

СИНТЕЗ ДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ СИЛИЦИДОВ МЕТАЛЛОВ VI-В ГРУППЫ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ ГАЛОГЕНИДНО-ОКСИДНЫХ РАСПЛАВОВ

^а Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, г. Киев

^б Открытый международный университет развития человека «Украина», г. Киев

На основании изучения электрохимического поведения хром(молибден, вольфрам)- и кремнийсодержащих расплавов определены условия синтеза силицидов хрома, молибдена и вольфрама в виде высокодисперсных порошков электролизом галогенидно-оксидных расплавов. Определена последовательность стадий электролиза силицидов молибдена и вольфрама: выделение более электроположительного металла (молибдена или вольфрама), выделение второго компонента (кремния) на поверхности выделившегося ранее металла, реакционная диффузия кремния вглубь металлосолевого «груши» с образованием различных по составу силицидных фаз вплоть до высших силицидов. Напротив, при электроосаждении силицидов хрома один из компонентов (хром) осаждается не в элементарном виде, а в виде оксида, а другой (кремний) выступает восстановителем данного оксида с образованием двойных соединений. Продолжительность первой стадии синтеза – выделение тугоплавкого металла или его оксида – зависит от содержания соединения тугоплавкого металла в системе и от плотности катодного тока. Синтез силицидов осуществляется при условии удержания на катоде порошков молибдена (вольфрама) или оксида хрома без разрушения. Определены оптимальные значения концентрационных соотношений, плотности тока, температуры и продолжительности процесса электролиза. Изучены фазовый состав, химическая и термическая устойчивость полученных продуктов.

Ключевые слова: хром, молибден, вольфрам, силициды, синтез, дисперсные порошки, ионные расплавы.

Введение

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

Наиболее изученными и практически важными являются дисилициды MSi_2 ($M=Cr, Mo, W$). Самым распространенным способом их получения является синтез из простых веществ в атмосфере инертного газа при температуре 1273–1373 К. Из других известных методов следует отметить алюмо- и магнетермическое восстановление соответствующих оксидов при температуре 1873–2573 К, осаждение из газовой фазы галогенидов и, наконец, электролиз расплавленных солей, являющийся одним из наиболее пер-

спективных [2–3]. Сведения, касающиеся получения силицидов Cr, Mo, W электролизом расплавленных солей, немногочисленны. Метод получения силицидов хрома из силикатно(боратно)-фторидных расплавов рассмотрен в [4,5], а силицидов молибдена из расплавов фторидов щелочных металлов – в [6,7].

Разработку практического использования метода синтеза электролизом расплавов затрудняло отсутствие сведений об электрохимическом поведении реагентов – источников металла и кремния. В работах [8–10] изучено электрохимическое поведение Na_2MO_4 (MO_3) ($M = Mo, W$) и K_2CrO_4 в расплавах $NaCl-Na_3AlF_6$, а в [12] SiO_2 в этом же расплаве.

Методика эксперимента

Для синтеза силицидов Cr, Mo, W 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 эф-

фекта.

Для изучения совместного электровосстановления компонентов синтеза использовали метод вольтамперометрии. Методика проведения вольтамперных исследований, конструкция электрохимической ячейки и электродов аналогичны описанным в [8–11]. Электродом сравнения служила платиновая проволока, погруженная в исследуемый расплав.

Осаждение дисперсных порошков электролизом проводили в кварцевом реакторе. Анодом служили графитовые тигли марки МПГ-7, катодом – вольфрамовые прутки. Продукт извлекали с рабочим катодом и механически от него отделяли и измельчали. Силициды отделяли от солей последовательным выщелачиванием горячей водой и нагретым до 50–60°C 10%-ным раствором H₂SO₄. После этого осадок промывали дистиллированной водой, отфильтровывали и сушили до постоянной массы при 100–105°C.

Объемные свойства определяли аналитическими методами, поверхностные – контролировали физическими методами: рентгенофазовым и термогравиметрическим анализами, низ-

котемпературной адсорбцией аргона. Фазовый состав порошков определяли на дифрактометре ДРОН-2 в CuK_α-излучении, удельную поверхность – методом БЭТ по низкотемпературной сорбции аргона. Содержание Cr, Mo, Si и основных примесей в порошках находили методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре Рхе-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).

На вольтамперных кривых хлоридно-криолитных расплавов при совместном присутствии молибдата натрия и оксида кремния наблюдаются две волны (рис. 1,а) первая из них отвечает электровосстановлению оксифторидного комплекса молибдена, вторая – оксифторидного комплекса кремния. Разность потенциалов полуволн составляет 0.8–0.9 В. Аналогичная картина наблюдается и в присутствии вольфрамата натрия (рис. 1,б) с той лишь разницей, что раз-

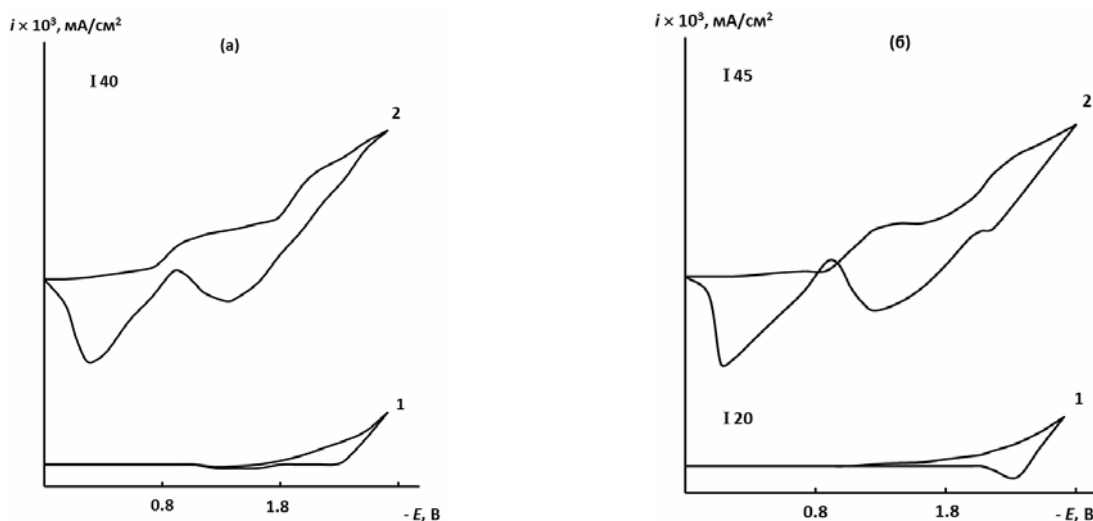


Рис. 1. Вольтамперограммы расплава NaCl–Na₃AlF₆ (50:50 мас.%) (1), содержащего 2,3·10⁻⁵ моль/см³ Na₂MoO₄ и 14,0·10⁻⁵ моль/см³ SiO₂ (2,а) и 2,3·10⁻⁵ моль/см³ Na₂WO₄ и 24,0·10⁻⁵ моль/см³ SiO₂ (2,б). Скорость поляризации 0,1 В/с; электрод сравнения – платино-кислородный, T=1173 К

Таблица 1
Электрохимические системы и условия синтеза электролизом расплавов силицидов металлов VI-V группы

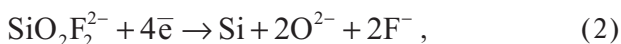
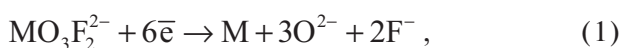
Электролит	Компонент с тугоплавким металлом	Кремний-содержащий компонент	U, В	T, К	Катодный продукт	Литература
Na ₂ SiF ₆ (K ₂ SiF ₆)	Cr ₂ O ₃ , фториды Cr	Na ₂ SiF ₆ (K ₂ SiF ₆)	1,9–2,1	1273	CrSi ₂	[5,6]
Li, Na, K/F	Фториды Mo	K ₂ SiF ₆	1,9–2,2	1273	MoSi ₂	[7,8]
NaCl–Na ₃ AlF ₆	Na ₂ MoO ₄ (Na ₂ WO ₄)	SiO ₂	1,8–2,2	1173	Mo ₃ Si ₅ , MoSi ₂ , W ₃ Si ₅ , WSi ₂	[9,12]
NaCl–Na ₃ AlF ₆	K ₂ CrO ₄	SiO ₂	2,5–3,0	1173	Cr ₃ Si, CrSi с соед. Al	[10,12]
KCl–KF	K ₂ CrO ₄	K ₂ SiF ₆ (SiO ₂)	3,0–4,0	1173	Cr ₃ Si, CrSi ₂	[11,12]

ность потенциалов полуволн на 100–150 мВ меньше. Эти данные подтверждают, что синтез силицидов будет осуществляться при электролизе в кинетическом режиме [12].

Отсюда вытекает последовательность стадий электросинтеза силицидов молибдена и вольфрама: I стадия – выделение более электроположительного металла (молибдена и вольфрама); II – выделение второго компонента – кремния на поверхности выделившегося ранее Мо или W; III – реакционная диффузия кремния вглубь металлосолевого «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 от 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 металлосолевого «груши» таких размеров и формы, которые позволяют ей прочно удерживаться на катоде без разрушения. В случае осыпания порошков металла (W или Mo) на дно электролизера компоненты синтеза не соприкасаются и синтез силицидов не реализуется.

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

Оптимизация процесса электрохимического синтеза силицидов молибдена или вольфрама сводится к определению концентрационных соотношений, плотности тока, температуры, продолжительности процесса. При выборе кон-

центрационных соотношений компонентов руководствовались следующими соображениями. По литературным данным [13], диоксид кремния обладает ограниченной растворимостью в криолитном расплаве (8,82 мас.%) при 1010°C. Добавление хлорида натрия в криолит приводит к снижению температуры плавления смеси и растворимости SiO₂. В расплаве (737°C) эвтектического состава (68,5 мас.% NaCl и 31,5 мас.% Na₃AlF₆) растворимость составляет ~ 1,0 мас.%. Максимальное содержание криолита в двойной системе NaCl–Na₃AlF₆, позволяющее проводить электролиз при 900°C, составляет 70 мас.% при растворимости SiO₂ в расплаве такого состава 2,0 мас.%. Концентрацию молибдата (вольфрамата) натрия определяет величина растворимости SiO₂, обеспечивающая получение силицидов стехиометрического состава. При выборе концентрации оксисоли тугоплавкого металла следует также принимать во внимание первую стадию электросинтеза. На первой стадии идет формирование металлосолевого «груши», а процесс выделения кремния начинается после выработки соли. От концентрации соли в расплаве (при $i_k = \text{const}$) зависят продолжительность выделения металла на катоде и размер «груши». Для полного силицирования выделившегося молибдена или вольфрама содержание Na₂MoO₄ в расплаве не должно превышать 2 мас.%.

Существенную роль при электрохимическом синтезе силицидов Mo и W играют температура и плотность тока. Снижение температуры ниже 850°C не обеспечивает полноту взаимодействия Mo (W) и Si, с повышением температуры выше 950°C снижается устойчивость металлосолевого «груши» и силициды не образуются. При оптимальном составе расплава чистые продукты получаются, если плотность тока составляет 0,5–1,2 А/см² для MoSi₂ и 0,5–1,5 А/см² для WSi₂. При $i_k < 0,5$ А/см² целевой продукт загрязнен Mo или W. В интервале плотностей тока 0,5–1,5 А/см² с повышением плотности тока возрастает дисперсность силицидов Mo и W.

При электрохимическом синтезе силицидов Mo и W, 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. Поэтому на состав получаемых продуктов существенно влияет продолжительность процесса. Так, в расплаве, имеющем состав, мас. %: NaCl – 49; Na₃AlF₆ – 49,0; Na₂MoO₄ – 1,0; SiO₂ – 1,0, при 900°C и плотности тока 1,0 А/см² в зависимости от продолжительности электролиза получают различ-

ные продукты:

Продолжительность, мин	10	20	30	45	60
Фазовый состав	Mo	Mo, Mo ₃ Si ₅	Mo ₃ Si ₅ , MoSi ₂	MoSi ₂	MoSi ₂ , Si

Аналогичная зависимость фазового состава от продолжительности электролиза наблюдается и в системе NaCl–Na₃AlF₆–Na₂WO₄–SiO₂. Таким образом, оптимальная продолжительность ведения электролиза составляет 45–50 мин.

Отмытые от солей и кремния и высушенные силициды Mo и W 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.

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 (Si, Na, Al) находится на уровне сотых долей процента. Удельная поверхность MoSi₂ и WSi₂ составляет 6–15 м²/г.

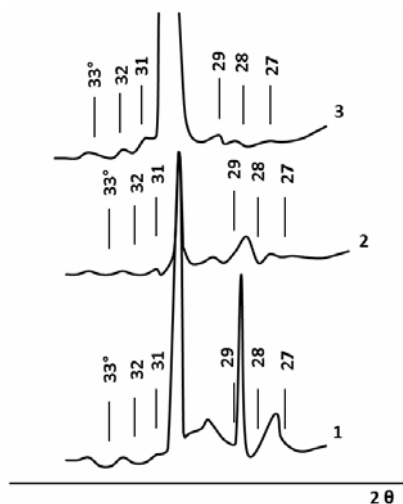


Рис. 2. Дифрактограммы порошков MoSi₂: 1 – исходный, 2, 3 – после обработки раствором NaOH в течение 20 и 120 мин соответственно

Известно, что силициды VI группы являются весьма химически устойчивыми соединениями, а MoSi₂ – наиболее устойчив против окисления среди всех бескислородных соединений. Температура начала активного окисления для MoSi₂ составляет 1600, а для WSi₂ – 1400°C

[14]. Однако высокодисперсные порошки MoSi₂ окисляются на воздухе примерно при 370°C (рис. 3) с образованием MoO₂, MoO₃, SiO₂.

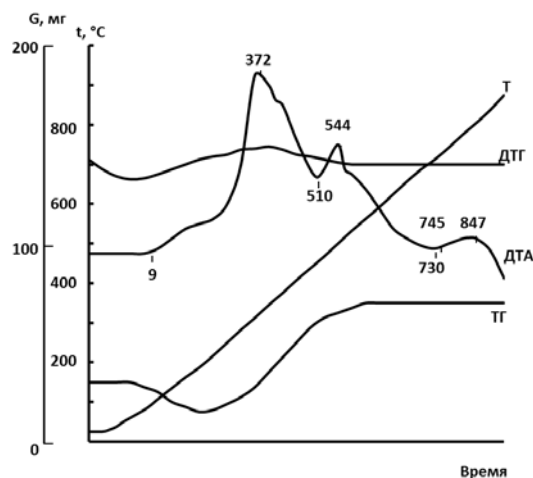


Рис. 3. Дериватограммы нагревания высокодисперсного порошка MoSi₂ на воздухе

Электрохимический синтез силицидов хрома

Первоначально высокотемпературный электрохимический синтез силицидов хрома осуществляли из расплавленной смеси NaCl–Na₃AlF₆–K₂CrO₄–SiO₂. Вольтамперные зависимости содержат волны восстановления оксифторидных комплексов Cr и Si при значительно отличающихся потенциалах – (0,7–0,9) и – (1,6–1,9) В соответственно. В зависимости от состава и параметров электролиза получали фазы CrO₃, высшего силицида CrSi₂, силицида Cr₃Si в смеси с соединениями алюминия.

Для оптимизации получения силицидов хрома, не содержащих соединений алюминия, электрохимический синтез осуществляли в системе KCl–KF–K₂SiF₆–K₂CrO₄. На ее вольтамперных зависимостях (рис. 4) также присутствуют волны восстановления оксифторидных комплексов Cr и Si при значительно отличающихся потенциалах.

В зависимости от состава и параметров электролиза получены как индивидуальные фазы CrO₃, Cr₃Si и CrSi₂, так и смеси этих фаз с небольшим содержанием кремния (табл. 2). При выборе концентрацией CrO₄²⁻ и SiO₂ (K₂SiF₆) необходимо принимать во внимание, что на первой стадии электролиза образуется Cr₂O₃-солевая «груша», которая начинает силицироваться по мере выработки тугоплавкого металла. В отличие от высокотемпературного электрохимического синтеза силицидов молибдена и вольфрама в этом синтезе один из компонентов осаждается не в элементарном виде, а в виде оксида, а другой выступает восстановителем данного оксида с образованием двойных соеди-

нений.

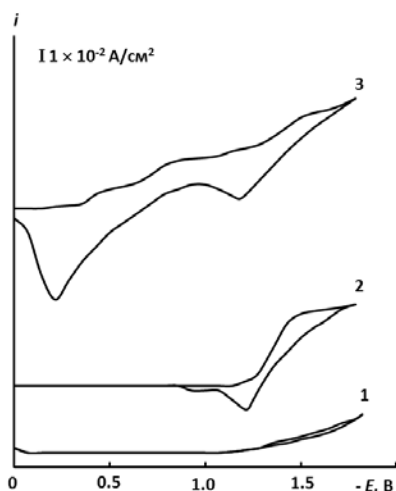


Рис. 4. Вольтамперограммы расплава KCl–KF (1:1) – K₂SiF₆–K₂CrO₄. K₂SiF₆: 1–0; 2, 3 – 2·10⁻⁵ моль/см³. K₂CrO₄: 1, 2–0; 3–5·10⁻⁵ моль/см³. T=1173 К, катод – платина, скорость поляризации – 0,1 В/с

Таблица 2

Фазовый состав продуктов электролиза системы KCl–KF (25 мас.%) – K₂SiF₆ (1 мас.%) – SiO₂–K₂CrO₄ (t=900°C, U=3–4 В)

K ₂ CrO ₄ , мас.%	Продолжительность электролиза, мин				
	5	10	15	30	60
0,5	Cr ₂ O ₃	Cr ₃ Si; Si	Cr ₃ Si; CrSi ₂	CrSi ₂	CrSi ₂ ; Si
1,0	Cr ₂ O ₃	Cr ₃ Si	Cr ₃ Si; Si	Cr ₃ Si; CrSi ₂	CrSi ₂ ; Si

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Винокуров Л.И., Иванов В.Ю. Силициды. – М.: Наука, 1991. – 136 с.
2. Lovering D.G. Molten Salt Technology. – New York: Plenum Press, 1982. – 530 p.
3. Мальшеев В.В. Високотемпературна електрохімія та електроосадження металів IV-VIA груп та їх сполук в іонних розплавах. – К.: Університет «Україна», 2004. – 323 с.
4. Dodero M. High-temperature electrochemical synthesis of molybdenum and tungsten silicides in ionic melts // Bul. Soc. Chim. Fr. – 1950. – Vol.17. – № 6. – P.545-546.
5. Хагенмюллер П. Препаративные методы в химии твердого тела: Пер. с англ. – М.: Мир, 1976. – 318 с.
6. Пат. 4662998 США, МК⁴ С 25 D 3/66. Electrodeposition of refractory metal silicides / Stern K.H. (США); Заявл. 12.12.85 Оpubл. 05.05.87. – 4 с.
7. Stern K.H., Williams C.E. Electrodeposition of Tantalum Silicide Coatings from Molten Salts // J. Electrochem. Soc. – 1986. – Vol.133. – № 10. – P.2157-2160.
8. Malyshev V., Gab A., Gaune-Escard M. Molybdenum Electrometallurgical Processes in Ionic Melts // Materials and Manufacturing Processes. – 2008. – Vol.23. – Issue 8. – P.748-751.
9. Мальшеев В.В. Габ А.И. Высокотемпературные гальванические покрытия молибдена, вольфрама и их карбидов из ионных расплавов // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2011. – Т.47. – № 5. – С.525-533.
10. Мальшеев 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.
11. Молотовська Л.А., Ускова Н.М., Мальшеев В.В. Електровідновлення іонів кремнію на фоні розплаву NaCl – Na₃AlF₆ // Вопр. химии и хим. технологии. – 2011. – № 4(2). – С.75-76.
12. Malyshev V.V., Kushkov H.B., Shapoval V.I. High-Temperature Electrochemical Synthesis of Carbides, Silicides and Borides of VI-A group metals in ionic melts // J. Applied Electrochemistry. – 2002. – Vol.32. – № 5. – P.573-579.
13. Grjotheim K., Krohn C., Malinovsky M. Aluminium electrolysis. – Dusseldorf: Aluminium – Verlag GmbH, 1977. – 451 p.
14. Самсонов Г.В. Силициды и их использование в технике. – К.: Изд-во АН УССР, 1959. – 203 с.

Поступила в редакцию 27.10.2015

SYNTHESIS OF DISPERSED POWDERS OF VI-B GROUP METALS SILICIDES BY ELECTROLYSIS OF HALIDE-OXIDE MELTS

L.A. Molotovska ^a, D.B. Shakhnin ^a, N.M. Uskova ^a, V.V. Malyshev ^{a,b}

^a V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

^b Open International University of Human Development «Ukraine», Kyiv, Ukraine

Electrochemical behavior of chromium (molybdenum, tungsten) and silicon containing melts has been studied and the conditions for the synthesis of chromium, molybdenum, and tungsten silicides in the form of fine powders by electrolysis of halide-oxide melts have been determined. The stages sequence of the electrosynthesis of molybdenum and tungsten silicides is as follows: the deposition of more electropositive metal (i.e. molybdenum or tungsten), the precipitation of the second component (i.e. silicon) on the surface of the metal formed during the previous stage, and the reaction diffusion of the nascent silicon into the bulk of the metal-salt «pear» to form silicide phases with different composition up to the higher silicides. On the contrary, during the electrodeposition of chromium silicides, one component (chromium) is not deposited in the elemental form but as an oxide, and the other one (silicon) acts as the reducing agent for that oxide to form different double compounds. The duration of the first step of the synthesis (i.e. the deposition of the refractory metal or of its oxide) depends on the content of the refractory metal compound in the system and on the cathode current density. It is possible to synthesize silicides if powders of molybdenum (tungsten) or chromium oxide are able to adhere to the cathode without fall. The optimum values of concentration ratio, current density, temperature, and duration of electrosynthesis have been determined. The phase composition as well as the chemical and thermal stability of the obtained products has been studied.

Keywords: chromium; molybdenum; tungsten; silicides; synthesis; dispersed powders; ionic melts.

REFERENCES

1. Vinokurov L.I., Ivanov V.Yu., *Silitsidy* [Silicides]. Nauka, Moscow, 1991. 136 p. (in Russian).
2. Lovering D.G., *Molten Salt Technology*. Plenum Press, New York, 1982. 530 p.
3. Malyshev V.V., *Vysokotemperaturna elektrokimiya ta elektroosadzheniya metaliv IV-VIA grup ta yikh spoluk v ionnykh rozplavakh* [High-temperature electrochemistry and electrodeposition of IV-VIA groups metals and their compounds in ionic melts]. Open International University of Human Development «Ukraine» Publishers, Kyiv, 2004. 323 p. (in Ukrainian).
4. Doderer M. High-temperature electrochemical synthesis of molybdenum and tungsten silicides in ionic melts. *Bulletin de la Societe Chimique de France*, 1950, vol. 17, no. 6. pp. 545-546.
5. Hagenmuller P., *Preparative methods in solid state chemistry*. Academic Press, New York, 1972.
6. Stern K.H., *Electrodeposition of refractory metal silicides*. Patent US, no. 4662998, 1987.
7. Stern K.H., Williams C.E. Electrodeposition of tantalum silicide coatings from molten salts. *Journal of the Electrochemical Society*, 1986, vol. 133, no. 10, pp. 2157-2160.
8. Malyshev V., Gab A., Gaune-Escard M. Molybdenum electrometallurgical processes in ionic melts. *Materials and Manufacturing Processes*, 2008, vol. 23, no. 8, pp. 748-751.
9. Malyshev V.V., Gab A.I. High-temperature galvanic coatings of molybdenum and tungsten and their carbides from ionic melts: electrodeposition from halide-oxide and oxide melts. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2011, vol. 47, no. 5, pp. 629-637.
10. Malyshev V.V. Khimicheskiye i elektrodnyie reaktsii s uchastiyem soyedinenii khroma, lezhashchie v osnove elektroosazhdeniia iz ionnykh rasplavov [Chemical and electrode reaction involving the compounds of chromium underlying its ionic electrodeposition from melts]. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Tsvetnaya Metallurgiya*, 2011, no. 6, pp. 12-21. (in Russian).
11. Molotovska L.A., Uskova N.M., Malyshev V.V. Elektrovidnovlennya ioniv kremniyu na foni rozplavu NaCl – Na₃AlF₆ [Electroreduction of silicon ions against the background of the NaCl – Na₃AlF₆ melt] *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2011, vol. 4(2), pp. 75-76. (in Ukrainian).
12. Malyshev V.V., Kushkov H.B., Shapoval V.I. High-temperature electrochemical synthesis of carbides, silicides and borides of VI-A group metals in ionic melts. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2002, vol. 32, no. 5, pp. 573-579.
13. Grjotheim K., Krohn C., Malinovsky M., *Aluminium electrolysis*. Aluminium-Verlag GmbH, Dusseldorf, 1977. 451 p.
14. Samsonov G.V., *Silitsidy i ikh ispol'zovaniye v tekhnike* [Silicides and their applications in technics]. AN USSR Publishers, Kyiv, 1959. 203 p. (in Russian).