

УДК 546.831 : 261-38-193

ХИМИЯ

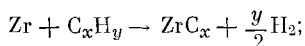
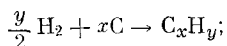
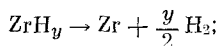
Ю. Г. ЗАЙНУЛИН, С. И. АЛЯМОВСКИЙ, Г. П. ШВЕЙКИН,
член-корреспондент АН СССР П. В. ГЕЛЬД

СИНТЕЗ КАРБИДОВ ЦИРКОНИЯ В РАСПЛАВЕ NaCl

Чаще всего получение карбидов переходных металлов осуществляется либо в вакууме, либо в среде восстановительного или инертного газа ⁽¹⁾, что существенно осложняет аппаратное оформление процесса. В связи с этим, а также и некоторыми другими соображениями в ряде случаев для синтеза карбидов используются расплавленные металлы или сплавы. Так, например, Мак — Кенна ⁽²⁾ получал карбид тантала из металла и углерода, контактировавших с жидким алюминием, перегретым до 2000° С. В последнее время появились работы ⁽³⁻⁵⁾, в которых синтез карбидов осуществлялся хотя и при более низких температурах (до 1000°), но требовал более продолжительного времени. Для этого использовались жидкие цинк и его сплавы с магнием. Однако данных о возможности реализации и об особенностях процесса получения карбидов (и других тугоплавких соединений) с использованием относительно легкоплавких солей к настоящему времени в литературе не имеется. В этом сообщении приводятся результаты опытов по синтезу образцов карбидов циркония в расплаве NaCl ⁽⁶⁾.

Первоначально брикеты тщательно измельченных и смешанных порошков иодидного циркония и ламповой сажи (зольность <0,1%), рассчитанных на получение карбида, помещались в жидкий хлористый натрий ($t_{пл} = 800^\circ \text{C}$ ⁽⁷⁾) и выдерживались в нем при 850° в течение минуты. После охлаждения спека хлорид натрия выщелачивали водой, а твердый остаток подвергался рентгенофазовому анализу. Как оказалось, полученный конечный продукт содержал лишь исходные компоненты. То же самое имеет место и после более продолжительных нагревов, а также при замене циркония его двуокисью.

Иная картина наблюдается при использовании гидрида циркония ZrH_y ($y = 1,40$). В этом случае осуществляется довольно быстрое (1—3 сек.) и взрывоподобное взаимодействие реагентов, сопровождающееся резким повышением температуры. Кроме того, оно характеризуется заметным газовыделением, о чем свидетельствует сильное разбухание помещенных в расплав брикетов. Механизм протекающего в этих условиях взаимодействия в согласии с соображениями и данными, изложенными в работах ^(8, 9), можно описать, например, следующей схемой;



Быстрое нагревание смеси $\text{ZrH}_y + x\text{C}$ в расплаве NaCl с температурой 850° прежде всего приводит к выделению водорода (возможно, и атомарного) из исходного гидрида. Об этом свидетельствует, в частности, и эндотермический эффект при 607°, наблюдаемый на термограмме ZrH_y . Благодаря этому значительно развивается и активизируется поверхность металла, а выделяющийся водород, связываясь с углеродом, образует углеводороды или их радикалы. При этом жидкая фаза выполняет не только роль своеобразного нагревателя, но и удерживает газообразные водород и угле-

водороды вблизи частиц металла, а также предохраняет конечный продукт от окисления. В этих условиях весьма интенсифицируется перенос атомов углерода от частиц сажи к поверхности кристаллов циркония и их взаимодействие друг с другом. Этому также способствует и увеличение времени контактирования газа-переносчика с конденсированными реагентами, а также наличие в расплаве ионов хлора и образование галлоидоводородов ⁽¹⁰⁾.

Таблица 1

Химический состав и периоды решетки * (a , Å) карбидов циркония по результатам нашей работы и исследований ^(11, 12)

x в ZrC_x	Наши данные	По ⁽¹¹⁾	По ⁽¹²⁾
0,60	4,683	4,678	4,692
0,71	4,687	4,684	4,697
0,78	4,690	4,688	4,701
0,92	4,693	4,692	4,701

* Значения a сняты с графика зависимости период решетки—состав.

Естественно, высказанные соображения о возможном механизме взаимодействия, основанные на косвенных данных, нуждаются в уточнении и детализации.

В табл. 1 представлены характеристики полученных описанным способом — препаратов карбида циркония (образцы содержали до 0,2+0,3 вес. % свободного углерода). Как видно из экспериментальных результатов, периоды решетки синтезированных образцов ZrC_x удовлетворительно согласуются с данными ⁽¹¹⁾, но несколько отличаются от результатов, приводимых в исследовании ⁽¹²⁾. Это, по-видимому, связано с загрязнением препаратов ZrC_x примесями азота, кислорода, а возможно и водорода. В заключение отметим, что несмотря на кратковременность синтеза образующиеся карбиды достаточно однородны по составу, о чем свидетельствует разрешение K_{α} -дублета для линий, расположенных в больших углах.

Институт химии
Уральского научного центра
Академии наук СССР
Свердловск

Поступило
26 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. Я. Косолапова, Карбиды, М., 1968, стр. 55. ² P. M. McKenna, Metal. Progr., 36, 192 (1939). ³ А. П. Обухов, В. Н. Гурин и др., Неорганические материалы, 4, 527 (1968). ⁴ W. N. Gurin, A. P. Obuchow et al., Planseeber. f. Pulvermet., 19, 86 (1971). ⁵ E. I. Petkus, I. R. Johnson, K. K. Strunfenberg, Nucl. Appl., 4, 388 (1968). ⁶ Ю. Г. Зайнуллин, С. И. Алямовский и др., Авт. свид. № 305745, 1971. ⁷ Справочник химика, 1, Л.—М., 1963, стр. 603. ⁸ В. И. Михеева, Гидриды переходных металлов, Изд. АН СССР, 1960, стр. 88. ⁹ R. Schenck, F. Kurzen, H. Wesselkoch, Zs. anorg. u. allgem. Chem., 203, 159 (1932). ¹⁰ G. Hüttig, Powd. Met., 5, 30 (1950). ¹¹ F. Benesovsky, E. Rudy, Planseeber. f. Pulvermet., 8, 66 (1960). ¹² R. V. Sara, J. Am. Ceram. Soc., 48, 243 (1965).