, 105.
149. K. E. Anthony, B. J. Welch, *Austral. J. Chem.*, **22**, 1593 (1969).
150. A. Aladjem, M. Zangen, Y. David, *Israel Atomic Energy Commiss. (Repts)*, **1969**, № 1190, 170; РЖХим., **1970**, 961506.
151. L. Andrieux, С. г., **184**, 91 (1927); **189**, 1279 (1929).
152. L. Andrieux, *Rev. met.*, **45**, 49 (1948).
153. Г. А. Меерсон, М. П. Смирнов, Хим. редк. элементов, **1955**, № 2, 130.
154. G. Weiss, *Ann. Chim.*, **1**, 446 (1946).
155. Ю. К. Делимарский и др., ДАН, **183**, 1332 (1968).
156. L. Andrieux, G. Weiss, *Bull. soc. chim. France*, **15**, 598 (1948).
157. M. Doderio, С. г., **208**, 799 (1939).
158. L. Andrieux, M. Doderio, Там же, **198**, 753 (1934).
159. M. Doderio, *Diss. Univers. Grenoble* (1937); цит. по ⁸, стр. 270, 273, 278.
160. Т. И. Манухина, И. Н. Озеряная, М. В. Смирнов, Сб. Анодное окисление металлов (реф. докл. 2-й межвуз. конф.), Казань, 1968, стр. 243.
161. Н. Д. Томашов, Ф. П. Заливалов, Ж. прикл. хим., **44**, 2474 (1970).
162. D. Schlain, F. X. McCawley, Ch. Wyche, *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 1227 (1969).
163. М. В. Каменецкий и др., Тр. Ленингр. политехн. ин-та, **1970**, № 304, 57.
164. М. В. Каменецкий, А. Г. Сыровегин, В. Б. Шатилов, Сб. Тезисы докл. Всес. межвуз. научн. конф. по теор. процес. цветн. металлургии, Алма-Ата, 1968, 144.
165. Я. Хасимото, Японск. пат. 27261 (1967); РЖХим., **1969**, 4м39п.
166. Р. М. МакКенна, Ам. пат. 3379503 (1968); РЖХим., **1969**, 15л121п; Швед. пат. 318263 (1969); РЖМет., **1970**, 1л334п.
167. D. Stütze, K. E. Hensler, *Ztschr. Phys. Chem.*, **65**, 201 (1969).
168. A. Colapi, С. г., **141**, 33 (1905).
169. C. Matignon, R. Traupou, Там же, **141**, 190 (1905).
170. F. Halla, W. Thury, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, **249**, 229 (1942).
171. E. Wedekind, K. Fetzner, *Ber. Chem. Ges.*, (40)/1, 297 (1907).
172. Л. Я. Марковский, Н. В. Векшина, Ж. прикл. хим., **40**, 1824 (1967).
173. Л. Я. Марковский и др., Порошк. мет., **1969**, № 5, 13.
174. O. Höningsschmid, С. г., **143**, 249 (1906).
175. O. Höningsschmid, *Monats. Chem.*, **27**, 1069 (1906).
176. J. H. Brennap, S. W. Scott, Ам. пат. 3056658 (1960); РЖХим., **1964**, 8л73п.
177. P. Cotter, J. Kohn, B. Potter, *J. Am. Ceram. Soc.*, **39**, 11 (1956).
178. W. Zachariassen, *Ztschr. phys. Chem.*, **128**, 39 (1927).
179. R. Peffen, *These Doct. sci. phys. Fac. sci. Univ. Grenoble*, 1967; РЖМет., **1970**, 3л101п.
180. P. Peshev, L. Leyarovska, G. Blisnakov, *Rev. internat. hautes temperat. et refract.*, **6**, 279, XIII (1969); РЖХим., **1970**, 16м37.
181. E. Wedekind, *Ber. Chem. Ges.*, (35)/4, 3929 (1902).
182. B. Post, D. Moskowitz, F. W. Glaser, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1800 (1956).
183. Г. В. Самсонов, Ю. Б. Падерно, Информ. письмо ИМСС (ИПМ) АН УССР, **1958**, № 97.
184. Р. М. МакКенна, *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 767 (1936).
185. N. Blumenthal, *Powd. Met. Bull.*, **7**, 79 (1956).
186. Г. А. Кудинцева, Б. М. Царев, В. А. Эпельбаум, Сб. Бор (Труды конф. по хим. бора и его соед.), Госхимиздат, М., 1958, стр. 106, 112.
187. Г. А. Меерсон, А. Е. Горбунов, Авт. свид. СССР 204994, Бюл. изобр., **1968**, № 19, 185.
188. R. Kieffer, K. Benesovsky, E. R. Hopak, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, **268**, 191 (1952).
189. Г. А. Меерсон, Г. В. Самсонов, Ж. прикл. хим., **27**, 1115 (1954).
190. A. E. Newkirk, J. Aliferis, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4629 (1957).
191. V. Fattinger, *The physics of powder metallurgy*, A sympos. Held at Bayside, McGraw-Hill, 1955, стр. 295.
192. A. Joly, С. г., **82**, 1195 (1876).
193. D. Schuler, *Diss. Techn. Hochsch., Zürich*, 1952, цит. по ⁸, стр. 88.

194. A. Gantier, L. Holloпеau, C. r., **108**, 1111 (1889).
195. W. J. Kroll и др., Trans. Electroch. Soc., **92**, 99 (1948).
196. G. Brauer, H. Naag, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **267**, 198 (1952).
197. R. Frilley, Rev. metallurg., **8**, 457 (1911).
198. Л. Я. Марковский, Н. В. Векшина, Ж. неорган. химии, **2**, 1693 (1957).
199. P. P. Alexander, Metals a. Alloys, **9**, 179 (1938).
200. В. Елютин, Р. Григораш, Сб. Тр. Моск. ин-та стали, Качеств. сталь и ферросплавы, **1939**, № 12, 59.
201. C. Friedel, J. Guerin, C. r., **82**, 972 (1876).
202. C. Friedel, J. Guerin, Ann. Chim. Phys., **8**, 24, 38 (1876).
203. E. Friederich, L. Sittig, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **143**, 293 (1925); см. также: Dissertation Sittig, Berlin, 1922.
204. Э. А. Остроумов, Зав. лаб., **4**, 506 (1935).
205. F. Wöhler, Ann. Chem. Pharm., **73**, 34 (1850).
206. В. А. Эпельбаум, А. Х. Брегер, ЖФХ, **14**, 1599 (1940).
207. J. Liebig, Ann. Phys. Chem., **21**, 159, 359 (1831).
208. N. Whitehouse, J. Soc. Chem. Ind., **26**, 738 (1907).
209. R. Kiessling, Y. H. Liu, J. Metals, **3**, 639 (1951).
210. J. Johnston, Edinb. J. Sci (New ser.), **5**, 166, 318 (1831); цит. по ¹⁰, стр. 194.
211. H. Moissan, C. r., **121**, 621 (1895).
212. S.-C. H. Deville, H. Debray, Ann. Chim. Phys., **56**, 385, 408 (1859).
213. L. Troost, C. r., **61**, 109 (1865).
214. B. d. Jassonneix, Там же, **143**, 169, 897, 1149 (1906).
215. H. Moissan, A. Holt, Там же, **135**, 78, 493 (1902).
216. Glaser, J. Metals, **4**, 391 (1952).
217. W. Schedler, Diss. Techn. Hochsch., Graz, 1902, цит. по¹⁵, стр. 241.
218. S. Hilpert, M. Ornstein, Ber. Chem. Ges., (46)/2, 1669 (1913).
219. M. H. Rose, Ann. Phys. Chem., **16**, 57 (1829).
220. A. Schroetter, Ann. Chem. Pharm., **37**, 129 (1841).
221. Guntz, C. r., **135**, 738 (1902).
222. Я. С. Уманский, ЖФХ, **14**, 332 (1940).
223. J. A. Nelson, T. A. Willmore, R. C. Womeldorph, J. Elektroch. Soc., **98**, 465 (1951).
224. H. I. Schlesinger, H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc. **75**, 219 (1953); см. также о борогидридах; Там же, **59**, 785 (1937); **61**, 536 (1939); **62**, 3421/29 (1940); **71**, 2488 (1949).
225. J. F. Hardy, M. E. Jordan, Ам. пат. 3377141 (1968); РЖХим., **1969**, 15 л 120 п.
226. P. P. Alexander, Ам. пат. 2461018 (1949); С. А., **43**, 5162 (1949).
227. Н. Разказов и др., Тр. филиала «НИПКИЕП», Металлокерамика спец. сплавы и контактные материалы, **1**, 89 (1967/68); РЖМет., **1969**, 3г357.
228. P. Peshev, L. Leyarowska, G. Bliznakov, J. Less-Common Metals, **15**, 259, (1968).
229. Т. Яно, А. Коману, К. Кояма, Японск. пат. 16940 (1967); РЖХим., **1968**, 14л105п.
230. И. Цутий, Японск. пат. 2216 (1968); РЖХим., **1969**, 3л115п.
231. Р. Г. Шумилова, Т. Я. Косолапова, Порошк. мет., **1968**, № 4, 86.
232. E. Clag, Пат. ФРГ 1273505 (1969); РЖХим., **1970**, 5л172 п.
233. R. Paris, E. Clag, Chim. et ind.-Gen. chim., **102**, 57 (1969).
234. Л. А. Дворина, Ж. прикл. хим., **41**, 2123 (1968).
235. А. В. Ткаченко, Т. Я. Косолапова, Порошк. мет., **1968**, № 3, 23.
236. С. Т. Вагоч, Т. Е. Evans, J. Metals, **7**, 908 (1955).
237. С. Имаи, С. Тара, О. Кино, Японск. пат., 2901 (1965); РЖХим., **1967**, 23л152п.
238. Т. Е. О'Коннор, Ам. пат. 3261667 (1966); РЖХим., **1967**, 23л97п.
239. P. A. Smudski, Ам. пат. 3379647 (1968); РЖХим., **1969**, 17л72п.
240. Франц. пат. 1553859 (1968); РЖХим., **1970**, 4м47п.
241. С. М. Х. Ито, К. Симидзу, Японск. пат. 14654 (1970); РЖМет., **1971**, 5г423п.
242. G. R. Watson, V. Matchen, Ам. пат. 3348915 (1967); РЖХим., **1969**, 5л109п.
243. R. D. Carpenter, Ам. пат. 3383196 (1968); РЖМет., **1970**, 4г180п.
244. С. Одзаки, Й. Иида, Repts Govt Industr. Res. Inst. Nagoya, **17**, 183 (1968), РЖХим., **1969**, 23м41.
245. Н. А. Ohlgren, Ам. пат. 3438729 (1969); РЖХим., **1970**, 13м76п.
246. Г. А. Меерсон и др., Ж. неорган. мат., **6**, 1849 (1970).
247. Австр. пат. 271383 (1969); РЖХим., **1970**, 7л108п.
248. E. J. Goop, Ам. пат. 3427132 (1967); РЖХим., **1970**, 3г287п.
249. J. D. Flexon, Н. Н. Тгоу, Австрал. пат. 287733 (1968); РЖХим., **1970**, 16м63п.
250. J. Retlicka, Hutnik, **20**, 28 (1970).
251. Г. Д. Мазалецкий и др., Авт. свид. СССР 209757; РЖХим., **1969**, 24л153п.

252. Г. А. Сорокин и др., Авт. свид. СССР 244323; РЖХим., 1970, 15л233п.
253. Л. Е. Горбунов, Порошк. мет., 1966, № 11, 52.
254. A. C. Byrns, Ам. пат. 3328127 (1967); РЖХим., 1969, 5л107п.
255. М. Х. Фрейд, В. А. Супрунов, Изв. вузов СССР, хим. и хим. технол., 1969, 12, 224.
256. B. Matchen, Ам. пат. 3362787 (1968); РЖХим., 1969, 5м45п.
257. Л. М. Волова, Л. Н. Шевцова, Авт. свид. СССР 199854; Бюл. изобр., 1967, № 16, 19.
258. E. Clag, R. A. Paris, Австрал. пат. 279335 (1967); РЖХим., 1970, 8л136п.
259. Z. Crha, F. Sacha, Пат. ЧССР 130867 (1969); РЖХим., 1970, 18л118п.
260. K. Langrod, R. S. Jones, Ам. пат. 3432336 (1969); РЖХим., 1970, 10м49п.
261. H. Lott, A. Diets, Ам. пат. 3468689 (1969); РЖХим., 1970, 20л106п.
262. H. Zirngibl, K. Brändle, Пат. ФРГ 1225155 (1969); РЖХим., 1970, 18л114п.
263. C. E. Mosheim, Ам. пат. 3409391 (1968); РЖХим., 1970, 5л176п.
264. J. Dziadur, S. Luty, Пат. ПНР 56332 (1968); РЖХим., 1970, 7л111п.
265. G. Брауери др., Ztschr. anorg. allgem. Chem., 369, 144 (1969).
266. J. H. Balthis, Ам. пат. 3423320 (1969); РЖХим., 1970, 9л117п.
267. М. Я. Попильский и др., Авт. свид. СССР 226573; Бюлл. изобр., 1970, № 19, 192.
268. Б. И. Поляков, Г. А. Цыганов, А. А. Кальков, Узбек. хим. ж., 1970, № 2, 15.
269. Г. И. Богачов и др., Авт. свид. СССР 267611; Бюлл. изобр., 1970, № 13, 17.
270. Б. Г. Пожарский, З. В. Рубинштейн, П. А. Цейтлин, Авт. свид. СССР 237851 (1969); РЖМет., 1969, 12г209п.
271. В. А. Кузнецов, Сб. Исслед. процессов кристаллизации в гидротермальных условиях, «Наука», М., 1970, стр. 43.
272. Н. А. Доронини др., Цвет. мет., 1971, № 2, 44.
273. J. Wlodyka, Rudy i metale niezel., 15, 423 (1970); РЖМет., 1971, 1г222.
274. G. Dändliker, Швейц. пат. 475161 (1969); РЖХим., 1970, 12л104п.
275. S. Afric, Mining a. Eng. J., 80, 885, 978, 981, 983 (1969); РЖХим., 1970, 11л72.
276. Г. А. Меерсон, А. Е. Горбунов, Ж. Неорган. мат., 5, 2075 (1969).
277. A. E. van Arkel, Chem. Weekblad (Amsterdam), 24, 90 (1927).
278. K. Moers, Ztschr. anorg. allgem. Chem., 198, 243 (1931).
279. I. E. Campbelli др., J. Elektroch., Soc., 96, 318 (1949).
280. J. N. Pring, W. Filding, J. Chem. Soc., 95, 1497 (1909).
281. A. E. van Arkel, Physica, 4, 286 (1924); цит. по 8, стр. 68.
282. W. G. Burgers, J. C. M. Basart, Ztschr. anorg. allgem. Chem., 216, 209 (1934).
283. L. Levy, C. r., 121, 1148 (1895).
284. E. Vigouroux, Там же, 144, 83 (1907).
285. A. Münster, W. Ruppert, Naturwiss., 39, 349 (1952).
286. О. Мейер-Симон, А. Фрей, Пат. СССР 187659 (1966); РЖХим., 1968, 4л159п.
287. Б. П. Серeda и др., Авт. свид. СССР 217391; Бюл. изобр., 1968, № 16, 20.
288. А. Н. Зеликман, Л. С. Гарба, Сб. Тугопл. металлы (Ин-т стали), М., 1968, стр. 70.
289. H. Walther, Ам. пат. 2313410 (1943); цит. по 10, стр. 162.
290. В. Ф. Функен др., Порошк. мет., 1969, 12, 39.
291. J. Sueilleron, P. Richat, Франц. пат. 1471238 (1967); РЖХим., 1968, 7л91п.
292. М. Каваками, Японск. пат. 1165 (1967); РЖХим., 1968, 8л124п.
293. R. A. Paris, E. Clag, Chim. et ind.-Gen. chim., 99, 255 (1968).
294. М. Каваками, Японск. пат. 24670 (1967); РЖХим., 1968, 23л140п.
295. B. F. Latham, Ам. пат. 3346338 (1957); РЖХим., 1969, 5л132п.
296. М. Каваками, Японск. пат. 2226 (1968); РЖХим., 1968, 13л151п.
297. М. Каваками, Японск. пат. 14701 (1969); РЖХим., 1970, 15л206п.
298. А. И. Беляев, Л. А. Нисельсон, И. В. Петрусевиц, Ж. металлы, 1968, № 1, 65.
299. И. В. Петрусевиц, Л. А. Нисельсон, А. И. Беляев, Ж. металлы, 1965, № 5, 52.
300. И. В. Петрусевиц др., Там же, 1966, № 5, 169.
301. И. В. Петрусевиц др., Изв. вузов СССР, цвет. мет., 1966, № 2, 86.
302. Ф. И. Козлов др., Ж. Металлы, 1969, № 6, 88.
303. И. В. Петрусевиц др., Ж. Неорган. мат., 7, 2200 (1970).
304. С. Сиотани, С. Симидзу, С. Нагасава, Японск. пат. 2902 (1965); РЖХим., 1968, 6л149п.
305. K. W. Richardson, F. Strain, W. L. Wilson, Ам. пат. 3382042 (1968); РЖХим., 1969, 17л89п.
306. А. И. Вулих и др., Авт. свид. СССР 223082; Бюл. изобр., 1968, № 24, 21.
307. M. Figuet, R. Mas, Франц. пат. 1456030 (1966); РЖХим., 1969, 5л137п.
308. R. Mas, A. Michaud, Франц. пат. 1457439 (1966); РЖХим., 1968, 4л153п.

309. С. В. Wendel, С. R. Carpenter, M. J. Greene, Ам. пат. 3351427 (1967); РЖХим., 1969, 1л116п.
310. D. Cleaver, Анг. пат. 1066651 (1967); РЖХим., 1968, 4л152п.
311. Н. Brünner, Пат. ФРГ 1244126 (1968); РЖХим., 1969, 3л113п.
312. E. W. Nelson и др., Пат. ФРГ 1206873 (1969); РЖХим., 1970, 8л132п.
313. E. Curtis, Франц. пат. 1550399 (1968); РЖХим., 1970, 3л155п.
314. M. Ph. Freeman, Ам. пат. 3449072 (1969); РЖХим., 1970, 15л181п.
315. Е. К. Сафронов, В. А. Юрряков, Авт. свид. СССР 272293; Бюлл. изобр., 1970, № 19, 25.
316. F. Kern, A. Jacob, P. G. Hooreg, Швейц. пат. 476643 (1969); РЖХим., 1970, 12л147п.
317. Г. Близнаков, П. Пешев, Изв. отд. хим. наук Болг. АН, Изд. Болг. Ал. София, т. 2, кн. 3, 1969, стр. 391.
318. W. R. Wilcox, J. R. Teviotdale, R. A. Corby, Trans. Metallurg. Soc. AIME, 242, 588 (1968).
319. J. J. Nickl, K. K. Schweitzer, Ztschr. Metallkunde, 61, 54 (1970).
320. K. Schwerdtfeger, Trans. Metallurg. Soc. AIME, 239, 1432 (1967).
321. Y. Bando и др., Japan. J. Appl. Phys., 8, 633 (1969); РЖХим., 1970, 26598.
322. W. Kleber, E. Wäsch, Monatsber., 11, 872 (1969).
323. В. С. Килин, А. И. Евстюхин, В. С. Дергунова, Сб. Металлургия и металловед. чист. металлов, Металлургиздат, М., 1967, вып. 6, 19.
324. А. З. Пименова, А. Н. Минкевич, Изв. вузов СССР, черн. мет., 1969, № 5, 137.
325. F. Hund, Пат. ФРГ 1287236 (1969); РЖХим., 1970, 17л113п.
326. N. R. McGabe, M. L. Pearce, Ам. пат. 3451772 (1969); РЖХим., 1970, 14л57п.
327. P. M. Jones и др., Англ. пат. 1170924, 1171113, 1173592, 1173593 (1969); РЖХим., 1970, 16л155п.—156п, 17л110п.
328. Голл. пат. 127447 (1969); РЖХим., 1970, 17л112п.
329. V. D. Aftandilian, Ам. пат. 3455653 (1969); РЖХим., 1970, 16л154п.
330. G. Hilgers и др., Пат. ФРГ 1284955 (1969); РЖХим., 1970, 16л158п.
331. W. L. Wilson, F. Strain, H. H. Hoekje, Ам. пат. 3443897 (1969); РЖХим., 1970, 14л157п.
332. E. S. Монрое, Ам. пат. 3449076 (1969); РЖХим., 1970, 15л204п.
333. D. Raicevic, Ам. пат. 3428427 (1969); РЖХим., 1970, 11л129п.
334. E. J. Curtis, Пат. ФРГ 1278005 (1969); РЖХим., 1970, 11л130п.
335. W. L. Wilson, H. J. Lott, A. Dietz, Ам. пат. 3433594 (1969); РЖХим., 1970, 11л132п.
336. W. L. Wilson, Ам. пат. 3434799 (1969); РЖХим., 1970, 11л133п.
337. Франц. пат. 1559690 (1969); РЖХим., 1970, 5л158п.
338. Ю. М. Дмитриев, Н. В. Галицкий, Авт. свид. СССР 264378; Бюлл. изобр., 1970, № 9, 26.
339. T. S. te Velde, G. W. Helden, M. T. van Monokorrellagen, Philips. techn. tijdschr., 29, 246 (1969); РЖХим., 1969, 8Б656.
340. K. E. Spear, P. W. Gilles, High Temperat. Sci., 1, 86 (1969).
341. В. Я. Науменко, Порошк. мет., 1970, № 10, 20.
342. P. Ettmayer, Monatsh. Chem., 101, 127 (1970).
343. H. A. Johansen, Planseeber. Pulvermetallurgie, 18, 16 (1970).
344. Х. Ерипин, Л. Стоянов, Тр. филиала НИПКИЕП, Металокерамика, спецпла-ви и контактные материалы, 2, 31, 37 (1968—1969); РЖ Мет., 1970, 7г397.
345. M. Deschamps, P. Leher, С. г., 270, 1933 (1970).
346. В. И. Свечников и др., ДАН, сер. хим., 193, 393 (1970).
347. В. С. Телегус, Ю. Б. Кузьма, Порошк. мет., 1971, № 1, 67.
348. В. Н. Гурин и др., Ж. неорган. мат., 6, 1607 (1970).
349. В. Б. Голышев и др., Авт. свид. СССР 239298 (1969); РЖХим., 1970, 2л133.
350. D. M. Hausen, H. L. Piper, J. Ruzyski, Англ. пат. 1141346 (1969); РЖХим., 1970, 2л130п; Швед. пат. 313045 (1969); РЖХим., 1970, 16л 177п.
351. В. Б. Голышев и др., Авт. свид. СССР 270711; Бюлл. изобр., 1970, № 17, 19.
352. Y. Horiguchi, Y. Nomura, J. Less-Common Metals, 11, 378 (1966).
353. Б. И. Короткевич и др., Авт. свид. СССР 281441; Бюлл. изобр., 1970, № 29, 34.
354. W. Hertl, Ам. пат. 3437443 (1969); РЖХим., 1970, 11л135п.
355. В. Н. Hamling, Швейц. пат. 475402 (1969); РЖХим., 1970, 20л112п.
356. P. D. S. St. Pierre, Ам. пат. 3471284 (1969); РЖМет., 1970, 9г206п.
357. O. Matsumoto, J. Elektrochem. Soc. Japan (Engl. Ed.), 35, 157 (1967); РЖХим., 1968, 12л124.
358. M. P. Freeman, F. Fussman, Ам. пат. 3275411 (1966); РЖХим., 1968, 3л123п.
359. I. F. Skrivan, Ам. пат. 3275412 (1966); РЖХим., 1968, 3л124п.
360. D. R. Pendse, Англ. пат. 1182242 (1970); РЖХим., 1970, 20м24п.

361. H. Triche, R. Talaaurach, J. Besomles-Vailhe, *Meth. phys. anal.*, **5**, 343 (1969).
362. S. Matsumoto, Y. Shirato, *Denki-kagaku*, **38**, 168 (1970); РЖХим., **1970**, 20м9.
363. H. Winterhager, K. Hanusch, *Ber. Deutsch. Ceram. Ges.*, **46**, 181 (1969).
364. Т. Кадзэ, Т. Манабэ, К. Ито, Японск. пат. 13371 (1969); РЖХим., **1970**, 11м45п.
365. Д. М. Чижилов и др., Авт. свид. СССР 240691 (1969); РЖХим., **1970**, 5л159п.
366. У. А. Циелени и др., Изв. Латв.ССР, сер. хим., **1970**, № 4, 400.
367. Низкотемпературная плазма в технологии неорганических веществ. Сб. «Наука», Новосибирск, 1971.
368. D. Michel, M. J. Perez, B. Collongues, *C. r.*, **23**, 1602 (1968).
369. R. le Bihan, C. Vacherand, *Croissance composés miner. monocristall.* Paris, 1969, стр. 147.
370. K. Nagasawa, Y. Bando, T. Takada, *Japan J. Appl. Phys.*, **9**, 407 (1970); РЖХим., **1970**, 19л133.
371. Х. Сасаки, Ам. пат. 3378350 (1968); РЖХим., **1969**, 23л124п; Японск. пат. 27287 (1969); 31207 (1968); РЖХим., **1970**, 20л124п, 125п.
372. А. А. Абдуллаев и др., Кристаллография, **14**, 1059 (1969).
373. T. Takahashi, K. Sugiyama, H. Iton, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 541 (1970).
374. R. F. Bartholomew, W. B. White, *J. Cryst. Growth*, **6**, 249 (1970).
375. R. N. Storey, R. A. Laudise, Там же, **6**, 261 (1970).
376. H. Hashimoto, A. Kumao, T. Eto, K. Fujiwara, Там же, **7**, 113 (1970).
377. I. Higashi, T. Atoda, Там же, **7**, 251 (1970).

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград