

УДК 544.653.1: 546+546.281+546.76+621.3.035.45

## СИНТЕЗ СИЛІЦИДІВ ХРОМУ В ЙОННИХ РОЗПЛАВАХ

В. В. МАЛИШЕВ<sup>1,2</sup>, Д. Б. ШАХНІН<sup>2</sup>, А. І. ГАБ<sup>2</sup>,  
В. С. КУБЛАНОВСЬКИЙ<sup>1</sup>, Д. ШУСТЕР<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, Київ;

<sup>2</sup> Університет "Україна", Київ;

<sup>3</sup> Віденський університет, Австрія

Досліджено безструмове дифузійне насичення, металотермічне відновлення та електрохімічну поведінку хром- і силіцієвмісних розплавів та встановлено умови синтезу силіцидів хрому у вигляді покривів і високодисперсних порошків. Показано, що лімітувальною стадією дифузійного насичення хрому, молібдену і вольфраму силіцієм у хлоридно-фторидних розплавах є дифузія атомів силіцію в твердій фазі. Під час безструмового перенесення силіцію на метали VIB групи на їх поверхні формуються силіцидні покриття. Отримано порошки силіцидів спільним відновленням хлориду хрому (III) та фторсилікату натрію металевими натрієм або магнієм. Підібрано умови одержання порошків силіцидів хрому електролізом хлоридно-фторидних розплавів, які містять фторсилікат та хромат калію. Тривкість отриманих порошків силіцидів до окиснення зумовлена утворенням на їхній поверхні шару оксиду кремнію.

**Ключові слова:** *хром, кремній, силіциди, безструмове дифузійне насичення, металотермічне відновлення, електрохімічний синтез, високодисперсні порошки, електрохімічний синтез.*

**Вступ.** Силіциди металів IV–VIB груп є перспективними матеріалами для нових галузей техніки, які пов'язані з використанням високих температур, швидкостей, навантажень, агресивних середовищ, напівпровідникових матеріалів. Серед альтернативних методів одержання нанокристалічних порошків силіцидів металів IV–VIB груп заданого стехіометричного складу найуживанішими є безструмове дифузійне насичення, металотермічне відновлення сполук металів IV–VIB груп і силіцію лужними та лужноземельними металами та електрохімічний синтез (ЕС) із розплавів [1–6].

Силіциди хрому широко використовують у різних галузях сучасної науки і техніки. Це обумовлено цінними фізико-хімічними властивостями, високою термічною та хімічною стабільністю. Слід відмітити, що силіциди хрому є екологічно безпечними матеріалами. Вони характеризуються високими температурами плавлення (~ 1773...2073 К), що зумовлює їх широке застосування як захисних покривів для конструкційних матеріалів, створення деталей турбін і авіаційних двигунів, які працюють в умовах впливу агресивних середовищ [6, 7]. Особливої уваги заслуговує дисиліцид хрому (CrSi<sub>2</sub>) 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 [8].

Перевагою методів ЕС силіцидів у галогенідних розплавах є використання як вихідних матеріалів сполук хрому і кремнію. Завдяки взаємодії цих елементів

Контактна особа: В. В. МАЛИШЕВ, e-mail: viktor.malyshev.igic@gmail.com

в йонних галогенідних розплавах температура синтезу силіцидів хрому на порядок нижча, ніж для інших методів. Щоб отримати продукти визначеного складу і морфології, необхідно встановити умови електрохімічного синтезу силіцидів хрому [9–11]. Результати досліджень [12–16] щодо механізму електровідновлення йонів хрому та силіцію використано під час розроблення спільного електровідновлення йонів силіцію з йонами хрому в хлоридно-фторидних розплавах.

Мета роботи – встановити механізм спільного хімічного та електрохімічного розряду комплексів хрому і силіцію у хлоридно-фторидних розплавах, виявити взаємозв'язок між умовами безструмового дифузійного насичення, металотермічного відновлення, електрохімічного синтезу та структурою і фізико-хімічними властивостями силіцидів хрому.

**Методика експерименту.** Методи дослідження: рентгенофазовий аналіз (РФА) – визначення фазового складу одержаних порошків силіцидів хрому; сканувальна і трансмісійна електронна мікроскопія (СЕМ, ТЕМ) – вивчення структури, морфології, розмірів синтезованих зразків силіцидів; рентгеноспектральний мікроаналіз (РСМА) – визначення розподілу хімічних елементів у досліджуваних зразках; диференціальна сканувальна калориметрія і термогравіметричний аналіз (ДСК/ТГА) – визначення оксидаційної тривкості зразків дисиліциду хрому; циклічна вольтамперометрія – дослідження електрохімічного відновлення йонів силіцію і хрому; інфрачервона спектроскопія (ІЧ) – дослідження будови оксофторидних комплексів хрому і силіцію.

Детальніше обладнання, методики експериментів і підготовки реактивів, умови досліджень наведено у працях [17–19].

**Результати та їх обговорення.** *Безструмове дифузійне насичення силіцієм важкоплавких металів у хлоридно-фторидних розплавах.* Досліджено кінетичні параметри утворення і властивості покривів  $MSi_2$  ( $M = Cr, Mo, W$ ) за безструмового дифузійного насичення силіцієм важкоплавких металів у хлоридно-фторидних розплавах. Під час синтезу силіцидних покривів методом безструмового перенесення кремнію на поверхню металевих пластинок хрому в галогенідному розплаві використовували системи  $NaCl-KCl_{eut}-NaF$  (20 mol%)– $Na_2SiF_6$  (5 mol%) та  $NaCl-KCl_{eut}-NaF$  (20 mol%)– $Na_2SiF_6$  (10 mol%) із додаванням порошку кремнію 20 mol% від маси всієї суміші, запропоновані в праці [20].

Кінетику утворення покривів силіцидів під час дифузійного насичення металів VIB групи силіцієм у розплаві  $NaCl-KCl_{eut}-NaF$  (20 mol%)– $Na_2SiF_6$  (5 mol%) + 20 mol% Si дослідили методом гравіметрії (рис. 1). За кількісну характеристику дифузійного насичення прийняли зміну маси досліджуваних зразків на одиницю площі поверхні ( $P$ ) упродовж заданого часу. Результати експериментів апроксимували рівнянням

$$P = k_m \tau^n, \quad (1)$$

де  $\tau$  – тривалість процесу, h;  $k_m$  – константа швидкості процесу,  $g/(cm^2 \cdot h^n)$ ;  $n$  – показник степеня. Розсіювання емпіричних значень  $P$  відносно кривої (1), яка описує експериментальну залежність, оцінювали за відносною похибкою  $\Delta P/P$  (%).

Параболічна залежність зміни питомої маси від тривалості дифузійного насичення Cr, Mo, W силіцієм у системі  $NaCl-KCl_{eut}-NaF$  (20 mol%)– $Na_2SiF_6$  (5 mol%) та показник степеня  $n$  рівняння (1) для всіх досліджуваних систем  $\sim 0,5$  свідчать (табл. 1), що лімітувальною стадією процесу є дифузія атомів Si у твердій фазі. Суттєвіше збільшення маси зразків за температури 1073 К вказує на зростання швидкості дифузії атомів Si з підвищенням температури.

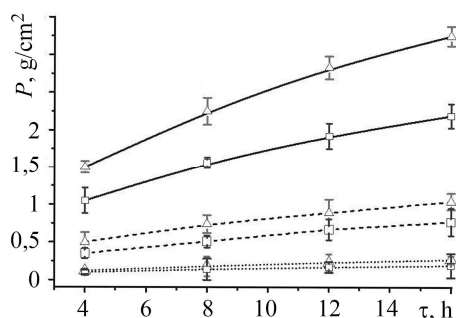


Рис. 1. Залежність питомої маси  $P$  зразків металів від тривалості насичення  $\tau$  силіцієм за температур 973 (□) та 1073 К (Δ): Cr – суцільна лінія; Mo – штрихова; W – пунктирна.

Fig. 1. Dependence of specific mass  $P$  of the metal samples on time  $\tau$  of saturation with silicon at temperatures 973 (□) and 1073 K (Δ): Cr – solid line; Mo – dashed; W – dotted.

Таблиця 1. Коefіцієнти рівняння (1) для досліджуваних систем M–Si (M = Cr, Mo, W)

Метал	$\tau$ , h	$k_m$ , g/(cm <sup>2</sup> ·h <sup>n</sup> )		$n$	
		973 K	1073 K	973 K	1073 K
Cr	8	0,48	0,67	0,5	0,58
	12	0,54	0,69	0,51	0,57
	16	0,62	0,83	0,45	0,49
Mo	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
W	8	0,05	0,05	0,48	0,5
	12	0,05	0,05	0,45	0,58
	16	0,06	0,06	0,43	0,53

Будову і фазовий склад одержаних покривів вивчали за допомогою сканувальної електронної мікроскопії і рентгеноспектрального мікроаналізу. Виявлено, що в умовах експерименту на поверхні хромової пластинки утворюється декілька структурних зон, які відрізняються за складом (рис. 2). Силіциди із низьким вмістом кремнію CrSi, Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> формуються ближче до металевої основи, тоді як силіцид CrSi<sub>2</sub> – на поверхні хрому. Товщина силіцидного шару ~ 70 μm.

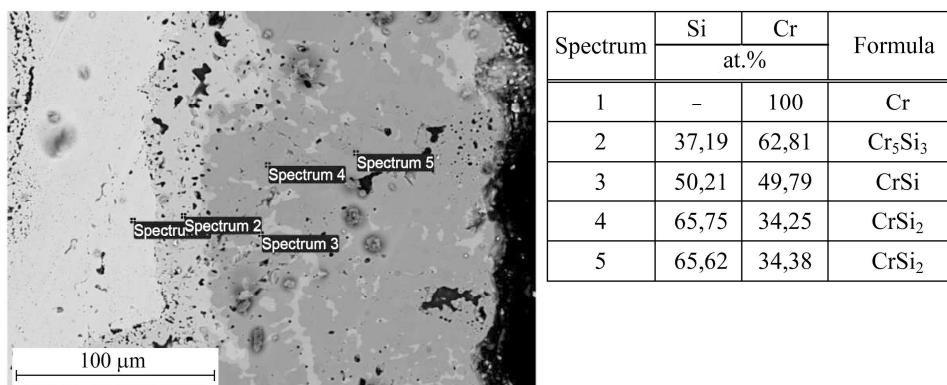


Рис. 2. Мікроструктура поперечного перерізу дифузійного покриття Cr–Si (розплав NaCl–KCl<sub>eut</sub>–NaF (20 mol%)–Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (5 mol%),  $T = 1073$  K,  $\tau = 15$  h).

Fig. 2. Microstructure of the cross-section of the Cr–Si diffusion coating (melt NaCl–KCl<sub>eut</sub>–NaF (20 mol%)–Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (5 mol%),  $T = 1073$  K,  $\tau = 15$  h).

Показано, що на поверхні молібдену і вольфраму формуються покриття з доброю адгезією до металевої основи, товщиною  $\sim 40 \mu\text{m}$  (рис. 3а) і  $15 \mu\text{m}$  (рис. 3с), відповідно. За результатами РСМА побудовано карти розподілення атомів силіцію на поверхні молібдену (рис. 3б) і вольфраму (рис. 3д). Встановлено, що на їхній поверхні утворюються однофазні дифузійні шари. Атомне співвідношення металу і силіцію на всій області силіцидного покриття становить  $\sim 33$  і  $67$  at.%, відповідно, що відповідає формулі силіциду  $\text{MSi}_2$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ).

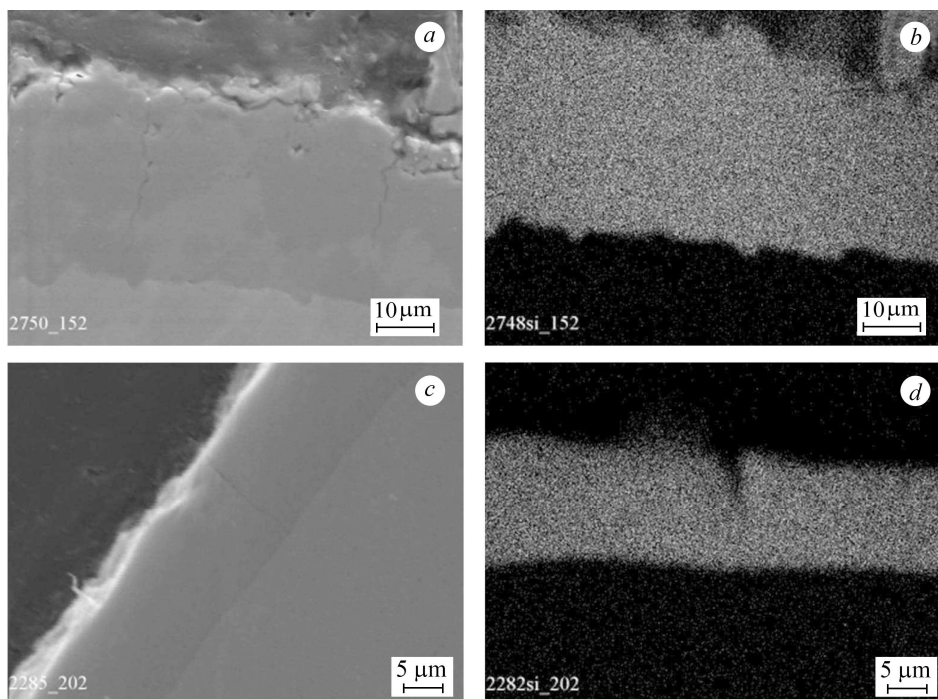


Рис. 3. Мікроструктура поперечного перерізу дифузійних покриттів Mo–Si (а), W–Si (с) та карта розподілення атомів силіцію (b, d) на поверхні металу (розплав  $\text{NaCl-KCl}_{\text{eut}}\text{-NaF}$  (20 mol%)– $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  (5 mol%),  $T = 1073 \text{ K}$ ,  $\tau = 15 \text{ h}$ ).

Fig. 3. Microstructure of the cross-section of Mo–Si (a), W–Si (c) diffusion coatings and the map of silicon atoms (b, d) distribution near the metal surface (melt  $\text{NaCl-KCl}_{\text{eut}}\text{-NaF}$  (20 mol%)– $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  (5 mol%),  $T = 1073 \text{ K}$ ,  $\tau = 15 \text{ h}$ ).

Щоб оцінити швидкість дифузії в системах M–Si ( $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ), обчислили її коефіцієнт  $D$  за рівнянням

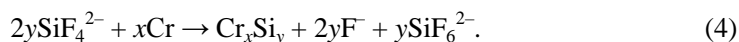
$$D = d^2 / 4\tau, \quad (2)$$

де  $d$  – товщина покриття, см;  $\tau$  – тривалість експерименту, с. Значення  $D$  для системи Cr–Si становить  $3,5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ , для Mo–Si –  $1,85 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ , для W–Si –  $0,69 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Отже, швидкість дифузійного насичення силіцієм хрому у 2 рази більша, ніж молібдену та у 5 разів більша, ніж вольфраму. Встановлено оптимальні співвідношення компонентів розплаву і тривалість експерименту, за яких утворюється однофазний покриття  $\text{CrSi}_2$ . Збільшення в розплав частки фторсилікату натрію ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ) до 10 mol% та тривалості експерименту до 8 h спричинило формування однофазного покриття силіциду завтовшки  $\sim 19 \mu\text{m}$ . За тривалості експерименту  $> 8 \text{ h}$  між металевою основою хрому і шаром дисиліциду формується шар силіциду  $\text{CrSi}$  товщиною  $\geq 1 \mu\text{m}$ , що може бути пов'язано зі зниженням концентрації фторсилікату в розплаві.

За одночасної присутності в розплаві йонів  $\text{SiF}_6^{2-}$  і елементарного Si відбувається реакція диспропорціонування з утворенням йонів нижчого ступеня окиснення  $\text{SiF}_4^{2-}$ :

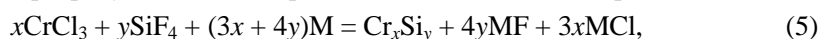


На поверхні металу йони  $\text{SiF}_4^{2-}$  диспропорціонують до  $\text{SiF}_6^{2-}$  і елементарного Si, який дифундує в поверхню хромової пластинки, утворюючи з нею сплав силіциду хрому:



Підвищення вмісту фторсилікат-йонів у розплаві прискорює перенесення силіцію до поверхні хрому. Відповідно зростає швидкість дифузії атомів силіцію в твердій фазі, що дуже важливо на початковій стадії утворення силіцидного покриття. Оскільки відбувається взаємна дифузія крізь шар силіциду: атомів Si в напрямку до металевої основи і атомів хрому в протилежному напрямку – покриття формується на поверхні металу. Можна припустити, що формування багатофазного покриття та погана його адгезія до металевої основи спричинені більшою швидкістю дифузії атомів металу порівняно із швидкістю дифузії атомів силіцію. В системах Mo–Si та W–Si швидкість дифузії атомів металів є набагато нижчою, ніж атомів силіцію, що пояснюється щільнішою структурою Mo і W.

**Металотермічний синтез силіцидів хрому.** Щоб дослідити закономірності утворення силіцидів хрому відновленням хром- і силіційвмісних сполук активними металами (K, Na, Mg, Ca) в температурному інтервалі 873...1273 K, виконали термодинамічні розрахунки зміни енергії Гіббса ( $\Delta G$ ) за схемою реакції:



де M = K, Na, Mg, Ca;  $\text{Cr}_x\text{Si}_y = \text{Cr}_3\text{Si}$ ,  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{CrSi}$ ,  $\text{CrSi}_2$ . Встановлено, що зменшення значення зміни енергії Гіббса відбувається в ряду  $\text{Mg} > \text{Ca} > \text{Na} > \text{K}$  зі збільшенням температури для всіх силіцидів. Цю закономірність пояснюють положенням цих метал-відновників у ряду активності металів. Зі зменшенням значення зміни енергії Гіббса силіциди розташовані у такому порядку:  $\text{CrSi}_2 > \text{CrSi} > \text{Cr}_5\text{Si}_3 > \text{Cr}_3\text{Si}$ . З огляду на результати термодинамічних розрахунків встановлено, що зі збільшенням вмісту Si у складі силіциду термодинамічна ймовірність утворення сполуки знижується.

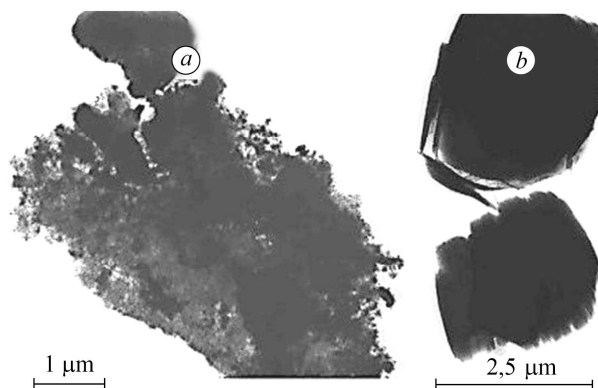
Під час синтезу силіцидів хрому методом спільного відновлення хром- і силіційвмісних сполук як вихідні реагенти використовували хлорид хрому ( $\text{CrCl}_3$ ) і фторсилікат натрію ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ), взяті у стехіометричних співвідношеннях 3:1, 5:3, 1:1 та 1:2. Як активні метал-відновники виступали металічний натрій і магній. Для розшифрування фазового складу використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових дифракційних стандартів (JSPDS) та програмне забезпечення Match (Germany). Показано, що дифракційні піки продуктів, які отримані натрійтермічним відновленням, відповідають сполукам  $\text{Cr}_3\text{Si}$ ,  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{CrSi}$  та  $\text{CrSi}_2$ . Домішок чи інших фаз силіцидів на рентгенограмах не виявлено. Аналіз рентгенограм показав, що за використання металічного магнію в реакціях спільного відновлення хлориду хрому і фторсилікату натрію отримали силіциди  $\text{Cr}_3\text{Si}$ ,  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{CrSi}$  та  $\text{CrSi}_2$  залежно від їх вихідного співвідношення. Однак, згідно з результатами РФА, крім фаз силіцидів, знайдено домішку фториду магнію ( $\text{MgF}_2$ ), яка погіршує якість одержаних продуктів.

Періоди кристалічної ґратки силіцидів хрому, обчислені за формулою Вульфа–Брегга, збігаються з літературними результатами: для  $\text{Cr}_3\text{Si}$  ( $a = 4,62 \text{ \AA}$ ) та  $\text{CrSi}$  ( $a = 4,61 \text{ \AA}$ ) відповідають кубічній, для  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$  ( $a = 9,12 \text{ \AA}$ ;  $c = 4,43 \text{ \AA}$ ) – тетрагональній,  $\text{CrSi}_2$  ( $a = 4,45 \text{ \AA}$ ;  $c = 6,31 \text{ \AA}$ ) – гексагональній сингонії.

Результати дослідження мікроструктури порошків методом ТЕМ показали, що розмір частинок силіцидів, отриманих натрійтермічним відновленням, становить  $< 1 \mu\text{m}$  в діаметрі (рис. 4а). Через малі розміри частинки силіциду агломеровані між собою, що є результатом їх високої поверхневої енергії. Розмір частинок, отриманих магнійтермічним відновленням, становить  $1 \dots 3 \mu\text{m}$  (рис. 4б).

Рис. 4. Трансмійсна електронна мікроскопія зразків  $\text{CrSi}_2$ , отриманих натрій- (а) та магнійтермічним відновленням (б).

Fig. 4. Transmission electron microscopy of  $\text{CrSi}_2$  samples obtained by sodio- (a) and magnesiothermic reduction (b).



Отже, встановлена кореляція між розмірами частинок силіцидів та природою метал-відновника свідчить, що використання натрію в реакціях відновлення хром- і силіційовмісних сполук сприяє підвищенню дисперсності частинок отриманого продукту.

**Електрохімічний синтез силіцидів хрому в хлоридно-фторидних розплавах.** Встановлено механізм електровідновлення йонів силіцію (IV) в хлоридному розплаві  $\text{NaCl-KCl}_{\text{eut}}$  (1073 K). Показано, що введення фторсилікату калію ( $\text{K}_2\text{SiF}_6$ ) в хлоридний розплав призводить до появи хвилі електровідновлення  $\text{Si(IV)}$  на скловуглецевому електроді за потенціалу  $-1,5 \dots -2 \text{ V}$  (рис. 5а, криві 2–5). Прямопропорційне зростання граничного струму ( $i_p$ ) зі збільшенням концентрації  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  в розплаві відбувається до  $6,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$  (рис. 5б).

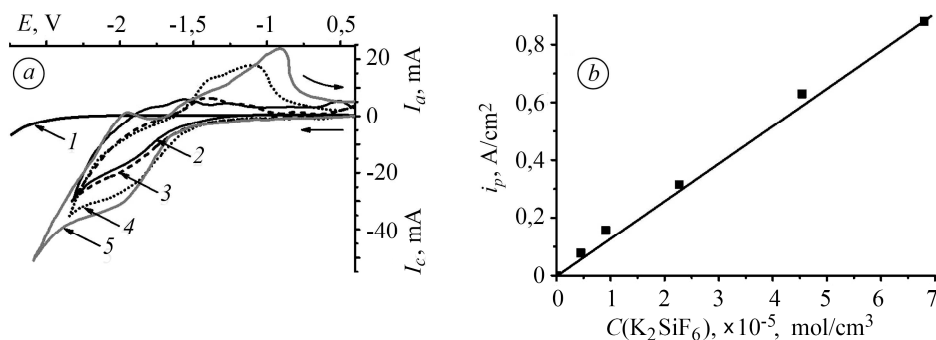


Рис. 5. Вольтамперограми розплаву  $\text{NaCl-KCl}_{\text{eut}}-\text{K}_2\text{SiF}_6$  (а:  $C(\text{K}_2\text{SiF}_6) = 0$  (1);  $0,45 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$  (2);  $0,91 \cdot 10^{-5}$  (3);  $2,27 \cdot 10^{-5}$  (4);  $4,54 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$  (5)) та залежність струму піка ( $i_p$ ) хвилі електровідновлення  $\text{Si(IV)}$  від  $C(\text{K}_2\text{SiF}_6)$  в розплаві  $\text{NaCl-KCl}$  (б): катод – скловуглець,  $T = 1073 \text{ K}$ ,  $v = 0,1 \text{ V/s}$ .

Fig. 5. Voltammograms of  $\text{NaCl-KCl}_{\text{eut}}-\text{K}_2\text{SiF}_6$  melt (а:  $C(\text{K}_2\text{SiF}_6) = 0$  (1);  $0,45 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$  (2);  $0,91 \cdot 10^{-5}$  (3);  $2,27 \cdot 10^{-5}$  (4);  $4,54 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$  (5)) and dependence of peak current ( $i_p$ ) of the wave of electroreduction of  $\text{Si(IV)}$  on  $C(\text{K}_2\text{SiF}_6)$  in  $\text{NaCl-KCl}$  melt (б): cathode – glassy carbon,  $T = 1073 \text{ K}$ ,  $v = 0.1 \text{ V/s}$ .

Щоб визначити кількість електронів, які беруть участь в електродному процесі, проаналізували вольтамперні криві 2–5 (рис. 5а) за загальноприйнятою

методикою [21, 22] у напівлогарифмічних координатах  $E-\lg[i/(i_d-i)]$  і отримали значення  $\alpha n = 1,9$ ; валентність кремнію під час розрахунку приймали рівною 4.

Під час аналізу вольтамперних кривих 2–5 за рівнянням  $E_{p/2} - E_p = 1,857RT/\alpha n_\alpha F$  [21, 22] отримали значення  $\alpha n_\alpha = 0,6 \dots 0,7$  для різних концентрацій  $K_2SiF_6$ . Результати свідчать, що електровідновлення комплексів Si(IV) у розплаві  $NaCl-KCl_{eut}-K_2SiF_6$  (1073 K) необоротне, із перенесенням 4 електронів. На це вказує і форма поляризаційних кривих. Рентгенофазовим аналізом продуктів потенціостатичного електролізу за потенціалу хвилі  $-1,5$  V виявлено осад металічного кремнію.

Досліджено механізм спільного електровідновлення комплексів хрому і силіцію в розплаві  $NaCl-KCl_{eut}-K_2SiF_6-K_2CrO_4$  (1073 K) на скловуглецевому електроді. Показано, що хромат-йон ( $CrO_4^{2-}$ ) на фоні хлоридних розплавів слабополяризує катіонів  $Na^+$  і  $K^+$  не виявляє електрохімічної активності до потенціалів розкладання фонового електроліту (рис. 6a, крива 1). Введення сильнополяризує фторсилікат-йонів ( $SiF_6^{2-}$ ) у розплав  $NaCl-KCl_{eut}$ , який містить аніон  $CrO_4^{2-}$ , призводить до появи хвиль електровідновлення на  $i-E$  кривих за потенціалів  $-0,8$  та  $-1,5$  V, граничний струм яких зростає зі збільшенням концентрації  $CrO_4^{2-}$  і  $SiF_6^{2-}$  (рис. 6a, криві 2–4). Граничний струм зростає зі збільшенням концентрації  $SiF_6^{2-}$  до рівня концентрації  $CrO_4^{2-}$  в розплаві, а за надлишку  $SiF_6^{2-}$  припиняється і не залежить від вмісту фторсилікату. Прямопропорційна залежність граничного струму від концентрації  $CrO_4^{2-}$  у розплаві  $NaCl-KCl-K_2SiF_6$  (рис. 6b) та дифузійної константи  $i_d/nFC = 4,3 \cdot 10^{-3}$  cm/s свідчить про дифузійну природу граничного струму електровідновлення комплексів хрому.

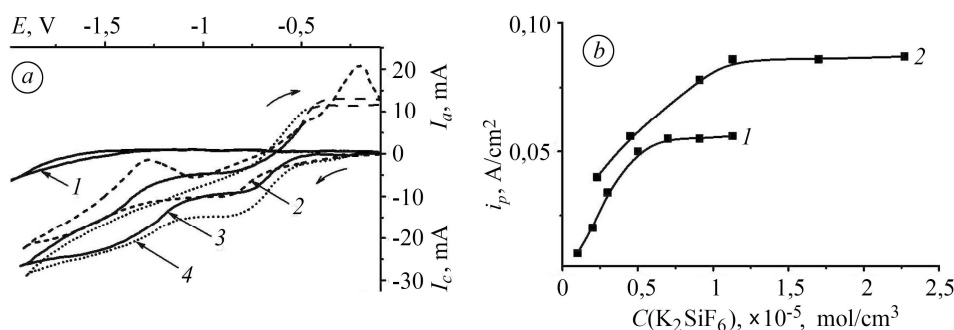


Рис. 6. Вольтамперограми розплаву  $NaCl-KCl_{eut}-K_2SiF_6-K_2CrO_4$  (a: 1 –  $C(K_2SiF_6) = 0$  і  $C(K_2CrO_4) = 0,51 \cdot 10^{-5}$  mol/cm<sup>3</sup>; 2 –  $2,3 \cdot 10^{-5}$  і  $0,51 \cdot 10^{-5}$  mol/cm<sup>3</sup>; 3 –  $2,3 \cdot 10^{-5}$  і  $1,03 \cdot 10^{-5}$  mol/cm<sup>3</sup>; 4 –  $4,5 \cdot 10^{-5}$  і  $1,03 \cdot 10^{-5}$  mol/cm<sup>3</sup>) та залежність струму піка ( $i_p$ ) хвиль електровідновлення комплексів хрому в розплаві  $NaCl-KCl_{eut}-K_2CrO_4$  від концентрації  $K_2SiF_6$  (b: 1 –  $C(K_2CrO_4) = 0,51 \cdot 10^{-5}$  mol/cm<sup>3</sup>; 2 –  $1,03 \cdot 10^{-5}$  mol/cm<sup>3</sup>). Катод – скловуглець,  $T = 1073$  K,  $v = 0,1$  V/s.

Fig. 6. Voltammograms of  $NaCl-KCl_{eut}-K_2SiF_6-K_2CrO_4$  melt (a: 1 –  $C(K_2SiF_6) = 0$  and  $C(K_2CrO_4) = 0,51 \cdot 10^{-5}$  mol/cm<sup>3</sup>; 2 –  $2,3 \cdot 10^{-5}$  and  $0,51 \cdot 10^{-5}$  mol/cm<sup>3</sup>; 3 –  $2,3 \cdot 10^{-5}$  and  $1,03 \cdot 10^{-5}$  mol/cm<sup>3</sup>; 4 –  $4,5 \cdot 10^{-5}$  and  $1,03 \cdot 10^{-5}$  mol/cm<sup>3</sup>) and dependence of peak current ( $i_p$ ) of waves of chromium complexes electroreduction in  $NaCl-KCl_{eut}-K_2CrO_4$  melt on  $K_2SiF_6$  concentration (b: 1 –  $C(K_2CrO_4) = 0,51 \cdot 10^{-5}$  mol/cm<sup>3</sup>; 2 –  $1,03 \cdot 10^{-5}$  mol/cm<sup>3</sup>). Cathode – glassy carbon,  $T = 1073$  K,  $v = 0,1$  V/s.

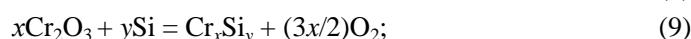
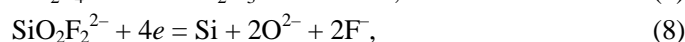
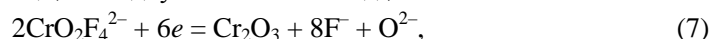
Щоб визначити кількість електронів, які переносяться під час електродного процесу, і характер стадії переносу заряду, стаціонарні вольтамперні залежності проаналізували в напівлогарифмічних координатах  $E-\lg(i_d - i)$ . Тангенс кута нахилу цих залежностей для різних концентрацій хромату калію, який становить  $\sim 80$  mV, і значення  $n = 2,95$  відповідають триелектронній оборотній стадії пере-

носу заряду. Рентгенофазовим аналізом продуктів потенціостатичного електролізу за потенціалу хвилі  $-0,8\text{ V}$  виявили осад оксиду хрому  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Встановлено, що електрохімічно активні частинки  $\text{CrO}_2\text{F}_4^{2-}$  і  $\text{SiO}_x\text{F}_y^{4-2x-y}$  ( $\text{SiO}_2\text{F}_2^{2-}$ ) утворюються за механізмом руйнування оксоаніона  $\text{CrO}_4^{2-}$  та фторсилікат-йона  $\text{SiF}_4^{2-}$  внаслідок їх внутрішньосферної аніонізації йонами  $\text{F}^-$  і  $\text{O}^{2-}$ . Фторсилікат калію  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  відіграє роль не лише джерела силіцію, а є акцептором йонів  $\text{O}^{2-}$  для утворення оксофторидних комплексів хрому і силіцію:



Електрохімічні реакції, які відбуваються на катоді, можна записати так:



на аноді:



Оскільки потенціали виділення оксифторидних комплексів хрому і силіцію суттєво відрізняються і становлять  $-0,8$  та  $-1,5\text{ V}$  відповідно, силіциди хрому синтезуються в кінетичному режимі [6].

Електрохімічний синтез силіцидів хрому здійснювали із розплавів  $\text{NaCl}-\text{KCl}_{\text{eut}}-\text{K}_2\text{SiF}_6-\text{K}_2\text{CrO}_4$  і  $\text{NaCl}-\text{KCl}_{\text{eut}}-\text{K}_2\text{SiF}_6-\text{CrF}_3$ . Використання останнього обумовлено відсутністю в продуктах електролізу оксидів та нижчим ступенем окиснення хрому в сполуці  $\text{CrF}_3$ . Оптимізацію електросинтезу звели до визначення режиму отримання силіциду  $\text{CrSi}_2$ , який володіє найціннішими властивостями. Мольне співвідношення сполук хрому і силіцію  $\text{Cr}:\text{Si} = 1:2$ . Щоб визначити оптимальні умови електрохімічного синтезу силіцидів хрому, дослідили вплив складу розплаву і тривалості електролізу на склад отриманого продукту (табл. 2). Виявили, що оптимальна тривалість електролізу розплаву  $\text{KCl}-\text{NaCl}_{\text{eut}}-\text{K}_2\text{CrO}_4$  (0,7 mol%)  $-\text{K}_2\text{SiF}_6$  (3 mol%) для отримання однофазного  $\text{CrSi}_2$  – 60 min. За використання розплаву  $\text{KCl}-\text{NaCl}_{\text{eut}}-\text{CrF}_3$  (0,6 mol%)  $-\text{K}_2\text{SiF}_6$  (1,5 mol%) однофазний продукт  $\text{Cr}_3\text{Si}$  отримали за тривалості електролізу 45 min.

Зображено (рис. 7) результати СЕМ однофазних силіцидів  $\text{CrSi}_2$  та  $\text{Cr}_3\text{Si}$ . Показано, що частинки  $\text{CrSi}_2$  мають вигляд голчастих кристалів розміром 150... 200  $\mu\text{m}$ , а розмір частинок  $\text{Cr}_3\text{Si}$  знаходиться в межах 25... 100  $\mu\text{m}$ .

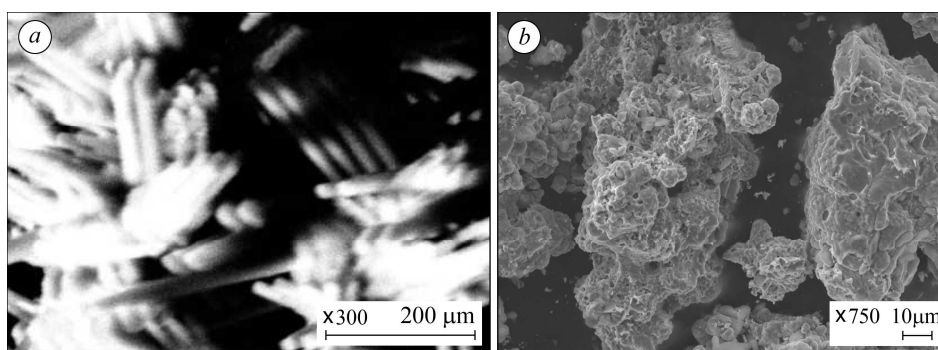


Рис. 7. СЕМ продуктів потенціостатичного електролізу із розплавів  $\text{KCl}-\text{NaCl}_{\text{eut}}-\text{K}_2\text{CrO}_4$  (0,7 mol%)  $-\text{K}_2\text{SiF}_6$  (3 mol%),  $\tau = 60$  min (a) та  $\text{KCl}-\text{NaCl}_{\text{eut}}-\text{CrF}_3$  (0,6 mol%)  $-\text{K}_2\text{SiF}_6$  (1,5 mol%),  $\tau = 45$  min (b).

Fig. 7. SEM of potentiostatic electrolysis products from melts  $\text{KCl}-\text{NaCl}_{\text{eut}}-\text{K}_2\text{CrO}_4$  (0.7 mol%)  $-\text{K}_2\text{SiF}_6$  (3 mol%),  $T = 60$  min (a) and  $\text{KCl}-\text{NaCl}_{\text{eut}}-\text{CrF}_3$  (0.6 mol%)  $-\text{K}_2\text{SiF}_6$  (1.5 mol%),  $\tau = 45$  min (b).



**Таблиця 2. Залежність фазового складу продукту електролізу від складу розплаву і тривалості електролізу ( $T = 1073$  К, напруга на ванні 3...4 В, катод – W)**

Склад розплаву	$\tau$ , min				
	15	30	45	60	90
KCl–NaCl <sub>eut</sub> –K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> (0,7 mol%)–K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> (3 mol%)	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>3</sub> Si	Cr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> , CrSi <sub>2</sub>	CrSi <sub>2</sub>	CrSi <sub>2</sub> , Si
KCl–NaCl <sub>eut</sub> –CrF <sub>3</sub> (0,6 mol%)– K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> (1,5 mol%)	Cr	Cr, Cr <sub>3</sub> Si	Cr <sub>3</sub> Si	Cr <sub>3</sub> Si, Cr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	Cr <sub>3</sub> Si, Cr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> , Si

Таким чином, електросинтез силіцидів хрому може відбуватися так: електровідновлення комплексів хрому у вигляді Cr або Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, електровідновлення йонів силіцію на поверхні вже виділеного раніше хрому чи оксиду хрому, взаємодія на атомарному рівні хрому і силіцію з утворенням різних за складом силіцидних фаз хрому.

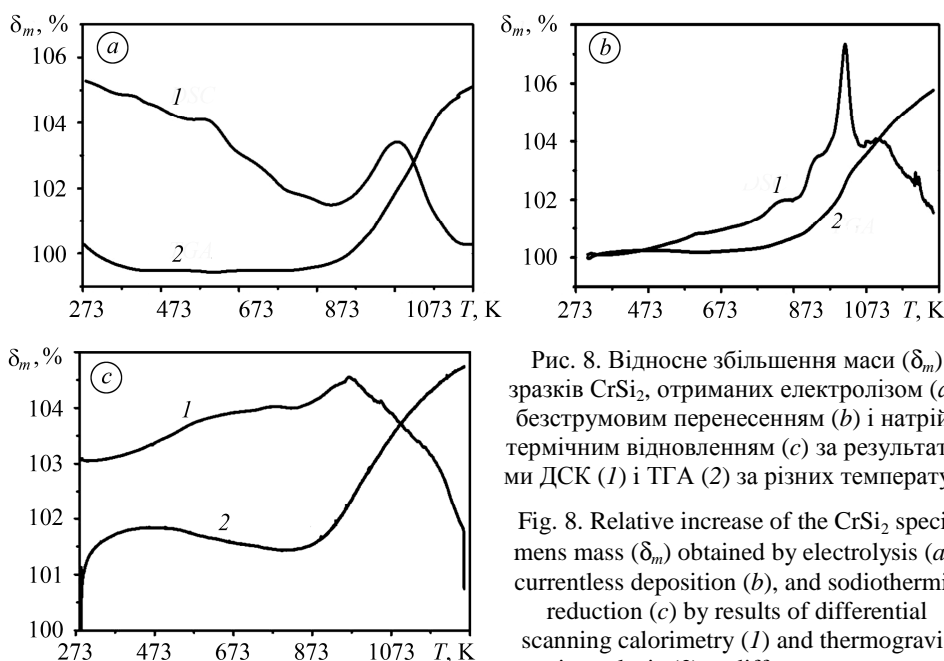


Рис. 8. Відносне збільшення маси ( $\delta_m$ ) зразків CrSi<sub>2</sub>, отриманих електролізом (а), безструмовим перенесенням (б) і натрійтермічним відновленням (с) за результатами ДСК (1) і ТГА (2) за різних температур.

Fig. 8. Relative increase of the CrSi<sub>2</sub> specimens mass ( $\delta_m$ ) obtained by electrolysis (a), currentless deposition (b), and sodiothermic reduction (c) by results of differential scanning calorimetry (1) and thermogravimetric analysis (2) at different temperatures.

**Оксидаційна здатність дисиліциду хрому, одержаного різними методами.** Для дослідження тривкості до окиснення методами диференціальної сканувальної калориметрії і термогравіметричного аналізу обрали дисиліциди хрому, отримані електрохімічним синтезом (рис. 8а), безструмовим перенесенням (рис. 8б) і натрійтермічним відновленням (рис. 8с), як найцінніші за фізико-хімічними властивостями. Вимірювали за допомогою термоаналізатора “NETZSCH” STA 449 F1 Jupiter в повітрі за температури до 1273 К та швидкості зміни температури 10 К/мін. Результати ТГА показали, що маси зразків  $m$  за температури до 873 К не змінюються. Її збільшення в інтервалі 873...1273 К для порошоків CrSi<sub>2</sub>, отриманих електролізом і натрійтермічним відновленням, становить 5,1 та 4,7% відповідно (рис. 8а, с), а для покриття, отриманого безструмовим перенесенням, 5,8% (рис. 8б). На кривих ДСК спостерігали один значний екзотермічний пік при 1073 К для порошку дисиліциду хрому, одержаного електролізом (рис. 8а), тоді як для зразків CrSi<sub>2</sub>, отриманих безструмовим перенесенням та натрійтермічним відновленням, екзотермічний пік на ДСК кривій спостерігали при 973 К (рис. 8б, с). Корелюючи результати кривих ТГА і ДСК, встановили, що окиснення порош-

ку  $\text{CrSi}_2$ , отриманого електролізом, відбувається за температури  $\sim 1073$  К, тоді як температура окиснення зразків, отриманих безструмовим перенесенням та натрійтермічним відновленням, становить  $973$  К. Окиснення лише незначної частини поверхні зразків  $\text{CrSi}_2$  можна пояснити утворенням на ній захисного шару  $\text{SiO}_2$ , який перешкоджає подальшому окисненню.

### ВИСНОВКИ

Дослідження кінетичних параметрів дифузійного насичення Cr, Mo і W силіцієм у розплаві  $\text{NaCl-KCl}_{\text{eut}}\text{-NaF}$  (20 mol%)– $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  (5 mol%) + Si (20 mol%) при  $973\dots 1073$  К показали, що лімітувальною стадією процесу є дифузія атомів Si в твердій фазі. Швидкість дифузійного насичення хрому силіцієм у 2 рази більша, ніж молибдену та у 5 разів більша, ніж вольфраму, які характеризуються щільнішою кристалічною ґраткою. Показано, що за безструмового перенесення силіцію на метали VIB групи ( $T = 1073$  К,  $\tau = 15$  h) на поверхні Mo і W формуються однофазні покриття  $\text{MSi}_2$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ) товщиною  $40$  і  $15$   $\mu\text{m}$ , відповідно, а на поверхні Cr виникає покриття завтовшки  $\sim 70$   $\mu\text{m}$ , який складається з різних фаз силіцидів. Встановлено, що в результаті спільного відновлення хлориду хрому ( $\text{CrCl}_3$ ) і фторсилікату натрію ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ), взятих у мольному співвідношенні 1:2, 1:1, 5:3 та 3:1, металічним натрієм або магнієм можна отримати однофазні силіциди  $\text{CrSi}_2$ ,  $\text{CrSi}$ ,  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Cr}_3\text{Si}$ . Підібрано умови (склад електроліту, тривалість процесу) електролізу розплавів  $\text{NaCl-KCl}_{\text{eut}}\text{-K}_2\text{SiF}_6\text{-K}_2\text{CrO}_4$  та  $\text{NaCl-KCl}_{\text{eut}}\text{-K}_2\text{SiF}_6\text{-CrF}_3$  для отримання однофазних порошоків силіцидів  $\text{CrSi}_2$  та  $\text{Cr}_3\text{Si}$  за молярного співвідношення хром- і силіцієвмісних компонентів 1:2. В результаті електролізу розплавів  $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-K}_2\text{CrO}_4$  отримали силіцид  $\text{CrSi}_2$  у формі голчастих кристалів розміром  $150\dots 200$   $\mu\text{m}$ , а в результаті електролізу розплавів  $\text{NaCl-KCl}_{\text{eut}}\text{-K}_2\text{SiF}_6\text{-CrF}_3$  – частинки силіциду  $\text{Cr}_3\text{Si}$  розміром від  $50$  до  $250$   $\mu\text{m}$ . Досліджено окисдаційну тривкість дисперсних порошоків і покриттів дисиліциду хрому до температури  $1273$  К у повітрі. Показано, що всі зразки тривкі до температури  $973$  К. Збільшення маси порошоків  $\text{CrSi}_2$ , отриманих електролізом і натрійтермічним відновленням, становить  $5,1$  і  $4,7\%$ , відповідно, покриттів  $\text{CrSi}_2$  –  $5,8\%$ . Різницю у прирості мас зразків пояснюємо різною морфологією  $\text{CrSi}_2$ . Окиснення лише незначної частини від усієї маси зразка  $\text{CrSi}_2$  пов'язане з утворенням на його поверхні тривкого до окиснення шару  $\text{SiO}_2$ , який перешкоджає подальшому окисненню дисиліциду.

**РЕЗЮМЕ.** Исследовано бестоковое диффузионное насыщение, металлотермическое восстановление и электрохимическое поведение хром- и кремнийсодержащих расплавов и установлено условия синтеза силіцидов хрома в виде покрытий и высокодисперсных порошоків. Показано, что лимитирующей стадией диффузионного насыщения хрома, молибдена и вольфрама кремнием в хлоридно-фторидных расплавах является диффузия атомов кремния в твердой фазе. Во время бестокового переноса кремния на металлы VIB группы на их поверхности формируются силіцидные покрытия. Совместным восстановлением хлорида хрома (III) и фторсиліката натрия металлическими натрием или магнієм получены порошоків силіцидов. Подобраны условия получения порошоків силіцидов хрома электролизом хлоридно-фторидных расплавов, содержащих фторсилікат и хромат калия. Устойчивость полученных порошоків силіцидов к окислению обусловлена образованием на их поверхности слоя оксида кремния.

**Ключевые слова:** хром, кремний, силіциди, бестоковое диффузионное насыщение, металлотермическое восстановление, высокодисперсные порошоків, электрохимический синтез.

**SUMMARY.** Currentless diffusion saturation, metallothemic reduction and electrochemical behaviour of chromium- and silicon-containing melts are investigated. The synthesis conditions for obtaining chromium silicides in the form of superfine powder and coatings is investigated. It is shown that the limiting stage of the diffusion saturation of chromium, molybdenum, and tungsten by silicon in chloride-fluoride melts is diffusion of silicon atoms in a solid phase. During the currentless transfer of silicon to the VIB group metals, silicide coatings are formed on their surfaces. The combined reduction of chromium chloride (III) and sodium fluorosilicate by metallic sodium or magnesium produces silicide powder. The conditions for obtaining chro-

mium silicides powders by electrolysis of chloride-fluoride melts containing fluorosilicate and potassium chromate are selected. The resistance of the resulting silicide powders to oxidation is due to the formation of a silicon oxide layer on their surface.

**Keywords:** *chromium, silicon, silicides, currentless diffusion saturation, metallothermic reduction, superfine powders, electrochemical synthesis.*

1. *Gaune-Escard M. and Seddon K. R.* Molten Salts and Ionic Liquids: Never the Twain? – New York: Wiley, 2010. – 441 p.
2. *Kosuke Izutsu.* Electrochemistry in Nonaqueous Solutions. – Weinheim: Wiley-VCH, 2009. – 432 p.
3. *Endres F., McFarlane D., and Abbott A.* Electrodeposition from Ionic Liquids. – Weinheim, Wiley-VCH, 2008. – 388 p.
4. *Wasserscheid P. and Welton T.* Ionic Liquids in Synthesis. – Weinheim: Wiley-VCH, 2007. – 776 p.
5. *Abbott A. and McKenzie K.* Application of Ionic Liquids to the Electrodeposition of Metals // *Phys Chem. Chem. Phys.* – 2006. – **8**. – P. 4265–4279.
6. *Малишев В. В.* Високотемпературна електрохімія та електроосадження металів IV–VIA груп та їх сполук в іонних розплавах. – К.: Університет “Україна”, 2004. – 323 с.
7. *Borisenko V. T.* Semiconducting silicides. – Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 2000 – 302 p.
8. *Is there a future for semiconducting silicides?* / K. J. Reeson, J. Sharpe, M. Harry, D. Leong, C. McKinty, A. Kewell, M. Lourenço, Y. L. Chen, G. Shao, K. P. Homewood // *Microelectronic Engineering.* – 2000. – **50**. – P. 223–235.
9. *Синтез дисперсных порошков силицидов металлов VIB группы электролизом галогенидно-оксидных расплавов* / Л. А. Молотовская, Д. Б. Шахнин, Н. Н. Ускова, В. В. Мальшев // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2016. – **1 (105)**. – С. 66–71.
10. *Synthesis of VI group metals silicides dispersed powders by electrolysis of haslide-oxide melts* / L. Molotovska, D. Shakhnin, N. Uskova, V. Malyshev // *J. Chem. Chem. Eng.* – 2016. – **1**. – P. 7–12.
11. *Electrochemical synthesis of titanium silicides from molten salts* / S. V. Devyatkin, O. I. Boiko, N. N. Uskova, G. Kapray // *J. Physical Sciences.* – 2001. – **56**. – P. 739–745.
12. *Мальшев В. В.* Химические и электродные реакции с участием соединений хрома, лежащие в основе его электроосаждения из ионных расплавов // *Изв. ВУЗов. Цветная металлургия.* – 2011. – № 6. – С. 12–21.
13. *Silicon electrodeposition in molten salts* / A.-L. Bieber, L. Massot, M. Gibilaro, L. Cassayre, P. Taxil, P. Chamelot // *Electrochimica Acta.* – 2011. – **62**. – P. 282–289.
14. *Purification of metallurgical grade silicon by electrorefining in molten salts* / J. Cai, X. Luo, C.-H. Lu, G. M. Haarberg, A. Laurent, O. E. Kongstein, S.-L. Wang // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* – 2012. – **22**. – P. 3103–3107.
15. *Электровосстановление кремния (IV) на фоне расплава NaCl–Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>* / Х. Б. Кушхов, В. В. Мальшев, С. Г. Гасвиани, В. И. Шаповал // *Укр. хим. журн.* – 1991. – **57**. – С. 1097–1100.
16. *Молотовська Л. А., Шахнін Д. Б., Малишев В. В.* Електроосадження кремнію на матеріали на основі графіту // *Металлофізика і новітні технології.* – 2011. – **33**. – С. 583–586.
17. *Молотовська Л. А., Шахнін Д. Б., Малишев В. В.* Безструмове формування покриття дисиліциду хрому на поверхні хрому в розплавах солей // *Укр. хім. журн.* – 2013. – **79**. – С. 111–114.
18. *Молотовська Л. А., Шахнін Д. Б., Малишев В. В.* Отримання дисиліциду хрому методами металотермічного відновлення та прямого синтезу // *Порошкова металургія.* – 2014. – **53**. – С. 13–19.
19. *Високотемпературний електрохімічний синтез силіцидів хрому в галогенідно-оксидних розплавах* / Л. А. Молотовська, Н. М. Ускова, Д. Б. Шахнін, В. В. Малишев // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2011. – **1**. – С. 77–79.
20. *Илющенко Н. Г., Анфиногенов А. И., Шуруп Н. И.* Взаимодействие металлов в ионных расплавах. – М.: Наука, 1991. – 176 с.
21. *Плэмбек Дж.* Электрохимические методы анализа. – М.: Мир, 1995. – 496 с.
22. *Прохорова Г. В.* Введение в электрохимические методы анализа. – М.: МГУ, 1999. – 196 с.

*Одержано 21.01.2019*