

УДК 621.793.4

Л.А.Молотовська, Д.Б.Шахнін, В.В.Малишев

БЕЗСТРУМОВИЙ СИНТЕЗ CrSi_2 НА ПОВЕРХНІ ХРОМУ В РОЗПЛАВАХ СОЛЕЙ

Здійснено безструмове осадження покриттів дисиліциду хрому на поверхні металічного хрому із хлоридно-фторидних кремнійвмісних розплавів у присутності елементарного кремнію. Методом електронної мікроскопії та рентгенофазового аналізу досліджено структуру отриманих покриттів. Параметри кристалічної ґратки, $a = 4.35072$, $c = 6.3544$ Å, можна віднести до гексагональної фази CrSi_2 . Методами диференціальної скануючої калориметрії і термогравіметричного аналізу вивчено стійкість одержаних осадів до окиснення на повітрі при високих температурах.

ВСТУП. Антикорозійні і антиоксидаційні властивості чистих металів можуть бути значно покращені нанесенням на їх поверхню невеликої кількості кремнію. Оскільки кремній може проникнути лише в поверхню металу з подальшим утворенням на поверхні силіциду цього металу, покращення фізико-хімічних властивостей відбувається без будь-якого механічного пошкодження всього об'єму металу [1].

Для отримання силіцидних покриттів застосовуються методи вакуумного осадження [2], хімічного парового осадження [3] та метод пакування [4]. На відміну від цих методів, застосування яких потребує інкапсуляції, довгого реакційного часу, високого тиску парів при температурах до 1273—1473 К, отримання силіцидів металів безструмовим осадженням з розплавів солей є дуже простим і економічним та не вимагає зовнішніх затрат електроенергії.

Методи нанесення покриттів, які потребують використання розплавів солей, поділяються на дві категорії: електролітичне і безструмове нанесення покриттів. Одним з варіантів синтезу силіцидів хрому є безструмове осадження силіцію на підкладку хрому. Розплави солей є сприятливим середовищем для нанесення кремнію на металічні підкладки. Автори роботи [5] осаджували електролітичне покриття на залізну підкладку з розплаву $\text{LiCl—KCl—LiF—K}_2\text{SiF}_6$ при 723 К. Були отримані осади дендритного, або порошкоподібного характеру. Пізніше, в роботі [6] описаний метод одержання гладкого силіцидного шару товщиною близько 200 мкм шляхом простого занурення залізної підкладки в роз-

плав $\text{NaCl—KCl—NaF—Na}_2\text{SiF}_6\text{—Si(SiO}_2\text{)}$.

Велика кількість робіт по безструмовому перенесенню силіцію на метали в іонних розплавах виконана Ілющенком із співробітниками [7]. Автори досліджували перенесення кремнію на ніобієвий сплав ВН-2 у хлоридно-фторидних розплавах. Додавання NaF у розплав сприяє зв'язуванню силіцію у фторидні комплекси і спричиняє утворення іонів силіцію нижчого ступеня окиснення Si^{2+} , що в свою чергу приводить до диспропорціонування іонів силіцію на металевій поверхні з утворенням силіцидів. Пізніше встановлено, що введення в розплав силіциєвмісних іонів ще більше прискорює перенесення кремнію на метали [8]. В усіх зазначених розплавах перенесення силіцію на ферум, кобальт, нікель, купрум, молібден, вольфрам, ніобій, тантал і платиноїди відбувалося за схемою безструмового перенесення. Згідно з даними металографічного та рентгеноструктурного аналізів, дифузійні силіцидні покриття цілком складаються з дисиліцидів.

У роботах [9–11] здійснено безструмове осадження кремнію і показано, що при осадженні з розплаву $\text{NaCl—KCl—Na}_2\text{SiF}_6$ при температурі 973—1123 К на відкритому повітрі на поверхні Nb, Mo і Cr формуються багаті кремнієм дисиліцидні шари (MSi_2). Одержаний при температурі 1073 К однофазний MoSi_2 має гексагональну структуру та однакову товщину силіцидного шару близько 10 мкм. Під дією високої температури на межі між Mo і MoSi_2 додатково формується шар Mo_5Si_3 [9]. Аналогічним способом у роботі [10] отримано NbSi_2 . Товщина силіцидного шару та параметри кристалічної ґратки були такі самі,

як і у випадку MoSi_2 . У роботі [11] безструмове осадження проводили на поверхні Cr, Fe, Co та Ni. На межі розділу фаз CrSi_2 та Cr сформувався шар силіциду CrSi товщиною < 1 мкм. У той самий час на поверхні Fe, Co та Ni утворювалися бідні кремнієм шари (MSi_n , $n < 2$), зокрема Fe_3Si . Автори пояснювали таку різницю відмінностями коефіцієнтів дифузії Si через силіцидний шар всередину відповідного металу.

Мета цієї роботи— визначення оптимальних параметрів безструмowego осадження кремнію на поверхню хрому із розплавленої системи солей $\text{KCl—NaCl—NaF—Na}_2\text{SiF}_6\text{—Si}$ для отримання покриття дисиліциду хрому та дослідження його фізико-хімічних властивостей.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Схему експериментальної комірки наведено на рис. 1.

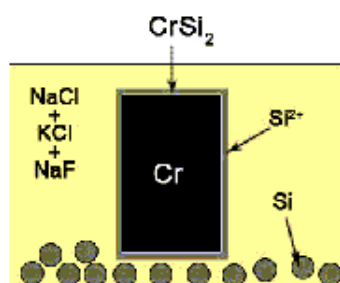
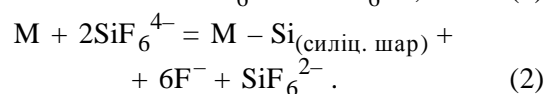
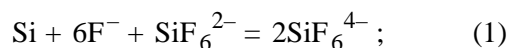


Рис. 1. Схема комірки для безструмowego одержання CrSi_2 .

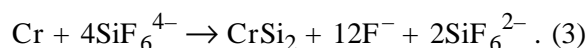
Розплав солі масою близько 150 г, що складався з (% мол.): 36.58 NaCl, 36.85 KCl, 21.95 NaF та 4.89 Na_2SiF_6 , змішали з порошком силіцію (21.85 % мол. від маси всієї суміші). Суміш солей помістили в корундовий тигель і занурили в нього чисту пластинку хрому. Розплав солі витримували при температурі 1173 К протягом 15 год в атмосфері повітря. Після видалення та відмивки пластинки хрому від розплаву солі, поверхню та поперечний переріз зразка дослідили за допомогою скануючого електронного мікроскопа РЕМ-100 та рентгенівського мікроаналізатора JEOL Superprobe 733 (Japan) у характеристичному випромінюванні хрому та кремнію. Елементний аналіз показав, що вміст елементарного кремнію у зразку < 0.001 %. Рентгенофазовий аналіз отриманого покриття був здійснений з допомогою дифрактометра ДРОН-4 в CuK_α -випромінюванні з довжиною хвилі 1.54178 Å. Термогравіметричний аналіз проводили на термо-

аналізаторі Netzsch STA 449 F1 Jupiter в атмосфері повітря при температурі до 1273 К при швидкості зміни температури $10^\circ\text{C}\cdot\text{хв}^{-1}$.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Детальний механізм процесу безструмowego осадження кремнію з розплавів солей був вивчений раніше [12]. При додаванні до суміші солей хлоридів Na_2SiF_6 та порошок Si на поверхні металічної основи відбуваються наступні реакції репропорціонування та диспропорціонування між Si та Si^{4+} :



У випадку утворення дисиліциду хрому реакція набуває вигляду:



Осаджений Si з Si^{2+} дифундує в поверхню металу (Cr) і утворює сплав з металічною основою. Структуру поверхні отриманого зразка зображено на рис. 2. Представлено також поперечний переріз зразка (рис. 3, 4), на якому за допомогою скануючої електронної мікроскопії в харак-



Рис. 2. Мікрофотографія поверхні CrSi_2 .

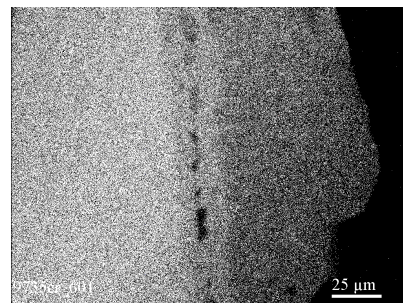


Рис. 3. Поперечний переріз покриття CrSi_2 в характеристичному випромінюванні для хрому.

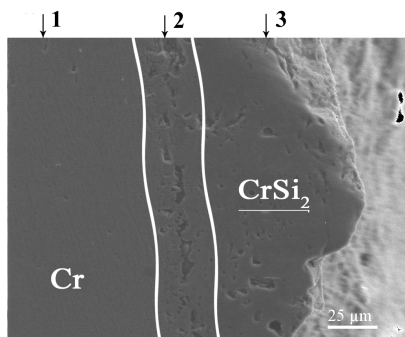


Рис. 4. Скануюча електронна мікрофотографія покриття CrSi_2 .

теристичному випромінюванні можна виділити 3 зони (рис. 4): підкладка хрому (1), зона Кіркендала (2) та силіцидний шар (3). У характеристичному випромінюванні для хрому (рис. 3) чітко видно наявність зон, які відрізняються за співвідношенням хрому та кремнію в їх складі. При цьому чітко простежується співвідношення хрому і кремнію за густиною розташування світлих точок, що відповідають хрому. Основа хрому (1) не містить в своєму складі кремнію. Зона Кіркендала (2) має проміжне забарвлення між металічною підкладкою і силіцидним шаром товщиною < 25 мкм. Силіцидний шар (3) має найменшу густину розташування світлих точок, що відповідають хрому, тому можна припустити, що утворений в результаті безелектролізного осадження силіцидний шар має склад CrSi_2 .

Дані РФА підтвердили припущення щодо складу отриманого силіцидного покриття. Результати аналізу свідчать, що всі дифракційні піки рентгенограм кристалів можна віднести до гексагональної фази дисиліциду хрому (рис. 5). Параметри кристалічної ґратки ($a = 4.35072$, $c = 6.3544$ Å) відповідають літературним даним ($a = 4.422$, $c = 6.351$ Å). Домішки Si та Cr за результатами рентгенофазового аналізу не виявлені.

CrSi_2 характеризується високою температурою плавлення (1763 K) та термостійкістю. Для визначення стійкості до окиснення зразка, отриманого в даній роботі, були проведені термогравіметричний аналіз (ТГА) та диференціальна скануюча калориметрія (ДСК) в атмосфері повітря до 1273 K (рис. 6). Результати показали, що маса синтезованого CrSi_2 до температури 873 K майже не змінюється, тобто покриття CrSi_2 не піддається окисненню. При подальшому під-

вищенні температури спостерігається незначне окиснення поверхні порошоків (5.27 %). При температурі близько 973 K на кривій ДСК спостерігається один значний екзотермічний пік. Кореляція даних кривих ТГА і ДСК дозволяє припустити, що покриття CrSi_2 до 873 K майже не піддається окисненню. Процес окиснення відбувається при температурі близько 973 K, що повністю узгоджується з літературними даними для цієї сполуки [13]. Згодом на поверхні утворюється захисний оксидний шар SiO_2 .

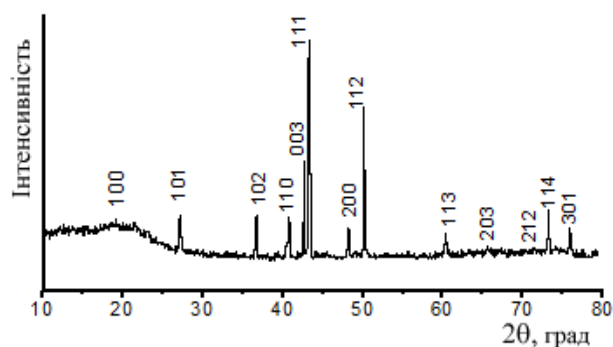


Рис. 5. Рентгенофазовий аналіз CrSi_2 .

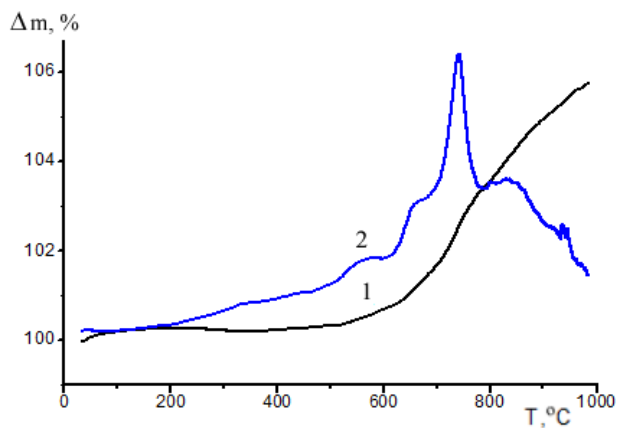


Рис. 6. Криві термогравіметричного аналізу (1) та диференціальної скануючої калориметрії (2).

ВИСНОВКИ. Дисиліцид хрому може бути отриманий методом безструмового осадження при температурі 1073—1173 K на підкладку хрому за допомогою реакцій репропорціонування-диспропорціонування кремнію та його сполук різних ступенів окиснення в розплавленій системі солей $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{NaF}-\text{Na}_2\text{SiF}_6$ з додаванням елементарного кремнію. Як показали результати ска-

нуючої електронної мікроскопії та рентгенофазового аналізу, склад отриманого покриття товщиною < 25 мкм відповідає формулі CrSi₂. Параметри кристалічної ґратки відносяться до гексагональної фази дисиліциду хрому. За допомогою ДСК і ТГА аналізів досліджено окисаційну стійкість покриття до 1273 К. Встановлено, що покриття стійке до температури 873 К.

РЕЗЮМЕ. Реализовано бестоковое осаждение покрытий дисилицида хрома на поверхности металлического хрома из хлоридно-фторидных кремнийсодержащих расплавов в присутствии элементарного кремния. Методом электронной микроскопии и рентгенофазового анализа исследована структура этих покрытий. Параметры кристаллической решетки, $a = 4.35072$, $c = 6.3544$ Å, можно отнести к гексагональной фазе CrSi₂. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа изучена устойчивость полученных осадков к окислению на воздухе при повышенных температурах.

SUMMARY. Currentless deposition of chromium disilicide coating onto the surface of metallic chromium from chloride-fluoride silicon containing melts in the presence of elemental silicon was studied. Electron microscopy and X-ray powder diffraction was used to study the structure of coatings obtained. The lattice parameters are $a = 4.35072$, $c = 6.3544$ Å, indicated the hexagonal CrSi₂. The stability of the obtained deposits to oxidation in air at elevated temperatures was studied by

differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis methods.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Бялобжеский А.В., Цирлин М.С., Красилов Б.И.* Высокотемпературная коррозия и защита сверхтупоплавких металлов. -М.: Атомиздат, 1977.
2. *Racette G.W., Frost R.T.* // J. Crystal Growth. -1979. -**47**. -P. 384—388.
3. *Li W., Meng E., Matsushita T. et al.* // Ibid. -2013. -№ 365. -P. 11—18.
4. *Xiao L., Cai Z., Yi D. et al.* // Trans. Nonferrous Met. Soc. -2006. -**16**. -P. 239—244.
5. *Ueda T., Goto T., Ito Y.* // Surf. Finish. Soc. Jpn (Hyohmen Gijutsu). -1995. -**46**, № 12. -P. 1173—1179.
6. *Li Y., Soboyejo W.O., Rapp R.A.* // Metallurgical and Materials Transactions B. -1999. -**3**, № 30B. -P. 495—504.
7. *Илющенко Н.Г., Беляева Г.И., Анфиногенов А.И.* Защитные покрытия на металлах. -Киев: Наук. думка, 1977. -С. 94—96.
8. *Илющенко Н.Г., Анфиногенов А.И., Шуров И.И.* Взаимодействие металлов в ионных расплавах. -М.: Наука, 1991.
9. *Suzuki R.O., Ishikawa M., Ono K.* // J. Alloys and Compounds. -2000. -№ 306. -P. 285—291.
10. *Suzuki R.O., Ishikawa M., Ono K.* // Ibid. -2002. -№ 336. -P. 280—285.
11. *Tatemoto K., Ono Y., Suzuki R.O.* // J. Phys. Chem. Solids. -2005. -№ 66. -P. 526—529.
12. *Gay A.G., Quakernaat J.* // J.Less-Commun. Metals. -1975. -№ 40. -P. 21—28
13. *Самсонов Г.В., Лавренко В.А., Глебов Л.А.* // Порошк. металлургия. -1974. -**133**, № 1. -С. 46—49.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 30.04.2013