

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОРОШКОВ И ПОКРЫТИЙ КАРБИДА КРЕМНИЯ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ

В.С. Долматов*, С.В. Дрогобужская, А.И. Новиков, О.А. Залкинд, Г.И. Кадырова,
В.Я. Кузнецов, С.А. Кузнецов

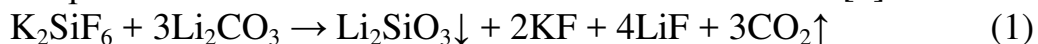
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
КНЦ РАН, Апатиты, Россия

*e-mail: Valdemarusss@gmail.com

Получение карбида кремния из расплава солей было осуществлено с помощью электролиза и метода бестокового переноса. Синтез осуществлялся в хлоридно-фторидном расплаве состава $\text{NaCl-KCl-NaF}(10 \text{ мас.}\%)-\text{K}_2\text{SiF}_6$. Источником углерода при использовании метода бестокового переноса служил углерод, содержащийся в материале стальной подложки, а в электролитических процессах для синтеза SiC был использован карбонат лития Li_2CO_3 .

Методом циклической вольтамперометрии на электроде из серебра было изучено электрохимическое поведение расплава $\text{NaCl-KCl-NaF}(10 \text{ мас.}\%)-\text{K}_2\text{SiF}_6$ и трансформация вольтамперных кривых при введении в расплав Li_2CO_3 . Выбор серебра в качестве материала для рабочего электрода обусловлен его индифферентностью.

Исходный расплав (рисунок 1,а) характеризуется волнами R_1 и R_2 , которые отвечают двухстадийному электровосстановлению комплексов Si(IV) до элементарного кремния [1, 2]. После введения в расплав карбонат-ионов (рисунок 1,б) на вольтамперных кривых фиксировались три катодные волны (R_1 , R_2 , R_3) и соответствующие им три пика электроокисления (Ox_1 , Ox_2 , Ox_3). Потенциостатический электролиз при потенциалах волны R_3 приводил к образованию рентгеноаморфных порошков. С течением времени высота волн R_1 и R_2 уменьшалась, и при времени взаимодействия 20-25 минут они полностью исчезали, что говорит о химическом взаимодействии компонентов расплава с образованием нерастворимого в расплаве соединения кремния. РФА донной части расплава показал наличие в нем силиката лития [3]:



Химический анализ (метод автоматического кулонометрического титрования анализатором АН-7529) и метод масс-спектрометрии с лазерной абляцией (ЛА ИСП МС) показали, что атомное отношение C к Si меняется в широких пределах от 1 до 10, увеличиваясь при использовании более отрицательных потенциалов электролиза.

После прокалики полученных порошков на воздухе в муфельной печи при температуре 773-873 К в течение 40-60 мин, приводящей к выжиганию свободного углерода, атомное отношение кремния к углероду становилось равным 1:1. Таким образом, волна R_3 отвечает электрохимическому синтезу SiC .

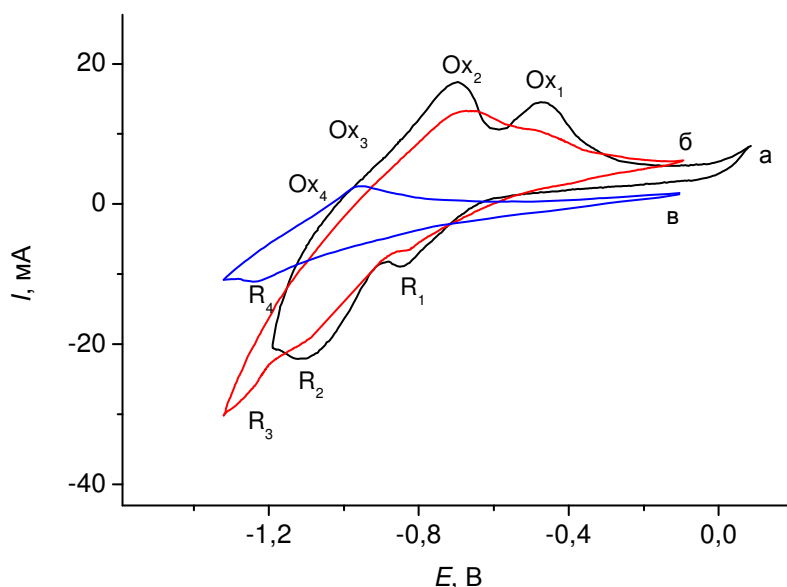


Рисунок 1. Трансформация циклических вольтамперограмм от времени на серебряном электроде в расплаве NaCl-KCl-NaF-K₂SiF₆ после введения карбонат-ионов, отношение Li₂CO₃/K₂SiF₆=3.23: а) 0 мин; б) 20 мин.; в) 40 мин. Температура 1123 К. Скорость поляризации 0.2 В/с. Квази-электрод сравнения: платина.

Волна R₄ на рисунке 1 в связана с разрядом карбонат-ионов CO₃²⁻ вследствие избытка, превышающего стехиометрию реакции (1).

Таким образом, для электрохимического синтеза карбида кремния в солевом расплаве NaCl-KCl-NaF(10 мас. %)-K₂SiF₆-Li₂CO₃ необходимо соблюдение мольного отношения Li₂CO₃ : K₂SiF₆ = 1:3, и временного интервала синтеза 20-25 мин.

Синтез покрытий карбида кремния на стали проводился методом бестокового переноса в хлоридно-фторидных расплавах NaCl-KCl-K₂SiF₆(10 мас. %)-Si(избыток) и NaCl-KCl-NaF-K₂SiF₆(10 мас. %)-Si(избыток) в течение 4-24 часов. Механизм бестокового переноса заключается в образовании комплексов кремния Si(II) при взаимодействии кремния с собственной солью и дальнейшем их диспропорционировании на поверхности стальной подложки с образованием карбида кремния [4]:



Движущей силой этого процесса является энергия карбидообразования ΔG_{SiC} .

Установлено, что полученные на стали покрытия SiC также являются рентгеноаморфными. Идентификацию рентгеноаморфных покрытий проводили с помощью ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) и масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой с лазерным пробоотбором.

Методом ИСП МС (ELAN 9000 DRC-e, Perkin Elmer) с помощью установки для лазерной абляции UP-266 MACRO (New Wave Research) был проведен послойный анализ с оценкой соотношения Si:C с использованием широкого диапазона диаметров лазерного пучка, при различных заданных энергии и частоты повторения импульсов. Эталонным образцом служил карбид кремния марки K364CM40. Установлено, что покрытие на стали Р6М5, полученное бестоковым переносом в расплаве NaCl-KCl-K₂SiF₆-Si при температуре 1123 К в течение 8 часов, по-видимому, является карбидом кремния SiC, поскольку атомное соотношение Si к С близко к единице (рисунок 2).

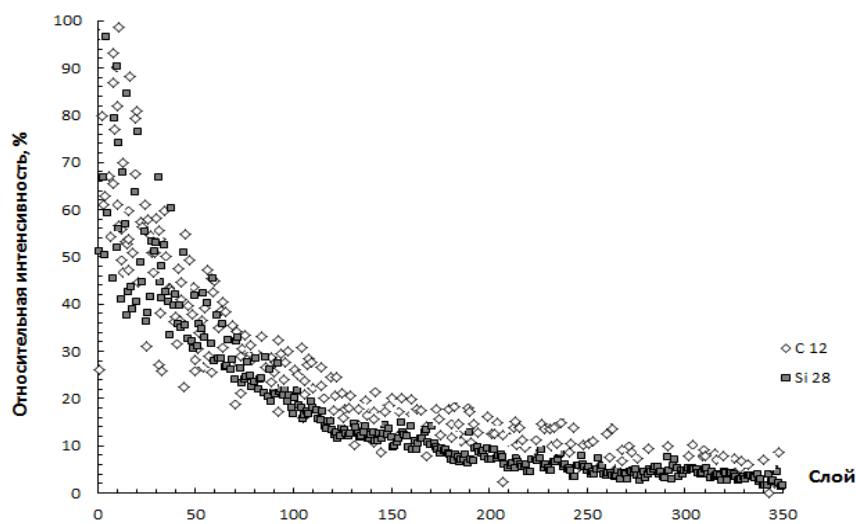


Рисунок 2. Профиль покрытия – данные послойного анализа карбида кремния, полученного на стальной подложке стали Р6М5.

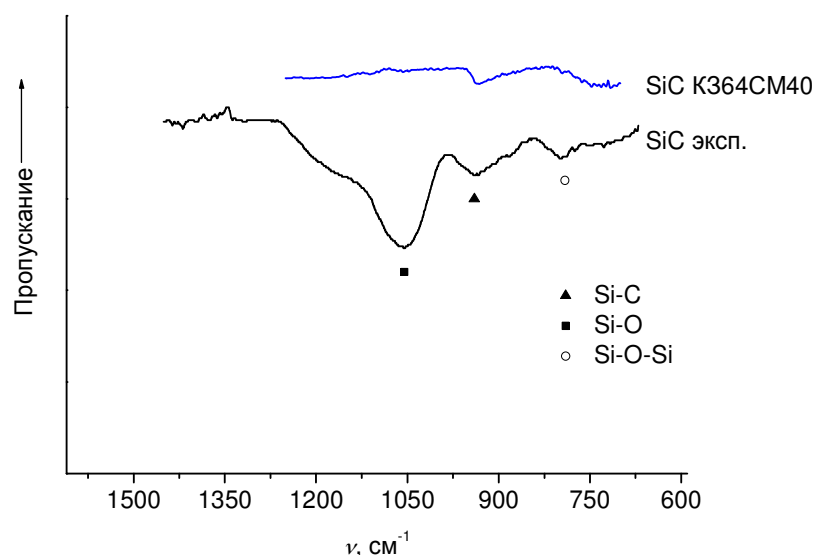


Рисунок 3. Данные инфракрасной спектроскопии ИК-спектры покрытия карбида кремния, полученного бестоковым переносом в течение 8 ч, и эталонного образца SiC марки K364CM40.

Метод ЛА ИСП МС не позволяет определить наличие связи Si–C, поэтому был использован ИК-спектроскопический анализ образцов (Nicolet 6700, Thermo Scientific). На ИК-спектре покрытия фиксировалась полоса поглощения $\nu(\text{Si}-\text{C})$ характерной широкой формы в области 850-980 см^{-1} с максимумом в 930-940 см^{-1} (рисунок 3). Такая же полоса характерна для эталонного карбида кремния марки K364CM40.

С помощью сканирующего нанотвердомера «СуперНаноСкан» с использованием метода склерометрии (царапания) алмазным кантилевером была определена микротвердость покрытия карбида кремния SiC, которая имела значения порядка 32.4-35.3 ГПа, что хорошо согласуется с табличными данными по микротвердости карбида кремния с гексагональной кристаллической структурой, соответствующей α -SiC. Небольшое число кристаллов покрытия имело микротвердость порядка 28 ГПа, что соответствует β -SiC с кубической решеткой.

Электрохимическим методом Эрхардта, основанном на измерении тока растворения подложки при определенном потенциале, при котором материал покрытия пассивен, а материал подложки растворяется, была определена пористость покрытий карбидов кремния на стали Р6М5, которая составляла 0.1-0.2%.

Таким образом, получены рентгеноаморфные порошки и покрытия карбида кремния, идентификация которых была выполнена с помощью физико-химических методов анализа. Определены некоторые свойства синтезированных покрытий на стали марки Р6М5.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований президиума РАН № I.8П.

Список литературы

1. Кузнецова С.В., Долматов В.С., Кузнецов С.А. // Электрохимия. 2009. Т. 45. Вып. 7. С. 797–803.
2. Dolmatov, V.S., Kuznetsov S.A. // ECS Transactions. 2012. V. 50. P. 711–719.
3. Dolmatov V.S., Kuznetsov S.A. // ECS Transactions. 2016. V. 75. P. 409–415.
4. Илющенко Н.Г., Анфиногенов А.И., Шуров Н.И. Взаимодействие металлов в ионных расплавах. М.: Наука, 1991.