

УДК 544.653.1: 546+546.281+546.76+621.3.035.45

В.В. Малишев^(1,2), професор, доктор техн. наук
 Д.Б. Шахнін⁽¹⁾, науковий співробітник, канд. хім. наук
 Л.А. Молотовська⁽¹⁾, канд. хім. наук
 Н.Ф. Кущевська⁽²⁾, професор, доктор техн. наук
 А.І. Габ⁽²⁾, ст. науковий співробітник, канд. хім. наук
 Дж. Шустер⁽³⁾, професор

СИНТЕЗ СИЛІЦИДІВ ХРОМУ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИМИ ТА ХІМІЧНИМИ МЕТОДАМИ В ЙОННИХ РОЗПЛАВАХ

⁽¹⁾ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, м. Київ

⁽²⁾ Університет «Україна», м. Київ

⁽³⁾ Віденський університет, м. Відень, Австрія

Як результат вивчення електрохімічної поведінки хром- і кремнійвмісних розплавів, процесів безструмового дифузійного насичення та металотермічного відновлення встановлено умови синтезу силіцидів хрому у вигляді покриттів і високодисперсних порошків.

Ключові слова: силіциди, галогенідно-оксидні розплави, високодисперсні порошки, електрохімічний синтез, безструмове дифузійне насичення, металотермічний синтез

В результате изучения электрохимического поведения хром- и кремнийсодержащих расплавов, процессов бестокового диффузионного насыщения и металлотермического восстановления установлены условия синтеза силицидов хрома в виде покрытий и высокодисперсных порошков.

Ключевые слова: силициды, галогенидно-оксидные расплавы, высокодисперсные порошки, электрохимический синтез, бестоковое диффузионное насыщение, металлотермический синтез

As a result of the study of electrochemical behavior of chromium- and silicon containing melts, processes of currentless diffusion saturation and metallothermic reduction, conditions for synthesis of chromium silicides in the form of coatings and superfine powders were established.

Keywords: silicides, halide-oxide melts, superfine powders, electrochemical synthesis, currentless diffusion saturation, metallothermic synthesis

Вступ. Силіциди хрому знаходять широке застосування у різних областях сучасної науки та техніки. Це обумовлено їх цінними фізико-хімічними властивостями, а також екологічною безпечністю. Залежно від вмісту силіцію властивості силіцидів хрому змінюються з переходом від фаз із низьким вмістом силіцію (Cr_3Si) до каркасних структур Cr_5Si_3 та $CrSi_2$. Силіциди хрому характеризуються високими температурами плавлення (~1500...1800 °C), що зумовлює їх широке застосування як захисних покриттів для конструкційних матеріалів, а також деталей агрегатів, що працюють за умов впливу агресивних середовищ [1-4]. На особливу увагу дослідників заслуговує дисиліцид хрому ($CrSi_2$) як високотемпературний напівпровідниковий матеріал із вузькою шириною забороненої зони (0,35 eV). Перспективним є його використання в мікроелектроніці, зокрема, для створення термоелектричних перетворювачів енергії, які можуть працювати у поєднанні з кремнієвими сонячними елементами. Створення ефективних термоелектроперетворювачів пов'язано із одержанням

матеріалів із високим коефіцієнтом добротності (ZT). На даний час одними з найкращих перетворювачів вважаються сплави Bi_2Te_3 та Sb_2Te_3 , які мають коефіцієнт $ZT \sim 1,0$ за температури 25 °C. Але, ці матеріали не завжди підходять для створення термоелектричних перетворювачів, які працюють за високої температури. Для сполуки $CrSi_2$ значення коефіцієнта ZT дорівнює 0,25, проте діапазон робочої температури становить 700...800 C [2,5].

Дослідження в галузі силіцидів розвиваються у напрямку пошуку методів синтезу сполук визначеного складу та властивостей. Силіциди перехідних металів одержують методами механічного розмелу, самопоширювального високо-температурного синтезу, плазмового розпилення, гарячого пресування або поєднанням декількох методів. Проте ці методи є досить витратними, оскільки потребують дуже чистих вихідних матеріалів, а процес очищення хрому та силіцію передбачає споживання значної кількості енергії та забруднення навколишнього середовища. Перевагою методів електрохімічного синтезу (ЕС) силіцидів у галогенідних розплавах є використання як вихідних матеріалів не елемен-

тарного хрому та силіцію, а хром- та кремнійвмісних сполук. Завдяки тому, що взаємодія хрому та силіцію відбувається в йонних галогенідвмісних розплавах, температура синтезу силіцидів хрому методами ЕС є на порядок нижчою. Серед проблем, які ускладнюють використання даного методу, головними є некерваність процесу синтезу та складність одержання однофазних сполук силіцидів. Тому, для одержання продукту визначеного складу та морфології актуальним є встановлення умов електрохімічного синтезу силіцидів хрому. Необхідно дослідити взаємодію комплексів хрому і силіцію, термодинамічні та кінетичні закономірності механізму спільного електровідновлення йонів хрому та силіцію у хлоридно-фторидних розплавах, фазовий склад, структуру й властивості утворених при цьому сполук інтерметалідів, оскільки в літературі такі дані відсутні [4,6-8].

Аналіз літературних даних показав, що механізм електровідновлення йонів хрому в розплавлених галогенідних системах детально вивчено: електровідновлення $Cr(III)$ у хлоридних та фторидних розплавах здійснюється переважно у дві оборотні або квазіоборотні стадії $Cr(III) \Rightarrow Cr(II) \Rightarrow Cr(0)$. У хлоридно-фторидних розплавах за високої швидкості поляризації стадія $Cr(II) \Rightarrow Cr(0)$ є необоротною. У галогенідно-оксидних розплавах відновлення $Cr(VI)$ відбувається в одну стадію з перенесенням одного або трьох електронів. Відновлення йонів силіцію у фторидних розплавах може відбуватися як в одну оборотну стадію з перенесенням чотирьох електронів: $Si(IV) \Rightarrow Si(0)$ так і в дві оборотні стадії з послідовним перенесенням двох електронів на кожній стадії: $Si(IV) \Rightarrow Si(II) \Rightarrow Si(0)$. У хлоридно-фторидних розплавах процес є дво-стадійним і контролюється дифузією. Стадія $Si(II) \Rightarrow Si(0)$ може бути ускладненою реакціями диспропорціонування [9-12]. Ці результати використано під час розробки процесів спільного електровідновлення йонів силіцію з йонами хрому в хлоридно-фторидних розплавах.

Перспективними напрямками досліджень сьогодні вважаються синтез сполук та інтерметалідів силіцію, титану та хрому з іншими тугоплавкими металами та неметалами й одержання наночарів силіцію графеноподібної структури [3-5]. Силіциди металів IV-VIB груп є перспективними матеріалами для нових галузей техніки, які пов'язано з використанням високих температур, швидкостей, навантажень, агресивних середовищ, напівпровідникових матеріалів. Серед альтернативних методів одержання покриттів і нанокристалічних порошків силіцидів металів

IV-VIB груп заданого стехіометричного складу перспективними є електрохімічний синтез, безструмове дифузійне насичення та металотермічне відновлення сполук металів IV-VIB груп і силіцію лужними та лужноземельними металами [13-17].

Мета роботи полягала у встановленні механізму спільного електрохімічного та хімічного розряду комплексів хрому та силіцію в хлоридно-фторидних розплавах, виявленні взаємозв'язку між умовами електрохімічного синтезу, безструмового дифузійного насичення та металотермічного синтезу, структурою й фізико-хімічними властивостями силіцидів хрому.

Методика експерименту. Методи дослідження:

- циклічна вольтамперометрія (дослідження електрохімічного відновлення йонів силіцію та хрому);

- рентгенофазовий аналіз (РФА): визначення фазового складу одержаних порошків силіцидів хрому;

- скануюча та трансмісійна електронна мікроскопія (SEM, TEM): вивчення структури, морфології та розмірів синтезованих зразків силіцидів;

- рентгеноспектральний мікроаналіз (РСМА): визначення розподілу хімічних елементів у досліджених зразках;

- інфрачервона спектроскопія (ІЧ): дослідження будови оксофторидних комплексів хрому та силіцію;

- диференціальна скануюча калориметрія та термогравіметричний аналіз (ДСК/ТГА): визначення оксидаційної стійкості зразків дисиліциду хрому.

Головна частина досліджень. Обладнання, методики експериментів, а також умови виконання досліджень детально подано у роботах [6,18,19].

Результати та їх обговорення.

Термодинамічне обґрунтування можливості електрохімічного синтезу силіцидів хрому здійснено із використанням табличних даних термодинамічних властивостей індивідуальних сполук хрому та силіцію за температури 800 °С. Рівноважні потенціали (E_p) виділення хрому, силіцію та силіцидів хрому було визначено на основі розрахунків напруги розкладання їх кисневмісних сполук відносно кисневого електроду порівняння за формулою:

$$E_p = -\frac{\Delta G}{n \cdot F}, \quad (1)$$

де ΔG – змінювання вільної енергії Гіббса утворення силіциду хрому; n – кількість електронів, F – стала Фарадея.

Одержані дані потенціалів виділення хрому, силіцію та силіцидів хрому наведено у табл. 1.

Таблиця 1 – Термодинамічні властивості реакцій відносно кисневого електроду порівняння ($T = 800$ °C)

Реакція	Змінювання енергії Гіббса ΔG , кДж	Рівноважний потенціал виділення E_p , В
$2K_2CO_4 \Rightarrow 2K_2O + 2Cr + 3O_2$	+1592,8	-1,37
$2Cr_2O_3 \Rightarrow 4Cr + 3O_2$	+1718,1	-1,48
$SiO_2 \Rightarrow Si + O_2$	+717,3	-1,86
$6Cr_2O_3 + 4SiO_2 \Rightarrow 4Cr_3Si + 13O_2$	+7482,1	-1,49
$10Cr_2O_3 + 12SiO_2 \Rightarrow 4Cr_5Si_3 + 27O_2$	+1585,0	-1,52
$2Cr_2O_3 + 4SiO_2 \Rightarrow 4CrSi + 7O_2$	+4285,9	-1,59
$2Cr_2O_3 + 8SiO_2 \Rightarrow CrSi_2 + 11O_2$	+7095,4	-1,67

Порядок виділення хрому, силіцію та силіцидів хрому є наступним: $Cr \Rightarrow Cr_3Si \Rightarrow Cr_5Si_3 \Rightarrow CrSi \Rightarrow CrSi_2 \Rightarrow Si$. Отже, електрохімічний синтез силіцидів у системі «хром - силіцій» є можливим у кінетичному режимі за значень потенціалу більше, ніж потенціал виділення силіцію.

Встановлено механізм електровідновлення йонів силіцію (IV) в хлоридному розплаві $NaCl-KCl_{екв}$ (800 °C). Показано, що введення фторсилікату калію (K_2SiF_6) до хлоридного розплаву призводить до появи хвилі електровідновлення $Si(IV)$ на скловуглецевому електроді за потенціалів -1,5...-2,0 В (рис. 1, криві 2-5).

Прямо пропорційне зростання граничного струму (i_p) із збільшенням концентрації K_2SiF_6 в розплаві відбувається до значення $6,8 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ (табл. 2).

Таблиця 2 – Залежність струму піка i_p електровідновлення йонів $Si(IV)$ у розплаві $NaCl-KCl$ від концентрації $C(K_2SiF_6)$

i_p , А/см ²	0,138	0,274	0,402	0,538	0,798	0,804	0,884
$C(K_2SiF_6) \cdot 10^{-3}$, моль/см ³	1	2	3	4	5	6	7

Для визначення кількості електронів, що беруть участь в електродному процесі, здійснено аналіз вольтамперних кривих 2-5 (рис. 1) за загально прийнятою методикою [20,21] у напівлогарифмічних координатах $E - \lg[i/(i_d - i)]$ та одержано значення $\alpha_n = 1,9$; валентність силіцію під час розрахунків приймали рівною чотирьом.

Під час аналізу вольтамперних кривих 2-5 за рівнянням [20,21]:

$$E_{p/2} - E_p = \frac{1,857R \cdot T}{\alpha_n \cdot F} \quad (2)$$

одержано значення $\alpha_n = 0,6...0,7$ для різних концентрацій K_2SiF_6 . Одержані результати свід-

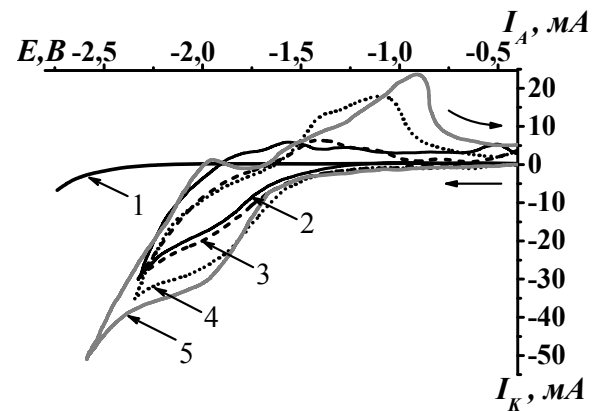


Рисунок 1 - Вольтамперограми розплаву $NaCl-KCl_{екв}-K_2SiF_6$. $C(K_2SiF_6)$: 1 - 0; 2 - $0,45 \cdot 10^{-5}$; 3 - $0,91 \cdot 10^{-5}$; 4 - $2,27 \cdot 10^{-5}$; 5 - $4,54 \cdot 10^{-5}$ моль/см³. $T = 800$ °C; катод - скловуглець, $v = 0,1$ В/с

чать, що процес електровідновлення комплексів $Si(IV)$ у розплаві $NaCl-KCl_{екв}-K_2SiF_6$ (800 °C) є необоротним, із перенесенням чотирьох електронів. На необоротність процесу розряду йонів $Si(IV)$ вказує і форма поляризаційних кривих. Рентгенофазовим аналізом продуктів потенціостатичного електролізу, за потенціалу хвилі 1,5 В, виявлено осад металевого силіцію.

Досліджено механізм спільного електровідновлення комплексів хрому та силіцію в розплаві $NaCl-KCl_{екв}-K_2SiF_6-K_2CrO_4$ (800 °C) на скловуглецевому електроді. Показано, що хромат-йон (CrO_4^{2-}) на фоні хлоридних розплавів слабополяризуючих катіонів Na^+ і K^+ не виявляє електрохімічної активності до потенціалів розкладан-

ня фонового електроліту (рис. 2, крива 1). Введення сильнополяризованих фторсилікат-йонів (SiF_6^{2-}) до розплаву $NaCl-KCl_{екв}$, який містить аніон CrO_4^{2-} , призводить до появи хвиль електровідновлення на $i-E$ кривих за потенціалів $-0,8$ та $-1,5$ В, граничний струм яких зростає із збільшенням концентрації CrO_4^{2-} і SiF_6^{2-} (рис. 2, криві 2-4), що відбувається із збільшенням концентрації SiF_6^{2-} до рівня концентрації CrO_4^{2-} у розплаві, а за надлишку SiF_6^{2-} припиняється і не залежить від концентрації фторсилікату.

Прямо пропорційна залежність граничного струму від концентрації CrO_4^{2-} у розплаві $NaCl-KCl-K_2SiF_6$ (табл. 3) та значення дифузійної константи $i_d/nFC = 4,3 \cdot 10^{-5}$ м/с свідчить про дифузійну природу граничного струму електровідновлення комплексів хрому.

Таблиця 3 – Залежність струму піка i_p електровідновлення комплексів хрому в розплаві $NaCl-KCl_{екв}-K_2SiF_6-K_2CrO_4$ від концентрації $C(K_2SiF_6)$

$i_p, A/cm^2$	$\frac{0,028}{0,043}$	$\frac{0,050}{0,062}$	$\frac{0,055}{0,081}$	$\frac{0,056}{0,091}$	$\frac{-}{0,091}$	$\frac{-}{0,091}$	$\frac{-}{0,091}$
$C(K_2SiF_6) \cdot 10^{-3}$ моль/см ³	0,2	0,5	0,8	1,1	1,4	1,7	2,0

Примітка: чисельник - $C K_2CrO_4 = 1,03 \cdot 10^{-5}$ моль/см³; знаменник - $C K_2CrO_4 = 0,51 \cdot 10^{-5}$ моль/см³

Для визначення кількості електронів, які переносяться в електродному процесі, та характеру стадії перенесення заряду стаціонарні вольт-амперні залежності було проаналізовано у напівлогарифмічних координатах $E - \lg(i_d - i)$. Нахил цих залежностей для різних концентрацій калійхромату, що становить близько 80 мВ, і значення $n = 2,95$ відповідають трьохелектронній оборотній стадії перенесення заряду. Рентгенофазовим аналізом продуктів потенціостатичного електролізу за потенціалу хвилі $-0,8$ В, виявлено осад оксиду хрому Cr_2O_3 .

Досліджено механізм кислотно-основної взаємодії оксоаніона CrO_4^{2-} з фторид-йонем SiF_4^{2-} у розплаві $NaCl-KCl_{екв}-K_2SiF_6-K_2CrO_4$. Спектроскопічним методом встановлено будову електрохімічно активних частинок (ЕАЧ). Показано, що під час внесення K_2SiF_6 до розплаву $NaCl-KCl_{екв}-K_2CrO_4$ в ІЧ-спектрах спостерігається розщеплення смуги поглинання 884 см⁻¹, яка пов'язана із смугою валентних коливань тетраедричного аніону CrO_4^{2-} та появу смуги в області 958 см⁻¹, яка не відноситься до смуг поглинання йонів CrO_4^{2-} чи SiF_4^{2-} (рис. 3, крива 3). Це пояснюється тим, що під час введення SiF_4^{2-} із сильною поляризовуючою дією до хлоридного розплаву, який містить хромат-йони, відбувається витіснення аніонів O^{2-} із координаційної сфери

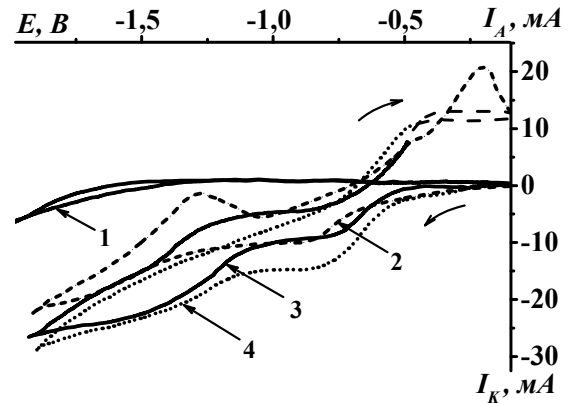
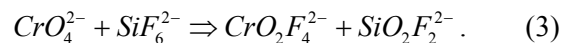


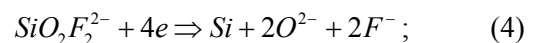
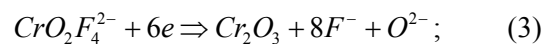
Рисунок 2 – Вольтамперограми розплаву $NaCl-KCl_{екв}-K_2SiF_6-K_2CrO_4$: 1 - $C(K_2SiF_6) = 0$ і $C(K_2CrO_4) = 0,51 \cdot 10^{-5}$ моль/см³; 2 - $C(K_2SiF_6) = 2,3 \cdot 10^{-5}$, $C(K_2CrO_4) = 0,51 \cdot 10^{-5}$ моль/см³; 3 - $C(K_2SiF_6) = 2,3 \cdot 10^{-5}$, $C(K_2CrO_4) = 1,03 \cdot 10^{-5}$ моль/см³; 4 - $C(K_2SiF_6) = 4,5 \cdot 10^{-5}$, $C(K_2CrO_4) = 1,03 \cdot 10^{-5}$ моль/см³.

CrO_4^{2-} аніонами F^- та послаблення зв'язку $Cr-O$ у комплексі. Смуга поглинання $\nu = 958$ см⁻¹ може відноситися до валентних коливань октаедричного комплексу $CrO_2F_4^{2-}$, який утворюється внаслідок координації аніоном F^- аніона CrO_4^{2-} . Смуги поглинання в області $\nu = 795$ см⁻¹ та $\nu = 1132$ см⁻¹ можуть відноситися до валентних коливань зв'язків $Si-O$ або $Si-O-F$, оскільки спектри поглинання оксофторсилікату знаходяться близько 800 та 1100 см⁻¹.

Встановлено, що електрохімічно активні частинки $CrO_2F_4^{2-}$ і $SiO_xF_y^{4-2x-y}$ ($SiO_2F_2^{2-}$) утворюються за механізмом руйнування оксоаніона CrO_4^{2-} та фторсилікат-йона SiF_4^{2-} внаслідок їх внутрішньосферної аніонізації йонами F^- і O^{2-} . Фторсилікат калію K_2SiF_6 відіграє роль не лише джерела силіцію, а і акцептора йонів O^{2-} для утворення оксофторидних комплексів хрому та силіцію:



Електрохімічні реакції, що відбуваються на катоді можна записати як:



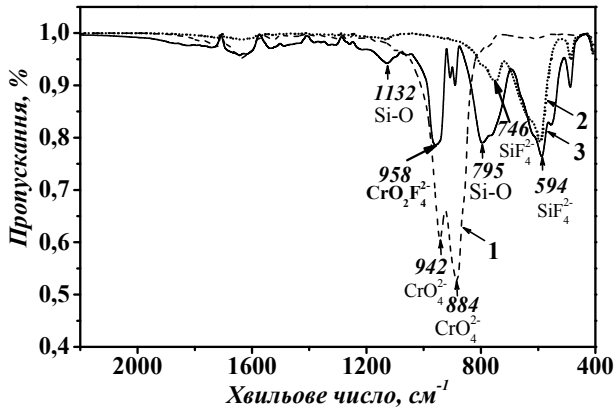
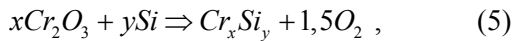
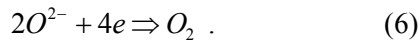


Рисунок 3 – ІЧ-спектри системи $\text{NaCl-KCl}_{\text{екв.}}-\text{K}_2\text{CrO}_4-\text{K}_2\text{SiF}_6$: 1 - $\text{NaCl-KCl}_{\text{свт.}}-\text{K}_2\text{CrO}_4$ ($0,5 \cdot 10^{-5}$ моль/см³); 2 - $\text{NaCl-KCl}_{\text{екв.}}-\text{K}_2\text{SiF}_6$ ($1,04 \cdot 10^{-5}$ моль/см³); 3 - $\text{NaCl-KCl}_{\text{екв.}}-\text{K}_2\text{CrO}_4$ ($0,5 \cdot 10^{-5}$ моль/см³) - K_2SiF_6 ($1,04 \cdot 10^{-5}$ моль/см³)



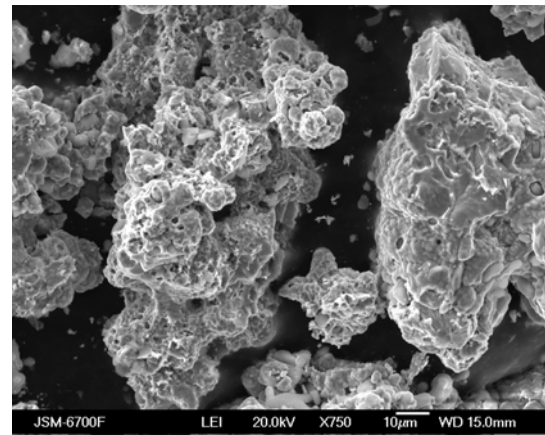
а на аноді:



Оскільки потенціали виділення оксофторидних комплексів хрому та силіцію значно відрізняються $-0,8$ та $-1,5$ В, відповідно, синтез силіцидів хрому відбувається за кінетичним режимом.



а)



б)

Рисунок 4 - SEM продуктів потенціостатичного електролізу із розплаву:

а) $\text{KCl-NaCl}_{\text{екв.}}-\text{K}_2\text{CrO}_4$ (2 мас. %) - K_2SiF_6 (10 мас. %), $\tau = 60$ хв;

б) $\text{KCl-NaCl}_{\text{свт.}}-\text{CrF}_3$ (1 мас. %) - K_2SiF_6 (5 мас. %), $\tau = 45$ хв.

Таким чином, процес електросинтезу силіцидів хрому може відбуватися в такій послідовності: електровідновлення комплексів хрому у вигляді Cr або Cr_2O_3 , електровідновлення йонів

Електрохімічний синтез силіцидів хрому здійснювали із розплавів $\text{NaCl-KCl}_{\text{екв.}}-\text{K}_2\text{SiF}_6-\text{K}_2\text{CrO}_4$ і $\text{NaCl-KCl}_{\text{екв.}}-\text{K}_2\text{SiF}_6-\text{CrF}_3$. Використання розплаву $\text{NaCl-KCl}_{\text{екв.}}-\text{K}_2\text{SiF}_6-\text{CrF}_3$ обумовлено виключенням наявності у продуктах електролізу оксидів та нижчим ступенем окиснення хрому в сполуці CrF_3 . Оптимізація процесу електросинтезу зводилася до визначення режиму одержання силіциду CrSi_2 , який характеризується найбільш цінними властивостями. Мольне співвідношення сполук хрому та силіцію становило $\text{Cr} : \text{Si} = 1:2$. З метою визначення оптимальних умов електрохімічного синтезу силіцидів хрому досліджено вплив складу розплаву та тривалості електролізу на склад одержаного продукту (табл. 4). Знайдено, що оптимальна тривалість електролізу розплаву $\text{KCl-NaCl}_{\text{екв.}}-\text{K}_2\text{CrO}_4$ (2 мас. %) - K_2SiF_6 (10 мас. %) для одержання однофазного CrSi_2 становить 60 хв. У разі використання розплаву $\text{KCl-NaCl}_{\text{екв.}}-\text{CrF}_3$ (1 мас. %) - K_2SiF_6 (5 мас. %) однофазний продукт Cr_3Si одержано за тривалості електролізу 45 хв.

На рис. 4,а зображено результати скануючої електронної мікроскопії однофазних силіцидів CrSi_2 та Cr_3Si (рис. 4,б). Показано, що частинки CrSi_2 мають вигляд голчастих кристалів розміром $150 \dots 200 \mu\text{m}$, а розмір частинок Cr_3Si знаходиться у межах $25 \dots 100 \mu\text{m}$.

силіцію на поверхні вже виділеного раніше хрому або оксиду хрому, взаємодія на атомарному рівні хрому та силіцію з утворенням різних за складом силіцидних фаз хрому.

Таблиця 4 – Залежність фазового складу продукту електролізу від складу розплаву і тривалості електролізу ($T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, напруга на ванні 3...4 В, катод – W)

Склад розплаву	Тривалість електролізу, хв				
	15	30	45	60	90
$KCl-NaCl_{екв}-K_2CrO_4(2\text{ мас. \%})-K_2SiF_6(10\text{ мас. \%})$	Cr_2O_3	Cr_2O_3, Cr_3Si	$Cr_5Si_3, CrSi_2$	$CrSi_2$	$CrSi_2, Si$
$KCl-NaCl_{екв}-CrF_3(1\text{ мас. \%})-K_2SiF_6(5\text{ мас. \%})$	Cr	Cr, Cr_3Si	Cr_3Si	Cr_3Si, Cr_5Si_3	Cr_3Si, Cr_5Si_3, Si

Досліджено кінетичні параметри утворення та властивості покриттів MSi_2 ($M = Cr, Mo, W$) за безструмового дифузійного насичення силіцієм тугоплавких металів у хлоридно-фторидних розплавах. Під час синтезу силіцидних покриттів методом безструмового перенесення силіцію на поверхню металічних пластинок хрому в галогенідному розплаві використовували системи $NaCl-KCl_{екв}-NaF(20\text{ мольн. \%})-Na_2SiF_6(5\text{ мольн. \%})$ та $NaCl-KCl_{екв}-NaF(20\text{ мольн. \%})-Na_2SiF_6(10\text{ мольн. \%})$ із додаванням порошку силіцію 20 мольн. % від маси всієї суміші [22].

Кінетику утворення покриттів силіцидів під час дифузійного насичення металів VI В групи силіцієм у розплаві $NaCl-KCl_{екв}-NaF(20\text{ мольн. \%})-Na_2SiF_6(5\text{ мольн. \%})+20\text{ мольн. \%}$ силіцію було досліджено методом гравіметрії (рис. 5). Як кількісну характеристику дифузійного насичення приймали змінювання маси досліджених зразків на одиницю площі поверхні (P) протягом заданого часу. Результати експериментів апроксимували рівнянням:

$$P = k_m \cdot \tau^n, \quad (7)$$

де τ – тривалість процесу, год.; k_m – константа швидкості процесу, $г/(см^2 \cdot год^n)$; n – показник ступеня. Розсіювання емпіричних значень P відносно кривої (7), що описує експериментальну залежність, оцінювали величиною відносної похибки ($\Delta P/P, \%$).

Параболічна залежність змінювання питомої маси від часу дифузійного насичення хрому, молибдену та вольфраму силіцієм у системі $NaCl - KCl_{екв} - NaF(20\text{ мольн. \%}) - Na_2SiF_6(5\text{ мольн. \%})$ та значення показника ступеня рівняння (1) для всіх досліджених систем $n \sim 0,5$ (табл. 5) свідчать, що лімітуючою стадією процесу є ди-

фузія атомів силіцію у твердій фазі. Більш інтенсивне зростання маси зразків за температури $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ вказує на те, що швидкість дифузії атомів силіцію із збільшенням температури підвищується.

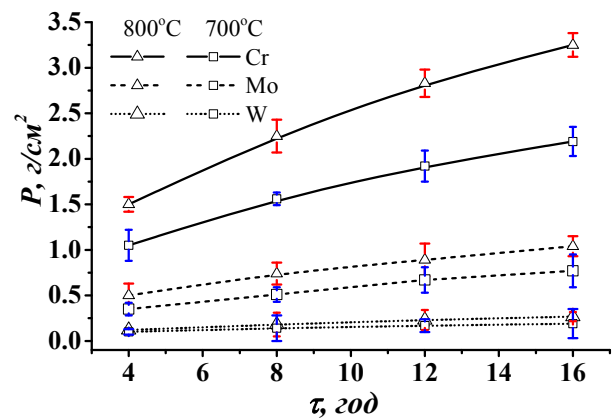


Рисунок 5 – Залежність питомої маси P зразків металів від часу насичення τ силіцієм при різних температурах

Показано, що на поверхні молибдену та вольфраму формуються добре зчеплені з металічною основою покриття, товщиною близько $40\text{ }\mu\text{m}$ (рис. 6,а) і $15\text{ }\mu\text{m}$ (рис. 6,в), відповідно. За результатами рентгеноспектрального мікроаналізу побудовано карти розподілення атомів силіцію в поверхні молибдену (рис. 6,б) та вольфраму (рис. 6,г). Знайдено, що на поверхні молибдену та вольфраму створюються однофазні дифузійні шари. Атомне співвідношення металу та силіцію на всій області силіцидного покриття становить близько 33 і 67 ат. %, відповідно, що відповідає формулі силіциду MSi_2 ($M = Mo, W$).

Таблиця 3 – Значення коефіцієнтів рівняння (1) для досліджуваних систем $M-Si$ ($M = Cr, Mo, W$)

Метал	Час дифузійного насичення, год.	$k_m, \text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{год}^n)$		n	
		700 °C	800 °C	700 °C	800 °C
хром	8	0,48	0,67	0,50	0,58
	12	0,54	0,69	0,51	0,57
	16	0,62	0,83	0,45	0,49
молібден	8	0,17	0,23	0,53	0,56
	12	0,17	0,29	0,55	0,45
	16	0,16	0,23	0,46	0,55
вольфрам	8	0,05	0,05	0,48	0,50
	12	0,05	0,05	0,45	0,58
	16	0,06	0,06	0,43	0,53

Показано, що на поверхні молібдену та вольфраму формуються добре зчеплені з металічною основою покриття, товщиною близько 40 μm (рис. 6,а) і 15 μm (рис. 6,в), відповідно. За результатами рентгеноспектрального мікроаналізу побудовано карти розподілення атомів силіцію в поверхні молібдену (рис. 6,б) та вольфраму (рис. 6,г). Знайдено, що на поверхні молібдену та вольфраму створюються однофазні дифузійні шари. Атомне співвідношення металу та силіцію на всій області силіцидного покриття становить близько 33 і 67 ат. %, відповідно, що відповідає формулі силіциду MSi_2 ($M = Mo, W$).

Для оцінки швидкості дифузії у системах $M-Si$ ($M = Cr, Mo, W$) було обчислено коефіцієнт дифузії (D) за рівнянням:

$$D = \frac{d^2}{4\tau}, \quad (8)$$

де d – товщина покриття, м^2 , τ – тривалість експерименту, с.

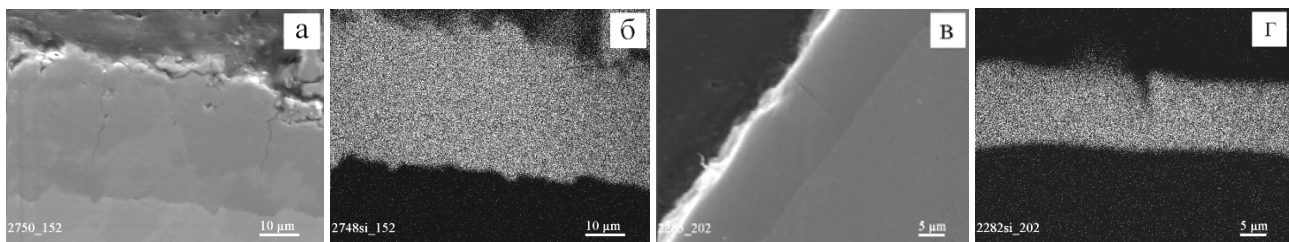
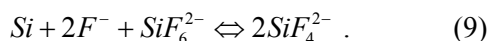


Рисунок 6 - Мікроструктура поперечного перерізу дифузійних покриттів $Mo-Si$ (а), $W-Si$ (в) та карта розподілення атомів силіцію (б, г) в поверхні металу (розплав $\text{NaCl-KCl}_{\text{екв}}-\text{NaF}$ (20 мольн. %) $-\text{Na}_2\text{SiF}_6$ (5 мольн. %), $T = 800^\circ\text{C}$, $\tau = 15$ год)

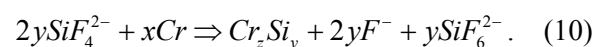
За одночасною наявністю у розплаві йонів SiF_6^{2-} та елементарного силіцію відбувається реакція репропорціонування з утворенням йонів нижчого ступеня окиснення SiF_4^{2-} :



На поверхні металу йони SiF_4^{2-} диспропорціонують до SiF_6^{2-} і елементарного силіцію [див. рівняння (10)], який дифундує в поверхню мета-

Значення D для системи «хром-молібден» складає $3,5 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, для системи «молібден-силіцій» – $1,85 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, для $W\text{Si}_2$ – $0,69 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$. Отже, швидкість дифузійного насичення силіцієм хрому, у два рази більша, ніж молібдену та у п'ять разів більша, ніж вольфраму. Встановлено оптимальне співвідношення компонентів розплаву та тривалості експерименту, за яким відбувається утворення однофазного покриття CrSi_2 . Збільшення в розплаві частки фторсилікату натрію (Na_2SiF_6) до 10 мольн. % та тривалість експерименту не більше восьми годин призводить до формування однофазного покриття силіциду товщиною близько 19 μm . За тривалості експерименту більше 8 год. між металеву основою хрому та шаром дисиліциду формується шар силіциду CrSi товщиною $\geq 1,0 \mu\text{m}$, що може бути пов'язано із зниженням концентрації фторсилікату в розплаві.

левої пластинки хрому, утворюючи з нею сплав силіциду хрому:



Підвищення вмісту фторсилікат-йонів у розплаві прискорює перенесення силіцію до поверхні хрому. Відповідно, підвищується швидкість дифузії атомів силіцію у твердій фазі, що є дуже важливим на початковій стадії утворення силі-

цидного покриття. Оскільки відбувається процес взаємної дифузії через шар силіциду: атомів силіцію в напрямку до металевої основи й атомів хрому в протилежному напрямку, – покриття формується на поверхні металу. Припускається, що формування багатофазного покриття та погане зчеплення його з металевою основою спричинене більшою швидкістю дифузії атомів металу порівняно зі швидкістю дифузії атомів силіцію. У разі систем «молібден - силіцій» та «вольфрам - силіцій» швидкість дифузії атомів металів у цих системах є набагато нижчою порівняно зі швидкістю дифузії атомів силіцію, що пояснюється більш щільною структурою металів.

З метою дослідження закономірностей процесу утворення силіцидів хрому відновленням хром- і кремнійвмісних сполук активними металами (*K, Na, Mg, Ca*) в температурному інтервалі 600...1000 °С виконано термодинамічні розрахунки значення змінювання енергії Гіббса (ΔG) за схемою реакції (10), де $Cr_xSi_y = Cr_3Si, Cr_5Si_3, CrSi, CrSi_2$.

Встановлено, що зменшення значення змінювання енергії Гіббса відбувається в ряду: $Mo > Cr > Na > K$ із збільшенням температури для всіх силіцидів. Така закономірність пояснюється положенням цих металів-відновників у ряду активності металів. За зменшенням значення змінювання енергії Гіббса силіциди розташовуються у наступному порядку: $CrSi_2 > CrSi > Cr_5Si_3 > Cr_3Si$. Виходячи із результатів термодинамічних розрахунків встановлено, що із збільшенням вмісту силіцію у складі силіциду термодинамічна ймовірність утворення сполуки знижується.

Під час синтезу силіцидів хрому методом спільного відновлення хром- і кремнійвмісних сполук як вихідні реагенти використовували хлорид хрому ($CrCl_3$) і фторсилікат натрію (Na_2SiF_6), що взято у стехіометричних співвідношеннях 3:1, 5:3, 1:1 та 1:2. Як активні метали-відновники виступали металеві натрій і магній. Показано, що дифракційні піки продуктів, одержаних натрійтермічним відновленням, відповідають сполукам $Cr_3Si, Cr_5Si_3, CrSi$ та $CrSi_2$. Домішок чи інших фаз силіцидів на рентгенограмах не виявлено. Під час використання металевого магнію в реакціях спільного відновлення хлориду хрому та фторсилікату натрію, залежно від їх вихідного співвідношення, було одержано силіциди $Cr_3Si, Cr_5Si_3, CrSi$ та $CrSi_2$. Проте, згідно з даними РФА, окрім фаз силіцидів знайдено домішку фториду магнію (MgF_2), яка погіршує якість одержаних продуктів.

Значення періоду кристалічної ґратки силіцидів хрому, що обчислено за формулою Вульфа-Брегга [23], відповідають літературним даним: для Cr_3Si ($a = 4,62 \text{ \AA}$) та $CrSi$ ($a = 4,61 \text{ \AA}$) – кубічний, для Cr_5Si_3 ($a = 9,12 \text{ \AA}; c = 4,43 \text{ \AA}$) – тетрагональний, $CrSi_2$ ($a = 4,45 \text{ \AA}; c = 6,31 \text{ \AA}$) – гексагональний сингонії.

Результати дослідження мікроструктури порошоків методом ТЕМ показали, що розмір частинок силіцидів, одержаних натрійтермічним відновленням складає $< 1,0 \text{ \mu m}$ у діаметрі. Через малі розміри частинки силіциду агломеровано між собою, що є результатом їх високої поверхневої енергії. Розмір частинок, одержаних магнійтермічним відновленням становить $1...3 \text{ \mu m}$.

Таким чином, встановлено, що використання більш активного металу (натрію) в реакціях відновлення хром- і кремнійвмісних сполук сприяє підвищенню дисперсності частинок одержаного продукту.

Для дослідження стійкості до окиснення методами диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) і термогравіметричного аналізу (ТГА) було обрано дисиліциди хрому, одержані електролізом (рис.7,а), безструмовим перенесенням (рис. 7,б) і натрійтермічним відновленням (рис. 7,в), як найбільш цінні з точки зору їх фізико-хімічних властивостей. Вимірювання виконували за допомогою термоаналізатора «NETZSCH» STA 449 F1 Jupiter в атмосфері повітря за температури до 1000 °С та швидкості змінювання температури 10 град/хв. Результати ТГА показали, що маси зразків до температури 600 °С не змінюються. Збільшення маси в інтервалі температури 600...1000 °С для порошоків $CrSi_2$, одержаних методами електролізу й натрійтермічного відновлення, становлять 5,1 та 4,7 % (рис. 7,а,в), відповідно, а покриття, одержане безструмовим перенесенням – 5,8 % (рис. 7,б). На кривих ДСК спостерігають один значний екзотермічний пік за температури 800 °С для порошку дисиліциду хрому, одержаного електролізом (рис.7,а), тоді як екзотермічний пік на ДСК кривій в області 700 °С спостерігають під час досліджень зразків $CrSi_2$, одержаних безструмовим перенесенням та натрійтермічним відновленням (рис. 7,б-в). Виконуючи кореляцію кривих ТГА і ДСК, встановлено, що окиснення порошку $CrSi_2$, одержаного електролізом, відбувається за температури близько 800 °С, тоді як температура окиснення зразків, одержаних безструмовим перенесенням та натрійтермічним відновленням, становить 700 °С. Окиснення лише незначної частини поверхні зразків $CrSi_2$ можна пояснити утворенням на їх поверхні за-

хисного шару SiO_2 , що перешкоджає подальшому окисненню силіциду.

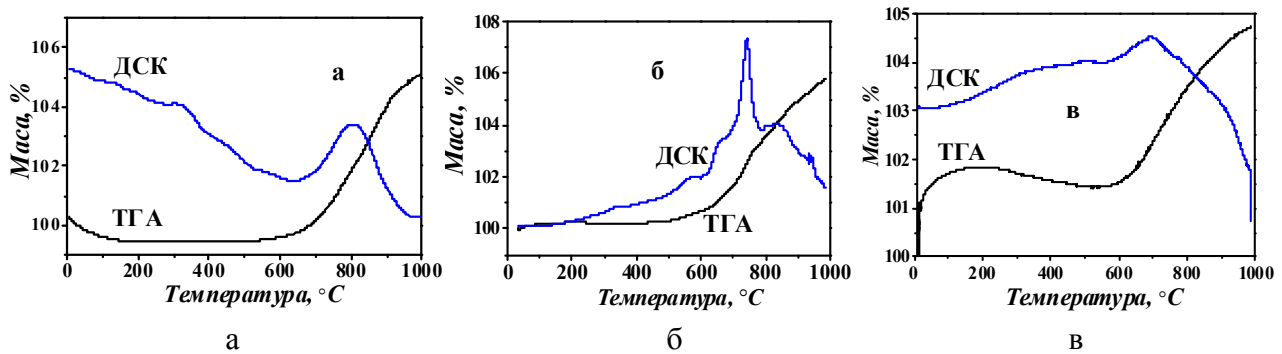


Рисунок 7 – Результати диференціальної скануючої калориметрії і термогравіметричного аналізу (ДСК/ТГА) зразків $CrSi_2$, одержаних електролізом (а), безструмовим перенесенням (б) і натрійтермічним відновленням (в)

Висновки

1. Встановлено, що необхідною умовою для спільного розряду йонів хрому та силіцію в розплаві $NaCl-KCl_{екв}-K_2SiF_6-K_2CrO_4$ є утворення оксофторидних комплексів унаслідок кислотно-основної взаємодії хромат-йонів CrO_4^{2-} із фторсилікат-йонами SiF_4^{2-} .

2. Електровідновлення йонів хрому(VI) до Cr_2O_3 у розплаві $NaCl-KCl_{екв}-K_2SiF_6-K_2CrO_4$ відбувається в одну триелектронну оборотну стадію та контролюється дифузією.

3. Встановлено оптимальні умови (склад електроліту, тривалість процесу) електролізу розплавів $NaCl-KCl_{екв}-K_2SiF_6-K_2CrO_4$ та $NaCl-KCl_{екв}-K_2SiF_6-CrF_3$ для одержання однофазних порошків силіцидів $CrSi_2$ та Cr_3Si за молярним співвідношенням хром-кремнійвмісних компонентів 1:2.

4. Дослідження кінетичних параметрів дифузійного насичення хрому, молібдену та вольфраму силіцієм у розплаві $NaCl-KCl_{екв}-NaF(20 \text{ мольн. \%})-Na_2SiF_6(5 \text{ мольн. \%}) + SiF(20 \text{ мольн. \%})$ за температури 700...800 °C показали, що лімітую-

чою стадією процесу є дифузія атомів силіцію в твердій фазі.

5. Показано, що за безструмовим перенесенням силіцію на метали VI В групи в розплаві $NaCl-KCl_{екв}-NaF(20 \text{ мольн. \%})-Na_2SiF_6(5 \text{ мольн. \%}) + SiF(20 \text{ мольн. \%})$ ($T = 800 \text{ °C}$, $\tau = 15 \text{ год.}$) на поверхні молібдену та вольфраму формуються однофазні покриття MSi_2 ($M = Mo, W$) товщиною 40 і 15 μm , відповідно, а на поверхні хрому – покриття товщиною близько 70 μm , що складається з різних фаз силіцидів.

7. Встановлено, що в результаті спільного відновлення хлориду хрому ($CrCl_3$) і фторсилікату натрію (Na_2SiF_6), взятих у мольному співвідношенні 1:2, 1:1, 5:3 та 3:1, металевим натрієм або магнієм можна одержати однофазні силіциди $CrSi_2$, $CrSi$, Cr_5Si_3 , Cr_3Si .

8. Досліджена оксидційна стійкість дисперсних порошків і покриттів дисиліциду хрому до температури 1000 °C в атмосфері повітря. Встановлена стійкість усіх зразків до температури 700 °C.

Бібліографічний список

1. **Винокуров, Л. И.** Силіциди [Текст] / Л. И. Винокуров, В. Ю. Иванов. – М. : Наука, 1991. – 136 с. – Библиогр.: с. 134-135. – 750 экз.
2. **Borisenko, V. T.** Semiconducting silicides [Text] / V. T. Borisenko. – Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2000. – 302 p. – Bibliogr.: p. 298-300. – 600 copy.
3. **Lovering, D. G.** Molten Salt Technology [Text] / D. G. Lovering. – New York : Plenum Press, 1982. – 530 p. – Bibliography in end of every part. – 1000 copy.
4. **Малишев, В. В.** Високотемпературна електрохімія та електроосадження металів IV-VIA груп та їх сполук в йонних розплавах [Текст] / В.В. Малишев. – Київ : Університет «Україна», 2004. – 323 с. – Бібліогр.: с. 293-323. – ISBN 966-7979-52-0. – 300 экз.
5. **Reeson, K. I.** Is the a future for semiconducting silicides? [Text] / K. I. Reeson, J. Sharpe, M. Harry // Microelectronic Engineering. – 2000. – Vol. 50, No. 1-4. – Pp. 223-235. – Bibliogr.: p. 235.
6. **Молотовская, Л. А.** Синтез дисперсных порошков силіцидов металлов VIB группы электролизом галогенидно-оксидных расплавов [Текст] / Л. А. Молотовская, Д. Б. Шахнин, Н. Н. Ускова, В. В. Малышев // Вопросы химии и химической технологии. – 2016. – Т. 1 (105). – С. 66-71. – Библиогр.: с. 71.

7. **Molotovska, L.** Synthesis of VI Group Metals Silicides Dispersed Powders by Electrolysis of haslide-Oxide Melts [Text] / L. Molotovska, D. Shakhnin, N. Uskova, V. Malyshev // J. Chem. Chem. Eng. – 2016. – No. 1 – Pp. 7-12. – Bibliog.: p. 12.
8. **Devyatkin, S. V.** Electrochemical Synthesis of Titanim Silicides from Molten Salts [Text] / S. V. Devyatkin, O. I. Boiko, N. N. Uskova, G. Kaptay // J. Phys. Sci. – 2001. – Vol. 56, No. 11. – Pp. 739-745. – Bibliog.: 744-745.
9. **Bieber, A.-L.** Silicon Electrodeposition in Molten Salts [Text] / A.-L. Bieber, L. Massot, P. Taxil // Electrochimica Acta. – 2011. – Vol. 62. – Pp. 282-289. – Bibliog.: 289.
10. **Ying, C. A. I.** Purification of metallurgical grade silicon by electrorefining in molten salts [Text] / C. A. I. Ying, L. U. O. Xue-tao, W. Shu-laun // Trans Nonferrous Met. Soc. China. – 2012. – Vol. 22. – Pp. 3105-3112. – Bibliog.: 3111-3112.
11. **Кушхов, X. Б.** Электровосстановление кремния (IV) на фоне расплава NaCl-Na₃AlF₆ [Текст] / X. Б. Кушхов, В. В. Малышев, С. Г. Гасвиани, В. И. Шаповал // Украинский химический журнал. – 1991. – Т. 57, № 10. – С. 1097-1100. – Библиогр.: с. 1100.
12. **Молотовська, Л. А.** Електроосадження силіцію на матеріали на основі графіту [Текст] / Л. А. Молотовська, Д. Б. Шахнін, В. В. Малишев // Металлофізика. Новейшие технологии. – 2011. – Т. 33, № 13. – С. 583-586. – Библиогр.: с. 586.
13. **Wasserscheid, P.** Ionic Liquids in Synthesis [Text] / P. Wasserscheid, T. Welton. – Wiley-VCH, 2007. – 776 p. – Bibliography in end of every part. – 800 copy.
14. **Gaune-Escard, M.** Molten Salts and Ionic Liquids: Never the Twain? [Text] / M. Gaune-Escard, K.R. Seddon. – Wiley, 2010. – 441 p. – Bibliog.: p. 438-441. – 800 copy.
15. **Kosuke, I.** Electrochemistry in Nonaqueous Solutions [Text] / I. Kosuke. – Wiley-VCH, 2009. – 432 p. – Bibliography in end of every part. – 800 copy.
16. **Abbott, A. P.** Application of Ionic Liquids to the Electrodeposition of Metals [Text] / A. P. Abbott, K. J. McKenzie // Phys Chem. Chem. Phys. – 2006. – Vol. 8. – Pp. 4265-4279. – Bibliog.: p. 4277-4279.
17. **Endres, F.** Electrodeposition from Ionic Liquids [Text] / F. Endres, D. McFarlane, A. Abbott. – Weinheim, Wiley-VCH, 2008. – 388 p. – Bibliog.: p. 385-388. – 400 copy.
18. **Молотовська, Л. А.** Безструмове формування покриття дисиліциду хрому на поверхні хрому в розплавах солей / Л. А. Молотовська, Д. Б. Шахнін, В. В. Малишев [Текст] // Украинский химический журнал. – 2013. – Т. 79, № 12. – С. 111-114. – Библиогр.: с. 114.
19. **Молотовська, Л. А.** Отримання дисиліциду хрому методами металотермічного відновлення та прямого синтезу [Текст] / Л. А. Молотовська, Д. Б. Шахнін, В. В. Малишев // Порошкова металургія. – 2014. – Т. 53, № 7. – С. 13-19. – Библиогр.: с. 19.
20. **Плэмбек, Дж.** Электрохимические методы анализа [Текст] / Дж. Плэмбек. – М. : Мир, 1995. – 496 с. – Библиография в конце каждой главы. – 450 экз.
21. **Прохорова, Г. В.** Введение в электрохимические методы анализа [Текст] / Г. В. Прохорова. – М. : МГУ, 1999. – 196 с. – Библиогр.: с. 293-323. – 250 экз.
22. **Илющенко, Н. Г.** Взаимодействие металлов в ионных расплавах [Текст] / Н. Г. Илющенко, А. И. Анфиногенов, Н. И. Шуров. – М. : Наука, 1991. – 176 с. – Библиография в конце каждого раздела. – 570 экз.
Миркин, Л. И. Рентгеноструктурный анализ: Индексирование рентгенограмм: Справочное руководство [Текст] / Л. И. Миркин. – М. : Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1981. – 896 с. – Библиогр. : с. 851-859. – 9000 экз.

Стаття надійшла до редакції 07.10.2016 р.
Рецензент, проф. О.П. Крупа