

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ СИЛИЦИДОВ ХРОМА, МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА ИЗ ГАЛОГЕНИДНО-ОКСИДНЫХ РАСПЛАВОВ

Малышев В.В.^(1,2), **Шахнин Д.Б.**^(1,2), **Габ А.И.**⁽²⁾, **Молотовская Л.А.**⁽¹⁾, **Подыман А.С.**⁽¹⁾

⁽¹⁾ Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Украина, 03142 Киев, пр. Акад. Палладина 32/34, victor_malyshev@mail.ru

⁽²⁾ Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», Украина, 03056, Киев, пр. Победы 37

Термодинамический анализ и вольтамперометрические исследования показали, что ВЭС силицидов и боридов металлов VI-B группы можно осуществлять только в кинетическом режиме. Последовательность стадий при этом следующая: 1) выделение наиболее электроположительных компонента (Mo и W в элементарном виде, Cr - в виде Cr₂O₃), 2) выделение другого компонента (кремния или бора) на поверхности оксида или металла, выделившихся ранее, 3) реакционная диффузия кремния или бора вглубь металлосолевого груши с образованием различных по составу силицидных и боридных фаз вплоть до высших силицидов MSi₂ и боридов MB₄ (где М – Cr, Mo или W).

Сначала ВЭС силицидов хрома осуществляли в расплавленной смеси NaCl-Na₃AlF₆-K₂CrO₄-SiO₂. 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, образовывались фазы Cr₂O₃, высшего силицида CrSi₂, силицида Cr₃Si в смеси с соединениями алюминия. Для оптимизации получения силицидов хрома (не содержащих соединения алюминия), ВЭС осуществляли из расплавов KCl-KF-K₂SiF₆-K₂CrO₄. На их вольтамперных зависимостях также отмечены волны восстановления оксифторидных комплексов хрома и кремния при значительно отличающихся потенциалах. В зависимости от состава и параметров электролиза, получены как индивидуальные фазы Cr₂O₃, Cr₃Si и CrSi₂, так и смеси этих фаз с небольшим содержанием кремния. При подборе концентраций CrO₄²⁻ и SiO₂ (K₂SiF₆) необходимо учитывать, что на первой стадии электролиза образуется Cr₂O₃ – солевой осадок, который начинает силицироваться по мере расходования тугоплавкого металла. В отличие от ВЭС карбидов и боридов молибдена и вольфрама, в этом варианте синтеза металли-

ческий компонент осаждается не в элементарном виде, а в виде оксида, а другой является восстановителем данного оксида.

Термодинамический анализ реакций восстановления Cr₂O₃ с помощью Si в расчете на получение различных силицидов (Cr₃Si, Cr₃Si, CrSi, CrSi₂) и окисления Si в SiO или SiO₂ показал, что процесс образования высшего силицида CrSi₂ происходит через стадии образования низших силицидов, и в условиях ВЭС (973-1173 К) термодинамически наиболее выгодно образование силицидов Cr₃Si и CrSi₂ и окисление Si в SiO₂. Экспериментальные данные показывают, что процесс кремнийтермического восстановления Cr₂O₃ зависит от ряда факторов, среди которых решающую роль играют температура и продолжительность процесса.

ВЭС силицидов молибдена и вольфрама осуществляли в расплавленной смеси NaCl-Na₃AlF₆-Na₂MoO₄-SiO₂ (где М – Mo, W). На первой стадии электролиза происходит образование металлосолевого осадка, а процесс выделения кремния начинается по мере расходования оксисоли тугоплавкого металла. Существенное значение при ВЭС имеют температура и плотность тока. При понижении температуры ниже 1123 К не обеспечивается полнота взаимодействия Mo (W) и Si, а с ростом температуры выше 1223 К падает устойчивость металлосолевого осадка, и силициды не образуются. При оптимальном составе расплава чистые двойные силициды MoSi₂ и WSi₂ образуются при $i_k = 0,5-1,2$ для MoSi₂ и $0,5-1,5$ А·см⁻² для WSi₂. При $i_k < 0,5$ А·см⁻² целевой продукт загрязнен свободным металлом, а при $i_k > 1,2$ А·см⁻² при электролизе молибдатсодержащего расплава появляется фаза двойного силицида (Al,Si)₂Mo. Удельная поверхность порошков - 5-15 м²·г⁻¹, размер частиц - 0,5-2,0 мкм. Выход MoSi₂ составляет 0,2-0,3, WSi₂ - 0,3-0,45 г·(А·ч)⁻¹.