

ЛИТЕРАТУРА

1. Колесников В.А., Ильин В.И. Экология и ресурсосбережение в электрохимических производствах. Механические и физико-химические методы очистки промывных и сточных вод: Учеб. пособие [Текст] / В.А. Колесников, В.И. Ильин // РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2004. – 220 с.

УДК 544.653.1:666.792.32

В.С. Долматов, науч. сотр., канд. хим. наук;
С.В. Дрогобужская, доц., канд. хим. наук;
А.И. Новиков, асп.; О.А. Залкинд, ст. науч. сотр.;
Г.И. Кадырова, ст. науч. сотр., канд. хим. наук;
С.А. Кузнецов, проф., д-р хим. наук
(ИХТРЭМС КНЦ РАН, г. Апатиты)

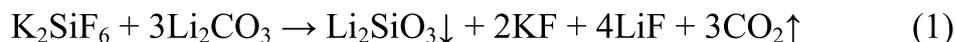
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ РЕНТГЕНОАМОРФНЫХ ПОРОШКОВ И ПОКРЫТИЙ КАРБИДА КРЕМНИЯ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ И ИХ ИДЕНТИФИКАЦИЯ

Получение карбида кремния из расплава солей было осуществлено с помощью электролиза и методом бестокового переноса.

Для электрохимического синтеза использовался солевой расплав NaCl-KCl-NaF(10 мас.%) $-K_2SiF_6-Li_2CO_3$. Методом циклической вольтамперометрии было изучено совместное электрохимическое поведение компонентов солевого расплава и трансформация вольтамперных кривых. На рис. 1 представлены вольтамперные кривые, характеризующие изменения в солевом расплаве в зависимости от времени.

После введения в расплав карбонат-ионов (рис. 1 б) на вольтамперных кривых фиксировались три катодные волны (R_1, R_2, R_3) и три пика электроокисления (Ox_1, Ox_2, Ox_3). Волны R_1 и R_2 отвечают двухстадийному электровосстановлению комплексов кремния Si(IV) [1]. 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 друг с другом с образованием нерастворимого в расплаве соединения кремния. РФА донной части расплава показал наличие в нем силиката лития:



Химический анализ (метод автоматического кулонометрического титрования анализатором АН-7529) и метод масс-спектрометрии с

лазерной абляцией (ЛА ИСП МС) показали, что атомное отношение С к Si меняется в широких пределах от 1 до 10, увеличиваясь при использовании более отрицательных потенциалов электролиза.

После прокаливания 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 R₃ отвечает электрохимическому синтезу SiC.

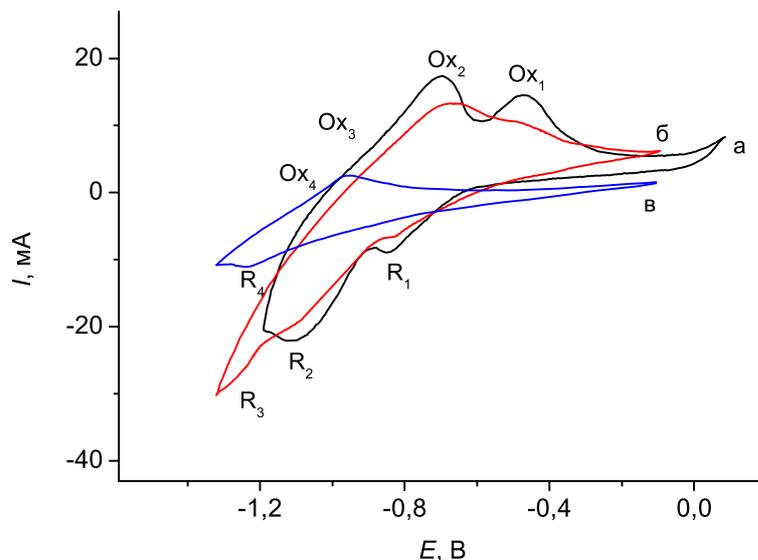


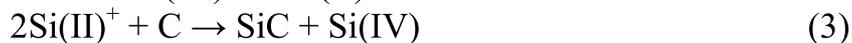
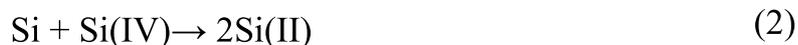
Рисунок 1 – Трансформация циклических вольтамперограмм от времени на серебряном электроде в расплаве NaCl-KCl-NaF-K₂SiF₆ после введения карбонат-ионов, отношение Li₂CO₃/K₂SiF₆=3.23: а) 0 мин; б) 20 мин.; в) 40 мин. Температура 1123 К. Скорость поляризации 0.2 В/с. Квази-электрод сравнения: платина

Волна R₄ на рисунке 1 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. Введение карбоната лития Li₂CO₃ в расплав должно осуществляться непосредственно перед электролизом.

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 взаимодей-

вии кремния с собственной солью и дальнейшем их диспропорционировании на поверхности стальной подложки с образованием карбида кремния [2]:



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

Установлено, что полученные на стали покрытия SiC были рентгеноаморфны. Идентификацию рентгеноаморфного карбида кремния 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 соотношений Si:C. Параметры лазерного пробоотбора приведены в таблице.

Таблица 1

Диаметр кратера	Частота повторения импульсов	Энергия в импульсе
515 и 610 мкм	7 Гц	3-4 Дж/см ²

Для градуировки прибора использовались образцы сравнения на основе карбида кремния марки K364CM40. Оценка соотношения Si:C в покрытии проводилась локально в разных зонах. Было установлено, что покрытие на инструментальной стали P6M5, полученное бесточечным переносом в расплаве NaCl-KCl-K₂SiF₆-Si при температуре 1123 К в течение 8 часов, является карбидом кремния SiC, поскольку атомное соотношение Si к C близко к единице. Был проведен послойный анализ (от поверхности покрытия к подложке) и получен профиль покрытия (рис.2).

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

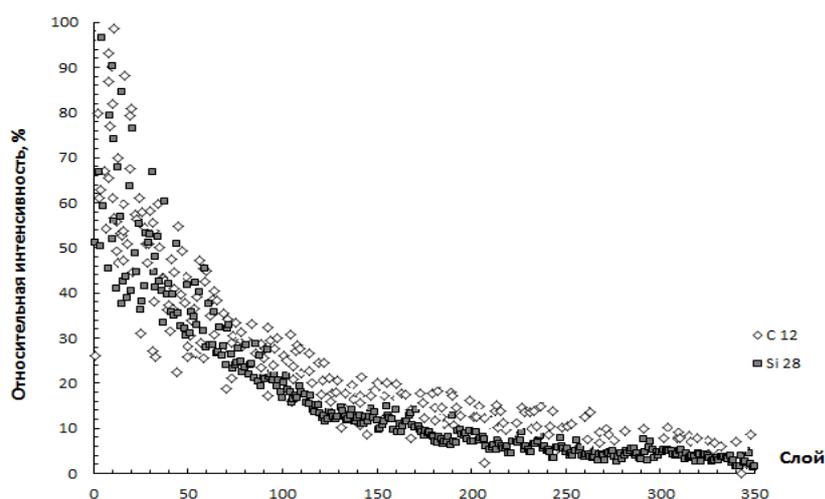


Рисунок 2 – Данные послойного анализа покрытия карбида кремния, полученного на стальной подложке стали Р6М5

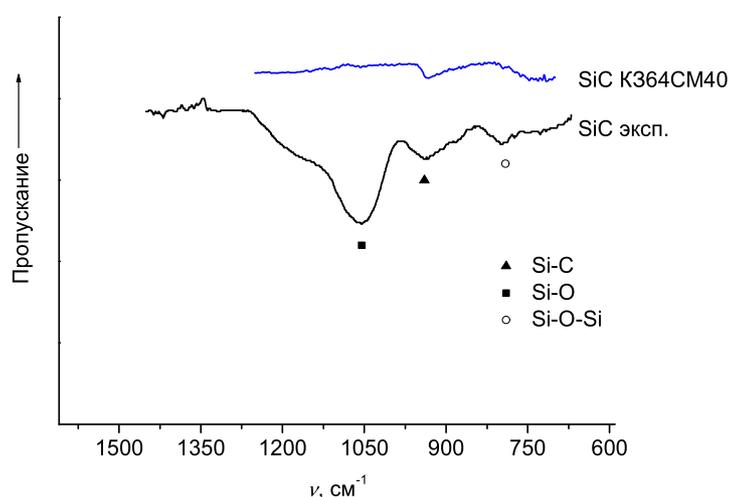


Рисунок 3 – Данные инфракрасной спектроскопии НПВО покрытия карбида кремния, полученного бестоковым переносом в течение 8 ч, и эталонного образца SiC марки K364CM40

Таким образом, проведенные аналитические исследования позволили идентифицировать рентгеноаморфное покрытие карбида кремния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецова С.В., Долматов В.С., Кузнецов С.А. Электрохимия. 2009. Т.45. Вып. 7. С.797-803.
2. Илющенко Н.Г., Анфиногенов А.И., Шуров Н.И. М.: Наука. 1991. 176 с.