

УДК 541.135.3:546.271:669.1+669.2/8

В.В. Малышев^(1,2), профессор, д.т.н.
Д.Б. Шахнин^(1,2), научный сотрудник, к.х.н.
Л.А. Молотовская⁽¹⁾, аспирант
И.М. Астрелин⁽³⁾, профессор, д.т.н.
Д.-М.Я. Брускова⁽²⁾, доцент, к.х.н.
Д. Шустер⁽⁴⁾, профессор
А.С. Подыман⁽¹⁾, инженер

СИНТЕЗ ДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ СИЛИЦИДОВ МЕТАЛЛОВ VІВ ГРУППЫ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ ГАЛОГЕНИДНО-ОКСИДНЫХ РАСПЛАВОВ

⁽¹⁾ *Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского, НАН Украины, г. Киев,*

⁽²⁾ *Открытый международный университет развития человека «Украина», г. Киев,*

⁽³⁾ *Национальный технический университет Украины «КПИ», г. Киев,*

⁽⁴⁾ *Венский университет, г. Вена, Австрия*

На підставі вивчення електрохімічної поведінки хром- (молібден, вольфрам) і розплавів, що містять кремній, знайдено умови синтезу силіцидів хрому, молібдену та вольфраму у вигляді високодисперсних порошків електролізом галогенідно-оксидних розплавів.

Ключові слова: хром, молібден, вольфрам, кремній, силіциди, високодисперсні порошки, електроліз галогенідно-оксидних розплавів

На основании изучения электрохимического поведения хром- (молибден, вольфрам) и кремнийсодержащих расплавов найдены условия синтеза силицидов хрома, молибдена и вольфрама в виде высокодисперсных порошков электролизом галогенидно-оксидных расплавов.

Ключевые слова: хром, молибден, вольфрам, кремний, силициды, высокодисперсные порошки, электролиз галогенидно-оксидных расплавов

The conditions of synthesis for silicides of chrome, molybdenum and tungsten as superfine powders by the electrolysis of halogenide-oxide fusions are found on the basis of study of electrochemical action of chrome- (molybdenum, tungsten) and silicon containing fusions.

Key words: chromium, molybdenum, tungsten, silicon, silicides, superfine powders, electrolysis of haligenide-oxide melts

Введение. Соединения кремния с металлами VI-V группы представляют важный класс неорганических соединений, обладающих рядом ценных характеристик [1]. Из порошков указанных соединений могут быть получены конструкционные материалы с заданными электрофизическими, огнеупорными, антикоррозионными свойствами, а также износостойкостью, что делает их перспективными неорганическими материалами для новых развивающихся областей техники.

Наиболее изученными и практически важными являются дисилициды MSi_2 ($M = Cr, Mo, W$). Самым распространенным способом их получения служит синтез из элементов в атмосфере инертного газа при температуре 1275...1373 К. Из других известных методов следует отметить алюмо- и магниетермическое восстановление соот-

твествующих оксидов при температуре 1873...2273 К, осаждение из газовой фазы галогенидов и, наконец, электролиз расплавленных солей, который можно отнести к наиболее перспективным [2-4]. Сведения, касающиеся получения силицидов хрома, молибдена и вольфрама электролизом расплавленных солей, немногочисленны. Метод получения силицидов хрома из силикатно- (боратно)-фторидных расплавов рассмотрен в работах [5,6], а силицидов молибдена из расплавов фторидов щелочных металлов – в работах [7,8].

Разработку практического использования метода синтеза электролизом расплавов затрудняло отсутствие сведений об электрохимическом поведении реагентов-источников металла и кремния. В работах [9-11] изучено электрохимическое поведение $Na_2MO_4(MO_3)$ ($M = Mo, W$) и K_2CrO_4 в расплавах $NaCl-Na_3AlF_6$, а в работе [12] – поведение SiO_2 в этом же расплаве.

Поэтому *целью настоящей работы* стало изучение электрохимического поведения хром- (молибден, вольфрам) и кремнийсодержащих расплавов в кинетическом режиме, механизмов синтеза силицидов хрома, молибдена и вольфрама электролизом галогенидно-оксидных расплавов, поиск оптимальных условий получения указанных соединений и исследование фазового состава и свойств полученных материалов.

Методика эксперимента. Для синтеза расплавов силицидов хрома, молибдена и вольфрама электролизом использовали их кислородные соединения, растворенные в смесях $KCl-KF$ и $NaCl-Na_3AlF_6$. Это позволило реализовать большие плотности тока и применить графит в качестве анодного материала без опасности возникновения анодного эффекта.

Для изучения совместного электровосстановления компонентов синтеза использовали метод вольтамперометрии. Методика проведения вольтамперных исследований, а также конструкция электрохимической ячейки и электродов, аналогичны описанным в работах [9-12]. Электродом сравнения служила платиновая проволока, погруженная в исследуемый расплав.

Осаждение дисперсных порошков электролизом выполняли в кварцевом реакторе. Анодом служили графитовые тигли марки МПГ-7, катодом – вольфрамовые прутки. Продукт извлекали с рабочим катодом, механически от него отделяли и измельчали. Силициды отделяли от солей последовательным выщелачиванием горячей водой и нагретым до температуры 50...60 °С 10 %-ым раствором серной кислоты. После этого осадок промывали дистиллированной водой, отфильтровывали и сушили до постоянной массы при температуре 100...105 °С.

Объемные свойства порошков определяли аналитическими методами, поверхностные характеристики контролировали физическими методами: рентгенофазовым и термогравиметрическим анализами, а также низкотемпературной адсорбцией аргона. Фазовый состав порошков определяли на дифрактометре ДРОН-2 в CuK_α -излучении, удельную поверхность – методом Брунауэра-Эммета-Теллера по низкотемпературной сорбции аргона. Содержание хрома, молибдена, кремния и основных примесей в порошках находили методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре «Pye-Unicam», вольфрам определяли весовым методом.

Результаты и их обсуждение

Синтез силицидов молибдена и вольфрама. Предварительно проведенные эксперименты по электролизу хром-(молибден, вольфрам) и кремнийсодержащих расплавов позволили обобщить полученные данные (табл. 1).

Таблица 1 – Электрохимические системы и условия ВЭС силицидов металлов VI-A группы

Электролит	Компонент с тугоплавким металлом	Кремний-содержащий компонент	U , В	t , °С	Катод, продукт	Литература
Na_2SiF_6 (K_2SiF_6)	Cr_2O_3 , фториды хрома	Na_2SiF_6 (K_2SiF_6)	1,9...2,1	1000	$CrSi_2$	[5,6]
$Li, Na, K/F$	фториды молибдена	K_2SiF_6	1,9...2,2	1000	$MoSi_2$	[7,8]
$NaCl-Na_3AlF_6$	Na_2MoO_4 (Na_2WO_4)	SiO_2	1,8...2,2	900	$Mo_3Si_5, MoSi_2, W_3Si_5, WSi_2$	[9,12]
$NaCl-Na_3AlF_6$	K_2CrO_4	SiO_2	2,5...3,0	900	$Cr_3Si, CrSi$ с соед. Al	[10,12]
$KCl-KF$	K_2CrO_4	K_2SiF_6, SiO_2	3,0...4,0	900	$Cr_3Si, CrSi_2$	[11,12]

На вольтамперных кривых хлоридно-криолитных расплавов при совместном присутствии молибдата натрия и оксида кремния наблюдаются две волны (рис. 1,а). Первая отвечает электровосстановлению оксифторидного комплекса молибдена, вторая – оксифторидного комплекса кремния. Разность потенциалов полувольт составляет 0,8...0,9 В. Аналогичная картина наблюдается и в присутствии вольфрамата натрия (рис. 1,б), с той лишь разницей, что разность потенциалов полувольт на 100... 150 мВ меньше. Эти данные подтверждают, что получение силицидов будет осуществляться при электролизе в кинетическом режиме [13].

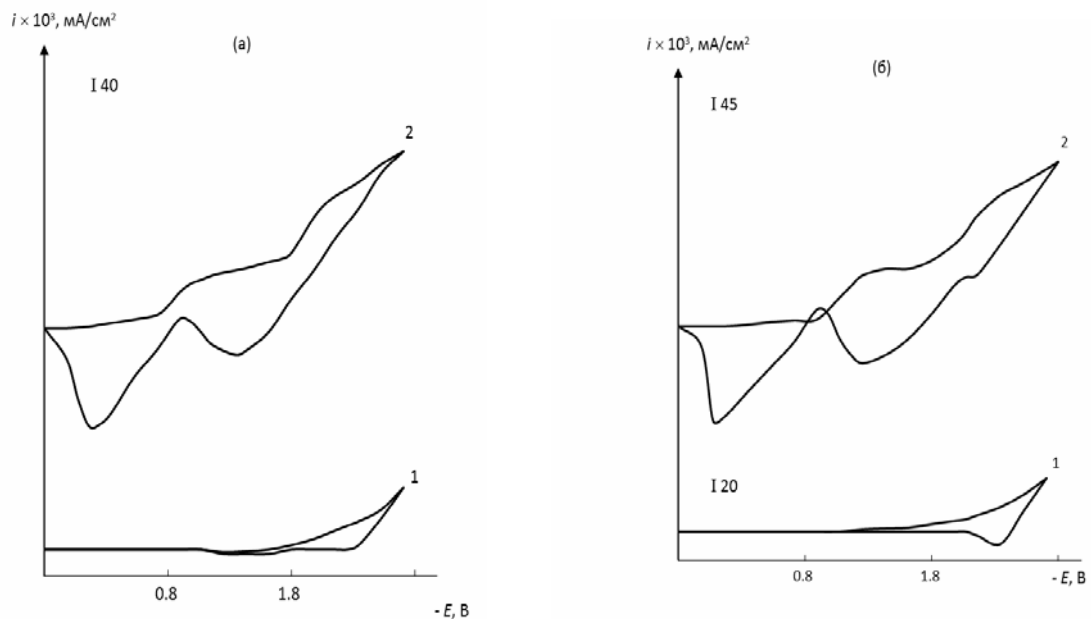


Рисунок 1 – Вольтамперограммы расплава $NaCl-Na_3AlF_6$ (50:50 мас. %) (1), содержащего $2,3 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ Na_2MoO_4 и $14,0 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ SiO_2 (2а) и $2,3 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ Na_2WO_4 и $24,0 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ SiO_2 (2б); скорость поляризации 0,1 В/с; электрод сравнения – платино-кислородный, $t = 900$ °С

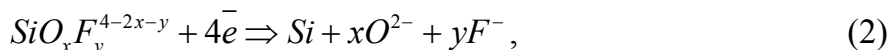
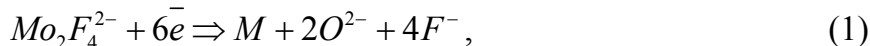
Отсюда следует последовательность стадий электросинтеза силицидов молибдена и вольфрама:

- выделение более электроположительного металла (молибдена и вольфрама);
- выделение второго компонента – кремния на поверхности ранее выделившегося молибдена или вольфрама;

– реакционная диффузия кремния вглубь металлосолевой «груши» с образованием различных по составу силицидных фаз вплоть до высших силицидов.

Процесс синтеза силицидов можно описать следующими электрохимическими и химическими уравнениями [9,10,12]:

– на катоде



– на аноде



Продолжительность первой стадии синтеза зависит от количества тугоплавкого металла в системе и плотности катодного тока. Для получения молибдена или вольфрама в виде высокодисперсного порошка плотность тока должна быть максимальной.

Вторая стадия начинается по мере выработки электроположительного компонента. Синтез силицидов осуществляется лишь при условии, что порошки молибдена или вольфрама выделяются на катоде в виде металлосолевой «груши» таких размеров и формы, которые позволяют ей прочно удерживаться на катоде без разрушения. В случае осыпания порошков металла (вольфрама или молибдена) на дно электролизера компоненты синтеза не соприкасаются и синтез силицидов не реализуется.

Температура электролиза силицидов молибдена и вольфрама составляет 850...900 °С. Выигрыш в энергии взаимодействия по сравнению с известными процессами синтеза обеспечивается за счет взаимодействия выделяющихся на катоде высокодисперсных порошков молибдена (вольфрама) и кремния на атомарном уровне.

Оптимизация процесса синтеза электролизом расплавов силицидов молибдена или вольфрама сводится к определению концентрационных соотношений, плотности тока, температуры и продолжительности процесса. При выборе концентрационных соотношений компонентов руководствовались следующими соображениями. По литературным данным [14], диоксид кремния обладает ограниченной растворимостью в криолитном расплаве (8,82 %) при температуре 1010 °С. Добавление натрия в криолит хлорида сопровождается снижением температуры плавления смеси и растворимости SiO_2 . В расплаве (температура 737 °С) эвтектического состава (68,5 % $NaCl$ и 31,5 % Na_3AlF_6) растворимость составляет ~ 1,0 %. Максимальное содержание криолита в двойной системе $NaCl-Na_3AlF_6$, позволяющее проводить электролиз при температуре 900 °С, составляет 70 % при растворимости SiO_2 в расплаве такого состава 2,0 %. Концентрацию молибдата (вольфрамата) натрия определяет величина растворимости диоксида кремния, обеспечивающая получение силицидов стехиометрического состава. При выборе концентрации оксисоли тугоплавкого металла следует также принимать во внимание первую стадию электролиза, на которой идет формирование металлосолевой «груши», а процесс выделения кремния начинается после выработки соли. От концентрации соли в расплаве (при $i_k = const$) зависят продолжительность выделения металла на катоде и размер «груши». Для полного силицирования выделившегося молибдена или вольфрама содержание Na_2MO_4 в расплаве не должно превышать 2 %.

Существенное влияние при синтезе электролизом расплавов силицидов молибдена и вольфрама оказывают температура процесса и плотность тока. Понижение температуры ниже 850 °С не обеспечивает полноту взаимодействия молибдена (вольф-

рама) и кремния, с повышением температуры выше 950 °С снижается устойчивость металлосолевого «груши» и силициды не образуются. При оптимальном составе расплава чистые продукты получают, когда плотность тока составляет 0,5...1,2 А/см² для $MoSi_2$ и 0,5...1,5 А/см² для WSi_2 . При $i_k < 0,5$ А/см² целевой продукт загрязнен молибденом или вольфрамом. В интервале плотностей тока 0,5...1,5 А/см² с повышением их величины возрастает дисперсность силицидов молибдена и вольфрама.

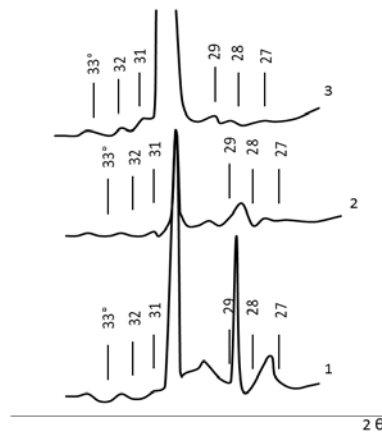
При синтезе электролизом расплавов силицидов молибдена и вольфрама, как и при непосредственном взаимодействии простых веществ, преимущественным процессом является диффузия кремния через слой металла. Металл при этом слабо участвует в диффузии, и высшие силициды образуются в системе за счет низших силицидов. Поэтому на состав получаемых продуктов существенно влияние оказывает продолжительность процесса. Так, в расплаве, имеющем состав, %: $NaCl - 49,0$; $Na_3AlF_6 - 49,0$; $Na_2MoO_4 - 1,0$; $SiO_2 - 1,0$, при температуре 900 °С и плотности тока 1,0 А/см² в зависимости от длительности электролиза получают различные продукты (табл. 1).

Таблица 1 – Фазовый состав продуктов синтеза при различной его длительности

Длительность, мин.	10	20	30	45	60
Фазовый состав	Mo	Mo, Mo_3Si_5	$Mo_3Si_5, MoSi_2$	$MoSi_2$	$MoSi_2, Si$

Аналогичная зависимость фазового состава от продолжительности электролиза наблюдается и в системе $NaCl-Na_3AlF_6-Na_2WO_4-SiO_2$. Таким образом, оптимальная длительность ведения электролиза составляет 45...50 мин.

Силициды молибдена и вольфрама, отмытые от солей и кремния, а также высушенные, представляют собой высокодисперсные порошки с размером частиц 0,1...5,0 мкм. Основными параметрами, характеризующими экспериментальные образцы, являются наличие свободного кремния, содержание примесей, а также удельная поверхность образцов.



1 - исходный, 2 и 3 - после обработки раствором $NaOH$ в течение 20 и 120 мин соответственно

Рисунок 2 – Дифрактограммы порошков $MoSi_2$:

По данным рентгенофазового анализа, в некоторых случаях продукты синтеза содержали свободный кремний, который удаляли обработкой горячим раствором гидроксида натрия. Степень отмытки от свободного кремния контролировали рентгенофазовым анализом (рис. 2). В отмытых от свободного кремния дисилицидах молибдена и вольфрама содержание примесей (кремний, натрий, алюминий) находится на уровне сотых долей процента. Удельная поверхность $MoSi_2$ и WSi_2 составляет 6...15 м²/г.

Известно, что силициды VI группы являются химически устойчивыми соединениями, а соединение $MoSi_2$ – наиболее устойчиво против окисления среди всех бескислородных соединений. Температура начала активного окисления для $MoSi_2$ составляет 1600, а для WSi_2 – 1400 °С [15]. Однако высокодисперсные порошки $MoSi_2$ окисляются на воздухе примерно при температуре 370 °С (рис. 3) с образованием MoO_2 , MoO_3 и SiO_2 .

Изделия из дисилицида молибдена могут быть получены горячим прессованием или спеканием заготовки в восстановительной или инертной атмосфере.

Электрохимический синтез силицидов хрома. Первоначально, высокотемпературный электрохимический синтез (ВЭС) силицидов хрома осуществляли из расплавленной смеси $NaCl-Na_3AlF_6-K_2CrO_4-SiO_2$. Вольтамперные зависимости содержат волны восстановления оксифторидных комплексов хрома и кремния при значительно отличающихся потенциалах – (0,7...0,9) и – (1,6...1,9) В соответственно. В зависимости от состава и параметров электролиза получали фазы CrO_3 , высшего силицида $CrSi_2$, силицида Cr_3Si в смеси с соединениями алюминия.

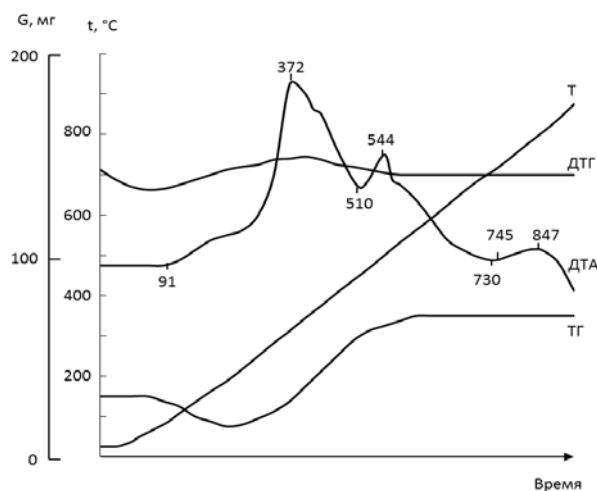
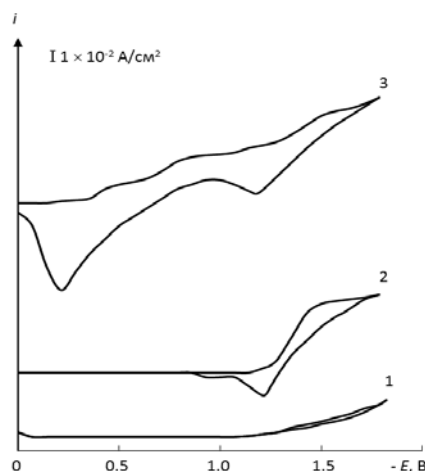


Рисунок 3 – Девиваторгаммы направления высокодисперсного порошка $MoSi_2$

Для оптимизации получения силицидов хрома, не содержащих соединений алюминия, ВЭС осуществляли в системе $KCl-KF-K_2SiF_6-K_2CrO_4$. Ее вольтамперные зависимости (рис. 4) также отмечают волны восстановления оксифторидных комплексов Cr и Si при значительно отличающихся потенциалах. В зависимости от состава и параметров электролиза получены как индивидуальные фазы CrO_3 , Cr_3Si и $CrSi_2$, так и смеси этих фаз с небольшим содержанием кремния (табл. 2). При выборе концентраций CrO_4^{2-} и SiO_2 (K_2SiF_6) необходимо принимать во внимание, что на первой стадии электролиза образуется Cr_2O_3 -солевая «груша», которая начинает силицироваться по мере выработки тугоплавкого металла. В отличие от ВЭС силицидов молибдена и вольфрама в этом синтезе один из компонентов осаждается не в элементарном виде, а в виде оксида, а другой является восстановлением данного оксида.

Таблица 2 – Фазовый состав продуктов электролиза системы $KCl-KF_5$ (25 %)- K_2SiF_6 (1 %)- $SiO_2-K_2CrO_4$ ($t = 900$ °С, $U = 3...4$ В)

K_2CrO_4 , %	Продолжительность электролиза, мин.				
	5	10	15	30	60
0,5	Cr_2O_3	Cr_3Si ; Si	Cr_3Si ; $CrSi_2$	$CrSi_2$	$CrSi_2$; Si
1,0	Cr_2O_3	Cr_3Si	Cr_3Si ; Si	Cr_3Si ; $CrSi_2$	$CrSi_2$; Si



1 - $KCl-KF$ (1:1); 2 - $KCl-KF(1:1)-K_2SiF_6$ ($2 \cdot 10^{-5}$ моль/см³);
 3 - $KCl-KF(1:1)-K_2SiF_6-K_2CrO_4$ ($5 \cdot 10^{-5}$ моль/см³).
 $t = 900$ °С, катод - платина, скорость поляризации - 0,1 В/с.
Рисунок 4 – Вольтамперограммы расплавов:

Термодинамический расчет кремнийтермического восстановления ранее не выполняли [1,15]. Осуществленный анализ реакций Cr_2O_3 с кремнием с использованием справочных данных [16] для получения различных силицидов (Cr_5Si , Cr_3Si , $CrSi$, $CrSi_2$) и окисления кремния до его оксида или диоксида (табл. 3) показал, что процесс образования высшего силицида $CrSi_2$ протекает через стадии образования низших силицидов и в условиях ВЭС (700...900 °С) термодинамически наиболее выгодно образование силицидов Cr_3Si и $CrSi_2$, а также окисление кремния до его диоксида. Экспериментальные данные (табл. 2) показывают, что процесс кремнийтермического восстановления Cr_2O_3 зависит от ряда факторов, среди которых решающую роль играют температура и продолжительность процесса.

Таблица 3 – Значение ΔG (кДж/моль) реакций: $Cr_2O_3 + Si \Rightarrow Cr_xSi_y + SiO_2$

Cr_xSi_y	Температура электролиза, °С		Подтверждение существования [1]	Cr_xSi_y	Температура электролиза, °С		Подтверждение существования [1]
	700	900			700	900	
Cr_5Si_3	-3391	-6597	нет	$CrSi$	-15938	-21166	да
Cr_3Si	-65572	-89650	да	$CrSi_2$	-39868	-46619	да

Таким образом, при электролизе хром- (молибден, вольфрам) и кремнийсодержащих расплавов реализован ВЭС порошков силицидов хрома, молибдена и вольфрама.

Выводы.

1. Установлены механизмы высокотемпературного электрохимического синтеза силицидов хрома, молибдена и вольфрама из галогенидно-оксидных расплавов.
2. Найденны оптимальные условия получения указанных соединений, исследованы фазовый состав и свойства полученных материалов.

Работа частично финансирована в рамках выполнения австрийско-украинского проекта № M/62-2013 «Нанокристалічні силіциди металів VI В групи: нові методи одержання, фізико-механічні та хімічні властивості».

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Винокуров, Л. И.* Силициды [Текст] / Л. И. Винокуров, В. Ю. Иванов. – М. : Наука, 1991. – 136 с. – Библиогр. : с. 123-136. – ISBN 5-02-006751-2.
2. *Гурин, В. Н.* Методы синтеза тугоплавких соединений переходных элементов и перспективы их развития [Текст] / В. Н. Гурин // Успехи химии. – 1972. – Т. 41, № 4. – С. 618-637.
3. *Lovering, D. G.* Molten Salt Technology [Text] / D. G. Lovering. – New York : Plenum Press, 1982. – 530 p. – Bibliogr. : p. 490-530.
4. *Малишев, В. В.* Високотемпературна електрохімія та електроосадження металів IV-VIA груп та їх сполук в іонних розплавах [Текст] / В. В. Малишев. – Київ : Університет «Україна», 2004. – 323 с. – Бібліогр. : с. 293-323. – ISBN 966-7979-52-0.
5. *Dodero, M.* Precisions sur la preparation des siliciures des metaux terres rares par electrolyse ignee [Text] / M. Dodero // Bul. Soc. Chim. Fr. – 1950. – Vol. 17, No 6. – P. 545-552.
6. *Хагенмюллер, П.* Препаративные методы в химии твердого тела [Текст] / П. Хагенмюллер. – М. : Мир, 1976. – 318 с. – Библиогр. : с. 289-318.
7. Electrodeposition of refractory metal silicides [Text] : pat. 4662998 USA: MK4 C 25 D 3/66 / *Stern K. H.* – Publ. 05.05.87.
8. *Stern, K. H.* Molybdenum Electrometallurgical Processes in Ionic Melts [Text] / K. H. Stern, C. E. Williams // J. Electrochem. Soc. – 1986. – Vol. 133, No 10. – P. 2157-2162.
9. *Malyshev, V.* Molybdenum Electrometallurgical Processes in Ionic Melts [Text] / V. Malyshev, A. Gab, M. Gaune-Escard // Materials and Manufacturing Processes. – 2008. – Vol. 23, Issue 8. – P. 748-751.
10. *Малышев, В. В.* Высокотемпературные гальванические покрытия молибдена, вольфрама и их карбидов из ионных расплавов [Текст] / В. В. Малышев, А. И. Габ // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2011. – Т. 47, № 5. – С. 525-533.
11. *Малышев, В. В.* Химические и электродные реакции с участием соединений хрома, лежащие в основе его электроосаждения из ионных расплавов [Текст] / В. В. Малышев // Известия Вузов. Цветная металлургия. – 2011. – № 6. – С. 12-21.
12. *Молотовська, Л. А.* Електровідновлення іонів кремнію на фоні розплаву $\text{NaCl-Na}_3\text{AlF}_6$ [Текст] / Л. А. Молотовська, Н. Н. Ускова, В. В. Малишев // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 4 (2). – С. 75-76.
13. *Malyshev, V. V.* High-temperature electrochemical synthesis of carbides, silicides and borides of VI-A group metals in ionic melts [Text] / V. V. Malyshev, H. B. Kushkov, V. I. Shapoval // J. Applied Electrochemistry. – 2002. – Vol. 32, No 5. – P. 573-579.
14. *Grjotheim, K.* Aluminium electrolysis [Text] / K. Grjotheim, C. Krohn, M. Malinovsky. – Dusseldorf : Aluminium – Verlag GmbH, 1977. – 451 p. – Bibliogr. : p. 447-450.
15. *Самсонов, Г. В.* Силициды и их использование в технике [Текст] / Г. В. Самсонов. – Киев : Изд-во АН УССР, 1959. – 203 с. – Библиогр. : с. 181-203.
16. *Yokohawa, H.* Tables of thermodynamic properties of inorganic components [Text] / H. Yokohawa // J. Nab. Chem. Lab. Ind. Spec. Issue. – 1988. – Vol. 83. – P. 27-31.

Стаття надійшла до редакції 24.04.2013 р.
Рецензент, проф. О.П. Крупа

Текст даної статті знаходиться на сайті ЗДІА в розділі Наука
<http://www.zgia.zp.ua>