

# СИНТЕЗ ДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ, КРИСТАЛЛОВ И ПОКРЫТИЙ СИЛИЦИДОВ ХРОМА И ИХ СТОЙКОСТЬ К ОКИСЛЕНИЮ

Шахнин Д.Б., Молотовская Л.А., Габ А.И.<sup>(1)</sup>, Малышев В.В., Шустер Дж.<sup>(2)</sup>

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАНУ Киев, Украина,  
[victor\\_malyshev@mail.ru](mailto:victor_malyshev@mail.ru)

<sup>(1)</sup> Национальный технический университет Украины «КПИ» пр. Перемоги 37, Киев, Украина

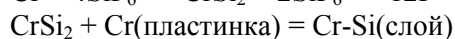
<sup>(2)</sup> Рабочая группа по инновационным материалам факультета химии Венского университета ул. Верингер 42, Вена, 1090, Австрия

Электрохимический синтез силицидов хрома осуществляли в расплаве NaCl-NaF-K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>. На вольтамперных зависимостях наблюдались волны электровосстановления оксифторидных комплексов хрома и кремния при значительно отличающихся потенциалах, -(0,7-0,9) В и -(1,6-1,9) В соответственно. Хром осаждался в виде оксида, а кремний восстанавливал этот оксид непосредственно на катоде. Термодинамический расчет реакций восстановления оксида хрома кремнием с образованием силицидов различного состава показал, что при температуре 900°C наиболее термодинамически выгодным является образование силицидов Cr<sub>3</sub>Si и CrSi<sub>2</sub>.

В зависимости от параметров электролиза, формировались как индивидуальные фазы Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>3</sub>Si и CrSi<sub>2</sub>, так и их смеси. Процесс был оптимизирован для получения высшего силицида CrSi<sub>2</sub>. Выход дисилицида хрома составляет 0,2-0,3 г/А·ч.

Кристаллы силицидов хрома синтезировали из чистых компонентов в металлическом расплаве. Для снижения температуры синтеза, в качестве растворителя был предложен расплав Sn-Zn (1:10), в который помещали смесь Cr и Si в соотношении, соответствующем стехиометрии целевого продукта. Полученный продукт был исследован методами сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Кристаллы имели игольчатую форму и были несколько агрегированными между собой. Средние размеры кристаллов: длина - 200 мкм, диаметр - 15-20 мкм. Рентгенофазовым анализом была подтверждена гексагональная структура кристаллов дисилицида и определены параметры кристаллической решетки. Примеси Sn и Zn не были обнаружены, однако было найдено небольшое количество фазы CrSi. Для получения покрытий дисилицида хрома использовали метод бестокового осаждения кремния на поверхность хрома в галогенидном расплаве состава, мол. %: NaCl - 36.58,

KCl - 36.85, NaF - 21.95, Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> - 4.89, Si - 21.85. При добавлении к смеси солей хлоридов Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> и порошка Si на поверхности металлической основы (Cr) происходят реакции репропорционирования между Si и Si<sup>4+</sup>. Кремний, образующийся из Si<sup>2+</sup>, диффундирует вглубь металла и формирует сплав с металлической основой. При образовании дисилицида хрома реакция приобретает следующий вид:



Она обусловлена разницей термодинамической активности элементарного кремния и кремния в составе силицидного слоя. Константа роста покрытия, определенная для этой реакции, составляла 147·10<sup>-16</sup> м<sup>2</sup>/с и обуславливалась диффузией в системе Cr-Si.

С помощью характеристического излучения хрома и кремния на поперечном сечении были выделены три зоны: хромовая основа, зона Киркендала (2) и силицидный слой (3), которые отличались по соотношению хрома и кремния в их составе. В характеристическом излучении для кремния было показано, что субстрат состоял только из хрома и почти не содержал кремния. Зона Киркендала (2) имела промежуточный состав между металлической основой и силицидным слоем, что может соответствовать силициду состава CrSi толщиной < 25 мкм. Результаты рентгенофазового анализа подтвердили, что полученное покрытие соответствует составу CrSi<sub>2</sub>.

Устойчивость к окислению полученных образцов была определена методами термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в атмосфере воздуха при температуре до 1000°C. До температуры 600°C образцы не окислялись. Нанопорошки окислялись при температуре около 800°C, а кристаллы и покрытия – около 700°C, что может быть обусловлено размером частиц и морфологией образцов, а также методом получения продукта.