ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТНОГО ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ БОРА И КРЕМНИЯ ИЗ ХЛОРИДНО-ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ

Адамокова М.Н., Тлимахова М.А., Гучева Д.З.

Бориды кремния известны своей способностью устойчивостью к окислению при нагреве на воздухе вплоть до температур свыше 1500^0. Электрохимический синтез силицидов бора из хлоридно-фторидных расплавов дает возможность управления процессом синтеза и составом продукта, его дисперсностью, а также возможность получения продукта высокой чистоты.

Изучению взаимодействия кремния с бором посвящено большое число работ, выводы которых часто не согласуются между собой. Неоднозначные данные химических анализов объясняются наличием у борида SiB_4 широкой области гомогенности в сторону кремния. По системе имеется несколько критических обзоров [1- 3].

Цель исследования

Целью исследования является электрохимический синтез борида кремния из хлоридно-фторидных расплавов.

Существуют различные технологические варианты синтеза борида кремния: спекание, сплавление, горячее прессование. Оптимальная температура синтеза составляет 1200- 1300°С. Электрохимический метод позволяет синтезировать карбид бора при температуре 750°С.

Экспериментальная часть работы

Для исследования механизма электровосстановления ионов бора и

кремния, а также анализа катодных продуктов использовали следующие методы:

- потенциостатический и гальваностатический электролиз;
- рентгенофазовый метод изучения фазового состава продуктов;
- рентгенофлуоресцентный элементный анализ;
- дифракционный анализ – лазерный дифракционный анализатор Fritsch Analysette-22 (Nanotech);
- сканирующая электронная микроскопия – сканирующий растровый электронный микроскоп VEGA3 LMH (TESCAN).

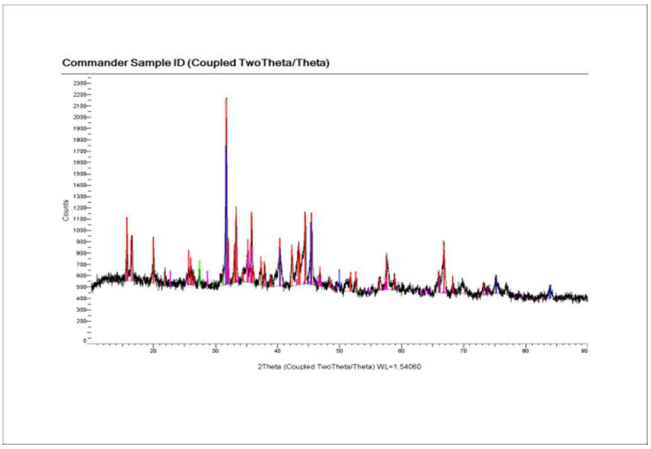
Потенциостатический электролиз проводился в аллундовом тигле. В качестве анода использовался графитовый стержень. В качестве катода – никелевый пруток. Электролиз проводили при температуре 750^0C (E = -2,8В).

Для проведения электрохимического синтеза боридов кремния использовали расплав состава:

$$KCl–NaCl(1:1) – K_2SiF_6 \text{ (3 моль\%)}– KBF_4\text{(1 моль\%)}.$$

Характеризацию полученных образцов проводили методом рентгенофазового анализа, методом сканирующей электронной микроскопии и дисперсионным методом.

Рис.1. Катодно-солевая груша, полученная электролизом расплава KCl - NaCl с добавкой K_2SiF_6 - KBF_4 (1 мол.% -3 моль.%) при температуре T=750 ^oC.



Pattern List #3

Show	Icon	Color	Index	Name	Parent	Scan	Pattern #
Yes			1	Diff (23-10-14-SiB.brml)	Pattern List #3	23-10-14-SiB.brml #1	Diff (23-10-14-SiB.brml)
Yes			2	PDF 00-040-0932	Pattern List #3	23-10-14-SiB.brml #1	PDF 00-040-0932
Yes			3	PDF 00-010-0220	Pattern List #3	23-10-14-SiB.brml #1	PDF 00-010-0220
Yes			4	PDF 01-074-1902	Pattern List #3	23-10-14-SiB.brml #1	PDF 01-074-1902
Yes			5	PDF 01-077-5034	Pattern List #3	23-10-14-SiB.brml #1	PDF 01-077-5034

Compound Name	Formula	Y-Scale	I/Ic DB	I/Ic User	S-Q	Added Reference	d x by	Scan WL
Commander Sample ID		100.0000 %					1.0000	Yes
Silicon	Si	20.9346 %					1.0000	Yes
Silicon Chloride	Si Cl4	74.5193 %					1.0000	Yes
Boron Chloride	B4 Cl4	13.5121 %	3.910				1.0000	Yes
Silicon Boride	Si B3	19.5966 %	0.690				1.0000	Yes

Wavelength	System	Space Group	a	b	c	alpha	beta	gamma	Z	Volume
1.54060										
1.54060	Tetragonal	P422 (89)	7.48200		3.85600				11	215.86
1.54060	Tetragonal		5.64000		7.22000					229.67
1.54060	Tetragonal	P42/nmc (137)	8.09000		5.45000				2	356.69
1.54060	Orthorhombic	Imma (74)	8.39150	12.56800	6.21340				16	655.29

Рис.2. Рентгенограмма катодного осадка, полученного электролизом расплава KCl - NaCl с добавкой K_2SiF_6 - KBF_4 (1 моль% - 3 моль%), T=750 ºC.

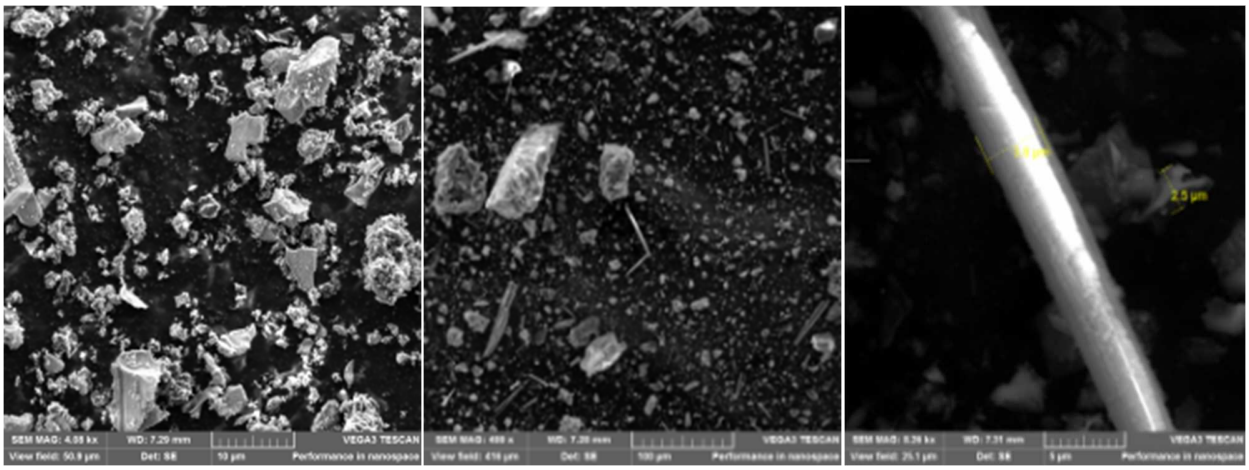


Рис.3. Микроснимки полученного образца: а) 499х; б)4080х; в) 8260х.

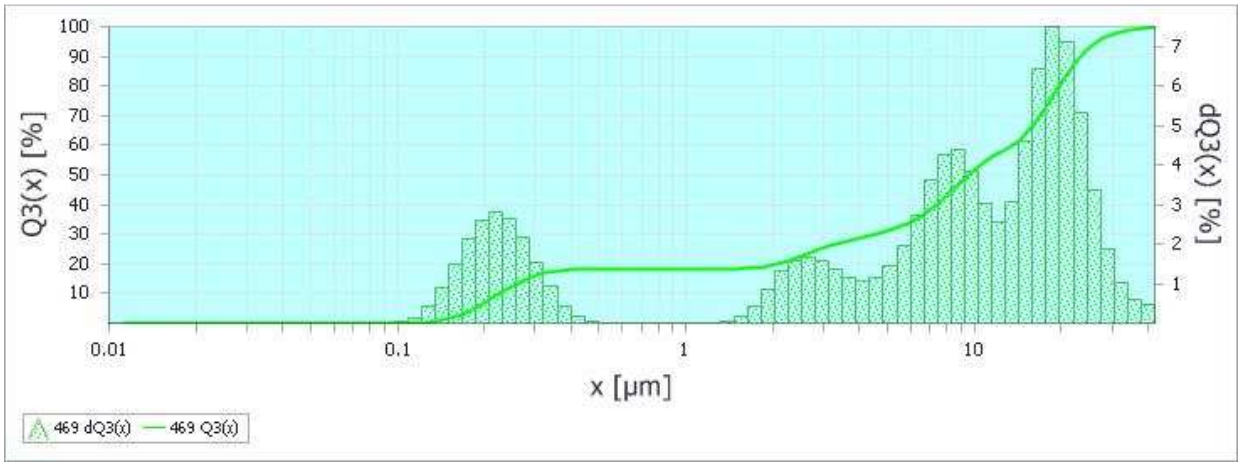


Рис. 4. Гистограмма распределения частиц по размерам в катодном осадке.

Выводы

1. Проведен электрохимический синтез боридов кремния из галогенидно – оксидных расплавов.

2. Установлен фазовый состав полученных катодных осадков методом рентгенофазового анализа. Подтверждено наличие фаз борида кремния.

3. Представлены микроснимки полученных образцов. Установлен дисперсионный состав полученных порошков, размеры частиц находятся в интервале: 0,1-0,3 микрон.

Экспериментальная часть работы выполнена в ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов».

Работа выполнена при финансовой при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания №2011/54 с кодом 2263.

Литература

Бережной А.С. Кремний и его бинарные системы. Киев. Изд-во АН УССР, 1958Бор, его соединения и сплавы. Киев. Изд-во АН СССР, 1960.

Гусева Т. М., Гольцев В. П., Ольховиков В. А. Радиационное распухание некоторых боридов переходных металлов. – «Атомная энергия», 1972, т. 33, вып. 3, с.747.

Самсонов Г.В. Силициды и их использование в технике. Киев, Изд-во АН УССР, 1959.