

УДК 536:54.143:541.135

DOI: <https://doi.org/10.26661/2071-3789-2021-2-05>

Малишев Віктор Володимирович, професор, доктор технічних наук, Відкритий міжнародний університет розвитку людини «Україна», ORCID: 0000-0003-2756-3236

Габ Ангеліна Іванівна, доцент, кандидат хімічних наук, Відкритий міжнародний університет розвитку людини «Україна», ORCID: 0000-0003-3162-7159

Шахнін Дмитро Борисович, доцент, кандидат хімічних наук, Відкритий міжнародний університет розвитку людини «Україна», ORCID: 0000-0001-9657-8621

Нестеренко Тетяна Миколаївна, кандидат технічних наук, інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні, Запорізький національний університет ORCID: 0000-0001-7900-8512

Румянцев Володислав Ростиславович, кандидат технічних наук, інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні, Запорізький національний університет ORCID: 0000-0003-3182-2536

Лічконенко Наталія Володимирівна, старший викладач, інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0002-7960-061X

ПОРІВНЯЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДІВ СИНТЕЗУ ТУГОПЛАВКИХ СПЛУК

На основі аналізу класифікації методів синтезу тугоплавких сполук та відповідності принципів адекватності вихідних компонентів і типу хімічних реакцій (кінетичного механізму). Запропоновано класифікацію методів синтезу таких сполук. Вона включає шість методів: прямий синтез з елементів; синтез з розчинів у розплавах; металотермічне відновлення оксидів металів; відновлення оксидів та інших сполук неметалами та їхніми сполуками; газофазний синтез; електроліз розплавів і розчинів у розплавах. Виокремлено сутність, переваги та недоліки кожного методу. Головними перевагами прямого синтезу з елементів є можливість одержання значної кількості вогнетривких сполук і коротка тривалість процесу, а недоліком – складність одержання точного складу сполуки. Головними перевагами синтезу з розчинів у розплавах є простота процесу синтезу та можливість одержання сполук певного внеску, а недоліками – низький вихід продукту та вартість коштовних розчинників.

Ключові слова: методи синтезу, тугоплавкі сполуки, кінетичний механізм реакцій, класифікація, показники, технології

Вступ. Прийнято вважати, що тугоплавкими є сполуки з температурою плавлення вище температури плавлення заліза (1808 К). До тугоплавких сполук перехідних металів відносять двокомпонентні сполуки з бором, вуглецем, кремнієм, азотом і киснем з температурою плавлення вище 1773...1873 К. Певною мірою до них можуть бути також віднесені сульфід, селенід, фосфід та деякі інші сполуки перехідних металів. Тугоплавкі матеріали мають унікальні фізичні властивості (електричні, механічні, теплові), що забезпечує їх використання для розробки нової техніки.

Розвиток сучасного матеріалознавства пов'язаний з потребою у нових матеріалах для машинобудування, електроніки, космосу, атомної енергетики, металургійної та хімічної промисловості, причому більшість проблем у цих галузях може бути вирішено лише завдяки використанню нових тугоплавких матеріалів. Серед них є матеріали, які виготовляють зі сполук з унікальними властивостями.

За зазначенням тугоплавкі матеріали можна класифікувати за такими групами [1; 2]:
– конструкційні, жароміцні, інструментальні, триботехнічні, що характеризуються високими механічними властивостями (механічна міцність, жароміцність, твердість, ударна в'язкість, термічна стійкість);

– провідники, напівпровідники, діелектрики, магнітні, емісійні, що мають електропровідність від металевої, яка зменшується за збільшенням температури, до провідності діелектриків, яка збільшується під час зростання температури. До них також відносять (апаратура для плавлення, випаровування металів і сплавів та зварювання); матеріали з особливими магнітними властивостями і матеріали з високими емісійними властивостями для холодних катодів (апаратура реєстрації та передачі інформації) та термокатодів – матеріали з особливими тепловими властивостями, що характеризуються заданими коефіцієнтами теплового розширення, унікальною теплопровідністю та теплоємністю;

– матеріали спеціального призначення, що мають унікальні спеціалізовані властивості: каталізatori, сорбенти газів (гетери), корозійностійкі матеріали.

Мета роботи – запропонувати класифікацію методів синтезу тугоплавких сполук, здійснити їх порівняльну характеристик та передбачити шляхи розвитку напрямків методів синтезу.

Головна частина Існуючі основні методи синтезу тугоплавких сполук досить повно класифіковані у роботах [3–7]. На основі аналізу цих класифікацій та відповідності принципів адекватності вихідних компонентів і типу хімічних реакцій можна запропонувати трохи відмінну класифікацію методів синтезу (рис. 1):

- прямий синтез з елементів;
- синтез з розчинів у розплавах;
- металотермічне відновлення оксидів металів;
- відновлення оксидів та інших сполук неметалами та їхніми сполуками;
- газофазний синтез;
- електроліз розплавів і розчинів у розплавах (високотемпературний електрохімічний синтез).



Рисунок 1 – Схема класифікації основних методів одержання тугоплавких сполук металів IV–VI груп

Сутність прямого синтезу з елементів полягає в здійсненні реакції між перехідними металами IV–VI груп і неметалами (*B, C, Si, N, O*) за різним фазовим станом компонентів

(газоподібним, рідким і твердим). При цьому перехідні метали, і неметали можуть виступати як відновник та окисник. Основні показники існуючих способів (сплавлення, спікання, гаряче пресування, насичення) здійснення методу прямого синтезу боридів, карбідів, силіцидів і нітридів такі: температура синтезу – 2373...4073 К; атмосфера – вакуум, інертний газ, водень; тривалість процесу – від кількох хвилин до двох годин. У промисловості метод застосовують для сплавлення карбіду вольфраму, дугового сплавлення та спікання (насичення) всіх класів сполук, гарячого пресування вищих боридів, карбідів і силіцидів.

Переваги методу: можливість одержання великої кількості тугоплавких сполук; одержання способом гарячого пресування готових виробів, у тому числі, плавлених з 100%-вою густиною; простота апаратури для синтезу; незначна тривалість процесу. Головним недоліком методу є складність одержання точного складу тугоплавкої сполуки (табл. 1).

Таблиця 1 – Основні показники технологій і характеристики синтезованих сполук

Показники технологій і характеристики сполук	Назва методу синтезу					
	Прямий синтез з елементів	Синтез з розчинів у розплавах	Металотермічне відновлення	Відновлення оксидів і сполук неметалами	Газофазний синтез	Електроліз розплавів і розчинів у розплавах
Наявність недорогих і доступних компонентів	-	+	+	+	-	+
Простота апаратури і технологій	+	+	+	+	-	+
Керування процесом синтезу	-	-	-	-	+	+
Великомасштабність	+	-	+	+	+	-
Безперервність процесу	-	-	-	-	-	+
Одержання готових виробів	+	-	-	-	+	+
Одержання монокристалів	-	+	-	-	+	+
Точний склад сполуки	-	+	-	-	-	+
Чистота продукту	+	-	-	-	-	+
Високий вихід продукту	+	-	+	+	+	+
Простота відділення продукту	+	-	-	-	+	-
Застосування в промисловості	+	-	-	+	+	-

Сутність синтезу з розчинів у розплавах полягає у взаємодії атомів перехідних металів і неметалів або молекул їх сполук, що знаходяться в розчиненому стані, в металевих чи сольових розплавах. Залежно від розчинності компонентів у сольових і металевих розплавах і можливості взаємодії з ними існує значне різноманіття способів даного методу, докладно описаних у роботі [8]. Їх головні показники: температура – 1173...2283 К; атмосфера – вакуум, аргон, азот, водень; тривалість синтезу – 1...4 години. Одержання тугоплавких сполук даним методом до сьогодні не знайшло широкого використання. У промисловості метод застосовують в невеликих масштабах для одержання карбідів і нітридів. Переваги методу: порівняна простота процесів синтезу; можливість одержання сполук визначеного складу та складних леггованих і багатокомпонентних сполук. Головні недоліки: низький вихід продукту синтезу, витрата коштовних розчинників (солей і металів), забруднення продуктів синтезу розчинником (табл. 1).

Метод металотермічного відновлення оксидів металів полягає у відновленні оксидів металів і неметалів (або оксидів металів у засутності неметалів) металами-відновниками

(Al, Mg, Ca) у присутності сполук, що вивільняють кисень (наприклад, BaO_2 , $NaNO_3$) [9; 10]. Продуктами реакції є синтезовані тугоплавкі сполуки та багатокомпонентні шлаки. З усіх методів синтезу цей метод найекспресивніший і найпростіший. Проте, неоднорідність складу продуктів синтезу та їх низька якість (через відсутність можливості управління процесом синтезу) не лають змоги йому сьогодні знайти широке практичне застосування. Високі температури синтезу роблять цей метод досить специфічним і небезпечним. До того ж, так можуть бути одержані тільки бориди, карбіди та силіциди. Азот за умов синтезу може знаходитися лише у газовій фазі, та тому процес синтезу можливий лише на поверхні відновленого металу, а в присутності кисню метал-відновник згоряє в його атмосфері, практично не беручи участі в синтезі. Залежно від складу оксидів металів і неметалів, металів-відновників, флюсових доданків і доданків, що виділяють кисень, існує велике різноманіття способів цього методу синтезу. Головні показники процесів металотермічного синтезу: температура синтезу – 1473...3273 K; атмосфера – вакуум, водень, CO , NH_3 , суміші цих газів; тривалість процесу – від кількох хвилин до кількох годин.

Переваги методу: економічність (практично немає необхідності в зовнішньому притоці енергії); дешевизна вихідної сировини та простота технології; можливість великомасштабного виробництва. Головні недоліки: складність розділення синтезованої сполуки та шлаку, низька чистота продукту, некерованість процесом синтезу та висока вартість металів-відновників (табл. 1).

Сутність методу відновлення оксидів та інших сполук неметалами й їхніми сполуками полягає у відновленні оксидів (або гідридів, карбідів, сульфідів, хлоридів, різних солей) перехідних металів неметалами (B, C, Si) та їхніми сполуками (гідридами, карбідами, похідними вуглеводнів тощо) [10; 11]. За здійснення цього методу вихідні речовини та продукти синтезу можуть знаходитися в різних агрегатних станах. Залежно від агрегатного стану сполук існує кілька конкретних способів даного методу синтезу. У промисловості його застосовують для відновлення оксидів неметалами (синтез боридів, карбідів, силіцидів і нітридів) і відновлення оксидів сполуками неметалів з карбоном та іншими елементами (в основному синтез боридів і нітридів). Переваги методу: можливість організації великомасштабного виробництва; доступність оксидів та інших сполук, що застосовують. До недоліків методу можна віднести забруднення продуктів синтезу різними сполуками і неможливість синтезу у вакуумі (через леткість оксидів тугоплавких металів, особливо молібдену та вольфраму) (табл. 1).

Метод газозфазного синтезу полягає в розкладанні хімічних сполук (галогенів, вуглеводів, вуглеводнів, CO , CO_2 , NH_3 тощо) і наступній взаємодії їхніх складових частин (іонів, радикалів, атомів, молекул), що знаходяться в газоподібному (пароподібному) стані, з утворенням тугоплавких сполук [12; 13]. Синтез можливий також за розкладанням однієї сполуки, що містить один чи два компоненти реакції. При цьому в реакційному апараті необхідно є відновна атмосфера, зазначена як для відновлення продуктів піролізу, так і для їхнього відводу. Газозфазний синтез є сукупністю, головним чином, іонних та атомарних (молекулярних) реакцій у газовій фазі. Цим методом можна синтезувати всі класи сполук. Головні показники газозфазного синтезу: температура синтезу – 773...3173 K; тривалість процесу – від кількох хвилин до кількох годин (залежно від товщини шару, що осаджують). Переваги методу: можливість одержання покриттів (багато композиційних у тому числі) на різних матеріалах; порівняно легке здійснення газотранспортних реакцій і механізму росту кристалів. До недоліків методу можна віднести неоднорідність фазового складу продуктів синтезу, складність апаратури та процесів синтезу, неможливість одержання великої кількості однофазних продуктів (табл. 1).

Сутність методу електролізу розплавів і розчинів у розплавах полягає в утворенні тугоплавких сполук у результаті первинних чи вторинних електродних реакцій як на катоді, так і на аноді. За електролізом розплавів, що складаються лише з вихідних однокомпонентних систем, реакція утворення тугоплавкої сполуки є первинним електродним процесом, а за електролізом розчинів у розплавах (двох- і більше компонентні системи) вона може бути як первинним, так і вторинним процесом.

Електроліз у розплавах полягає в пропусканні електричного струму через сольові розплави (розплави тугоплавких сполук), що є сильними електролітами. За синтезом тугоплавких сполук цей вид електролізу зустрічається досить рідко. Їх утворення може відбуватися як на катоді, так і на аноді (у тому числі й одночасно). Так, наприклад, за електролізом SiO_2 на поверхні електродів з перехідних металів можуть утворитися силіциди й оксиди. Даним видом електролізу можуть бути одержані всі класи тугоплавких сполук. При цьому одним з компонентів реакції синтезу повинен бути електрод (метал або неметал). Як катоди можна застосовувати газові електроди, наприклад, за синтезом нітридів і оксидів. Синтезовані таким способом тугоплавкі сполуки можуть знаходитися на електродах у вигляді покриттів або порошоків, осипатися у вигляді шламу на дно електролізера.

Електроліз розчинів у розплавах полягає в пропусканні електричного струму через розплав електроліту, де розчинено сполуки реагуючих компонентів. Останні можуть знаходитися в розплаві як в електронейтральному атомарному чи молекулярному стані, так і у вигляді йонів чи комплексів. За синтезом тугоплавких сполук в основному використовують цей вид електролізу. У результаті здійснення катодних реакцій можливий синтез боридів, карбідів, силіцидів і нітридів, анодних – лише нітридів та оксидів. Залежно від форми існування сполук компонентів синтезу існує величезна розмаїтість можливих способів даного методу синтезу [14].

Вперше цей метод застосував Андріє для синтезу боридів. Потім він та інші дослідники поширили його на одержання карбідів і силіцидів. Незабаром спосіб був детальніше розроблений для синтезу боридів, карбідів і силіцидів. Нітриди даним методом ще не одержано, але їх синтез принципово можливий як на катоді, так і на аноді. Оксиди осаджують пасивацією поверхні металу. Наприклад, оксиди титану та ніобію – у розплавах карбонатів і нітратів лужних металів [15; 16].

В основі високотемпературного електрохімічного синтезу (ВЕС) металоподібних тугоплавких сполук лежать багатоелектронні процеси електровиділення металів і неметалів з іонних розплавів. Відсутність інформації про теоретичні основи та принципи управління як багатоелектронними процесами, так і процесами ВЕС не давала змоги здійснювати електросинтез на практиці. Тому інтерес до практичної реалізації ВЕС в один час ослабнув. Проте накопичені в останні три десятиліття систематичні дані з багатоелектронних процесів електровиділення тугоплавких металів і неметалів послужили науковою базою й поштовхом до відродження зацікавленості до проблеми ВЕС.

Сутність методу ВЕС металоподібних тугоплавких сполук полягає в роздільному, одночасному чи послідовному здійсненні багатоелектронних електрохімічних реакцій виділення металу та неметалу, в результаті яких на катоді утворюється й осаджується необхідний продукт (карбід, борид, силіцид, нітрид, оксид). Варто підкреслити, що необхідною умовою реалізації електрохімічного синтезу є наявність електронної провідності для сполуки, що осаджують.

Існують два варіанти здійснення ВЕС. У першому варіанті розплавлений електроліт містить один з компонентів у іонній чи молекулярній формах, який розряджається на

електроді, що є іншим компонентом. Як компонент, який розряджається, використовують або сполуки карбону, силіцію, бору, що відновлюються до елементарного стану на катоді з тугоплавкого металу (електрохімічні карбідизація, силіцирування, борування), або сполуки тугоплавкого металу, що відновлюються до металу на графітовому катоді. Всі ці процеси відбуваються з малими швидкостями за відносно високої температури і це дає змогу одержати лише сполуки змінного складу у вигляді покриттів.

У другому варіанті електроліт містить обидва компоненти, що розряджаються одночасно чи послідовно на нейтральному електроді, після чого відбувається хімічна взаємодія продуктів розряду. Цей варіант має привабливіший вигляд у теоретичному і практичному відношенні, оскільки дає змогу шляхом варіювання режиму електролізу (склад електроліту, температура, густина струму) одержувати металоподібні тугоплавкі сполуки (МТС) необхідного складу як у вигляді покриттів, так і у вигляді високодисперсних порошків.

Аналіз сучасного стану методів ВЕС у розплавлених електролітах дає змогу передбачити основні шляхи подальшого розвитку синтетичного напрямку:

- розробка й удосконалення нових прогресивних і технологічних галогенідно-оксидних та оксидних електролітів;
- розширення низки синтезованих сполук і композиційних дисперсних матеріалів з різними покриттями в іонно-електронних розплавах;
- розробка процесів синтезу нових класів сполук, таких, як нітриди, сульфіди, вісмутиди, арсеніди, оксиди стехіометричного та нестехіометричного складу, карбобориди, карбосиліциди, силікобориди тощо;
- подальший розвиток процесів синтезу інтерметалічних сполук на основі нікелю, кобальту, цирконію, титану, ванадію, ніобію, танталу та вольфраму;
- здійснення процесів синтезу на поверхні дисперсних електропровідних і неелектропровідних зародків і синтетичних матеріалів;
- всебічне вивчення початкових стадій процесів електrokристалізації та росту кристалів стосовно до ВЕС у розплавлених електролітах з метою одержання матеріалів регульованої дисперсності і покриттів із заданими властивостями;
- розробка нових способів синтезу МТС шляхом низько- і високотемпературної селективної екстракції компонентів синтезу з руд, концентратів і вторинної сировини та наступної обробки розплавів відновними газами.

Великомасштабного застосування в промисловості такий метод ще не знайшов. Багато в чому це пов'язано зі складністю процесів електролізу й особливими властивостями розплавлених електролітів. Головні показники методу електролізу розплавів і розчинів у розплавах: температура процесу – 1023...1473 К; атмосфера – в основному повітряна; тривалість процесу – до двох годин. Порівняно з іншими методами синтезу ВЕС характеризується рядом переваг, серед яких можна відмітити наступні:

- значно спрощується технологічна схема одержання МТС – відповідає необхідності у проміжних стадіях підготовки порошкоподібних тугоплавкого металу й неметалу;
- ВЕС дає змогу реалізувати процес синтезу на атомарному рівні, отже, за нижчих температур;
- вихідні компоненти для синтезу можуть бути вибрані з низки менш дефіцитних і коштовних сполук тугоплавких металів і неметалів;
- можливість управління процесом синтезу та формою осадів, що дає змогу одержувати продукт як у формі порошків з регульованою дисперсністю, що не потребують розмелювання, так і в формі покриттів;

- можливість застосування розплавів, як реакційного середовища та спеціальних катодних контейнерів дає змогу осаджувати покриття на зерна дисперсних матеріалів;
- наступне відмивання МТС від сольової фази дозволяє одержувати продукт високого ступеня чистоти, а можливість корегування та регенерації електроліту робить процес синтезу безперервним, а технології – безвідхідними;
- ВЕС є перспективним для вирощування монокристалів тугоплавких сполук.

Можливі недоліки методу: необхідність очищення катодних продуктів, а також складнощі одержання сполук строго визначеного складу (табл. 1). Ці недоліки цілком можуть бути нівельованими розробкою безперервних процесів електролізу, підбиранням легкоплавких і дешевих розчинників і вихідних компонентів синтезу, всебічним вивченням структури та властивостей електролітів і процесів електролізу.

Висновки. Порівняльний аналіз розглянутих методів синтезу тугоплавких сполук показав, що синтез з розчинів у розплавах, електроліз і металотермічне відновлення оксидів є найменш розробленими методами. Водночас вони надзвичайно перспективні.

Бібліографічний перелік

1. Лобода П., Федорчук В., Кисла Г., Сисоєв М. Матеріалознавство тугоплавких металів та сполук : навчальний посібник. Центр навчальної літератури, 2017. 320 с. ISBN 978-617-673-667-7.
2. Бірюкович Л.О. Кристалохімія тугоплавких сполук : навчальний посібник. Київ : НТУУ «КПІ», 2016. 112 с.
3. Андриевский Р.А. Тугоплавкие соединения: новые подходы и результаты. *Успехи физических наук*. 2017. Т. 187, № 3. С. 296–310.
4. Геворкян Е.С. Семченко Г.Д., Тимофеева Л.А. Нові матеріали та технології їх отримання : підручник. Харків : УкрДУЗТ, 2015. 341 с.
5. Malyshev V.V., Kushkhov H.B., Shapoval V.I. High-temperature electrochemical synthesis of carbides, silicides, and borides of VI-B group metals in ionic melts. *J. Appl. Electro-chemistry*. 2002. Vol. 32. No. 5. P. 573–579.
6. Шаповал В.И., Малышев В.В., Новоселова И.А., Кушхов Х.Б. Современные проблемы высокотемпературного электрохимического синтеза соединений переходных металлов IV–VI А групп. *Успехи химии*. 1995. Т. 64. № 2. С. 133–141.
7. Малышев В.В., Кушхов Х.Б. Успехи высокотемпературного электрохимического синтеза в ионных расплавах на рубеже веков. *Журнал общей химии*. 2004. Т. 74. Вып. 8. С. 1233–1240.
8. Malyshev V.V., Novosyolova I.A., Shapoval V.I. HTES of refractory metal-nonmetal compounds in ionic melts. *Molten Salts Bulletin*. 1997. No. 63. P. 2–8.
9. Жигуц Ю.Ю., Похмурський В.І., Скиба Ю.Ю., Легета Я.П. Матеріали, синтезовані металотермією і СВС-процесами. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія: Фізика*. 2004. Вип. 16. С. 93–103.
10. Соболев Б.М., Куриный В.В., Марьин С.Б. Основы технологии получения металлов и сплавов : учебное пособие. Комсомольск-на-Амуре : ФГБОУ ВПО «КнАГТУ», 2014. 168 с. ISBN 978-5-7765-1111-0.
11. Родзевич А.П. Физико-химические методы металлургических процессов : учебное пособие. Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2010. 298 с. ISBN 978-5-98298-000-0.
12. Алымов М.И. Порошковая металлургия нанокристаллических материалов. Москва : Наука, 2007. 169 с. ISBN 978-5-02-034110-4.
13. Поленов Ю.В., Лукин М.В., Егорова Е.В. Физико-химические основы нанотехнологий : учебное пособие. Иваново, 2013. 196 с. ISBN 978-5-9616-0473-3.
14. Новоселова И.А., Малышев В.В., Шаповал В.И., Кушхов Х.Б., Девяткин С.В. Теоретические основы технологий высокотемпературного электрохимического синтеза в ионных расплавах. *Теоретические основы химической технологии*. 1997. Т. 31. № 3. С. 286–295.
15. Новоселова И.А., Кушхов Х.Б., Малышев В.В., Шаповал В.И. Теоретические основы и практическая реализация технологий ВЭС карбида вольфрама в ионных расплавах. *Теоретические основы химической технологии*. 2001. Т. 35. № 2. С. 185–198.

16. Малышев В.В. Теоретические основы и практическая реализация технологий ВЭС силицидов и боридов хрома, молибдена и вольфрама в ионных расплавах. *Теоретические основы химической технологии*. 2002. Т. 36. № 1. С. 75–88.

References

1. Loboda P., Fedorchuk V., Kysla H., Sysoiev M. Materialoznavstvo tuhoplavkykh metaliv ta spoluk : navchalnyi posibnyk [Materials science of refractory metals and compounds : textbook] Tsentr navchalnoi literatury, 2017. 320 p. ISBN 978-617-673-667-7.
2. Biriukovych L.O. Krystalokhimiia tuhoplavkykh spoluk : navchalnyi posibnyk [Crystal chemistry of refractory compounds : textbook] Kyiv : NTUU «KPI», 2016. 112 p.
3. Andriyevskiy R.A. Tugoplavkiye soyedineniya: novyye podkhody i rezultaty [Refractory compounds: new approaches and results]. *Uspekhi fizicheskikh nauk*. 2017. Vol. 187, No. 3. P. 296–310.
4. Gevorkian E.S., Semchenko H.D., Tymofeieva L.A. Novi materialy ta tekhnologii yikh otrymannia : pidruchnyk [New materials and technologies for their production : textbook] Kharkiv : UkrDUZT, 2015. 341 p.
5. Malyshev V.V., Kushkhov H.B., Shapoval V.I. High-temperature electrochemical synthesis of carbides, silicides, and borides of VI-B group metals in ionic melts. *J. Appl. Electrochemistry*. 2002. Vol. 32. No. 5. P. 573–579.
6. Shapoval V.I., Malyshev V.V., Novoselova I.A., Kushkhov Kh.B. Sovremennyye problemy vysokotemperaturnogo elektrokhimicheskogo sinteza soyedineniy perekhodnykh metallov IV–VI A grupp [Modern problems of high-temperature electrochemical synthesis of compounds of transition metals IV–VI A groups]. *Uspekhi khimii*. 1995. Vol. 64. No. 2. P. 133–141.
7. Malyshev V.V., Kushkhov Kh.B. Uspekhi vysokotemperaturnogo elektrokhimicheskogo sinteza v ionnykh rasplavakh na rubezhe vekov [Advances in high-temperature electrochemical synthesis in ionic melts at the turn of the century]. *Zhurnal obshchey khimii*. 2004. Vol. 74. Iss. 8. P. 1233–1240.
8. Malyshev V.V., Novosyolova I.A., Shapoval V.I. HTES of refractory metal-nonmetal compounds in ionic melts. *Molten Salts Bulletin*. 1997. No. 63. P. 2–8.
9. Zhyhuts Yu.Yu., Pokhmurskyi V.I., Skyba Yu.Yu., Leheta Ya.P. Materialy syntezovani metalotermiieiu i SVS-protsesamy [Materials synthesized by metallothermy and SHS processes]. *Naukovyi visnyk Uzhhorodskoho universytetu. Seriya: Fizyka*. 2004. Iss. 16. P. 93–103.
10. Sobolev B.M., Kuriniy V.V., Marin S.B. Osnovy tekhnologii polucheniya metallov i splavov : uchebnoye posobiye [Fundamentals of the technology of obtaining metals and alloys : textbook] Komsomolsk-na-Amure : FGBOU VPO «KnAGTU», 2014. 168 p. ISBN 978-5-7765-1111-0.
11. Rodzevich A.P. Fiziko-khimicheskiye metody metallurgicheskikh protsessov : uchebnoye posobiye [Physicochemical Methods of Metallurgical Processes : textbook] Tomsk : Izd-vo Tomskogo politekhnicheskogo universiteta, 2010. 298 p. ISBN 978-5-98298-000-0.
12. Alymov M.I. Poroshkovaya metallurgiya nanokristallicheskikh materialov [Powder metallurgy of nanocrystalline materials] Moskva : Nauka, 2007. 169 p. ISBN 978-5-02-034110-4.
13. Polenov Yu.V., Lukin M.V., Yegorova Ye.V. Fiziko-khimicheskiye osnovy nanotekhnologiy : uchebnoye posobiye [Physical and chemical foundations of nanotechnology : textbook] Ivanovo, 2013. 196 p. ISBN 978-5-9616-0473-3.
14. Novoselova I.A., Malyshev V.V., Shapoval V.I., Kushkhov Kh.B., Devyatkin S.V. Teoreticheskiye osnovy tekhnologiy vysokotemperaturnogo elektrokhimicheskogo sinteza v ionnykh rasplavakh [Theoretical foundations of technologies for high-temperature electrochemical synthesis in ionic melts]. *Teoreticheskiye osnovy khimicheskoy tekhnologii*. 1997. Vol. 31. No. 3. P. 286–295.
15. Novoselova I.A., Kushkhov Kh.B., Malyshev V.V., Shapoval V.I. Teoreticheskiye osnovy i prakticheskaya realizatsiya tekhnologiy VES karbida volframa v ionnykh rasplavakh [Theoretical foundations and practical implementation of HTES technologies for tungsten carbide in ionic melts]. *Teoreticheskiye osnovy khimicheskoy tekhnologii*. 2001. Vol. 35. No. 2. P. 185–198.
16. Malyshev V.V. Teoreticheskiye osnovy i prakticheskaya realizatsiya tekhnologiy VES silitsidov i boridov khroma, molibdena i volframa v ionnykh rasplavakh [Theoretical foundations and practical implementation of HTES technologies for silicides and borides of chromium, molybdenum and tungsten in ionic melts]. *Teoreticheskiye osnovy khimicheskoy tekhnologii*. 2002. Vol. 36. No. 1. P. 75–88.

Malyshev Victor, Professor, Doctor of Technical Sciences, Open International University of Human Development “Ukraine”

Gab Angelina, Associate Professor, Candidate of Chemical Sciences, Open International University of Human Development “Ukraine”

Shakhnin Dmytro, Associate Professor, Candidate of Chemical Sciences, Open International University of Human Development “Ukraine”

Nesterenko Tetiana, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhia national university

Rumyantsev Volodyslav, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhia national university

Lichkonenko Nataliya, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhia national university

COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF REFRACTORY COMPOUNDS SYNTHESIS METHODS

Based on the analysis of classifications of methods for synthesis of refractory compounds given in the literature and compliance with the principles of adequacy of starting components and type of chemical reactions (kinetic mechanism – a certain number and sequence of reaction stages), classification of methods for synthesis of these compounds is proposed. It includes six methods: direct synthesis of elements; synthesis from solutions in melts; metallothermic reduction of metal oxides; reduction of oxides and other compounds by non-metals and their compounds; gas phase synthesis; electrolysis of melts and solutions in melts (high-temperature electrochemical synthesis). The essence, advantages and disadvantages of each method are singled out. Each synthesis method is reflected in the main indicators of technologies and characteristics of synthesized compounds: the presence of inexpensive and affordable components, simplicity of equipment and technologies, control of the synthesis process, large scale, process continuity, finished products, single crystals, accurate compound composition, purity, high yield and simplicity product department, application in industry. The main indicators of the existing methods of realization of synthesis methods are given, namely: initial components, synthesis temperature, atmosphere in the cell, process duration. The main advantages of direct synthesis from elements are the possibility of obtaining large quantities of refractory compounds and the short duration of the process, and the disadvantage is the difficulty in obtaining the exact composition of the compound. The main advantages of synthesis from solutions in melts are the simplicity of the synthesis process and the possibility of obtaining compounds of a certain contribution, and the disadvantages – low product yield and cost of expensive solvents.

Keywords: synthesis methods, refractory compounds, kinetic mechanism of reactions, classification, indicators, technologies

Стаття надійшла 15.10.2021 р.