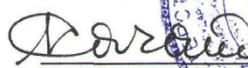


Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова  
(КБГУ)

УДК 544.65; 546.26-162; 546.261;  
№ госрегистрации 01201270988  
Инв. №

УТВЕРЖДАЮ  
Ректор КБГУ

  
Б.С. Карамурзов  
«22» октября 2012 г.



## ОТЧЕТ О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

по теме «Проведение центром коллективного пользования научным оборудованием «Рентгеновская диагностика материалов» научно-исследовательских работ в области разработки технологии получения керамических и металлокерамических материалов на основе боридов и силицидов тугоплавких и редкоземельных металлов с высокими магнитными характеристиками, износостойкостью, жаростойкостью»

Этап 1. «Разработка теории и методики исследований»  
(промежуточный)

Шифр 2012-5.2-16-552-0002-040»

Государственный контракт от «13» июля 2012г. № 16.552.11.7074  
в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы»  
научно-исследовательские работы

Нач. УНИИД  В.М. Кузамышев

Руководитель темы  Х.Б. Кушков

Нальчик 2012

## СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

### Руководитель темы:

Профессор, д.х.н.

  
22.10.12

Х.Б. Кушхов

Введение,  
раздел 1, 2, 3,  
выводы

### Исполнители темы:

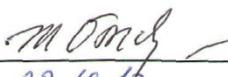
старший преподаватель,  
к.х.н.

  
22.10.12

М.Н.  
Адамокова

Раздел 1, 2

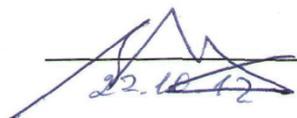
доцент, кх.х.н.

  
22.10.12

М.К.  
Виндижева

Раздел 1

Нач. УНИИД, к.х.н.

  
22.10.12

В.М.  
Кузамышев

Раздел 2

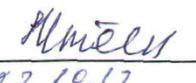
старший преподаватель,  
к.х.н.

  
22.10.12

Р.А. Мукожева

Раздел 1

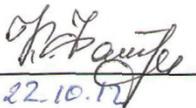
старший лаборант

  
22.10.12

М.Р.  
Тленкопачев

Раздел 1

аспирант, по договору  
подряда

  
22.10.12

Ф.Ю. Кучмезова

Раздел 1, 2

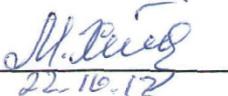
аспирант, по договору  
подряда

  
22.10.12

Р.М. Мамхегова

Раздел 1

инженер

  
22.10.12

М.Х. Маржохова

Раздел 3

аспирант, по договору  
подряда

  
22.10.12

М.Н. Нафонова

Раздел 1

инженер

  
22.10.12

А.Х. Абазова

Раздел 1

Аспирант, по договору  
подряда

  
22.10.12

А.М. Асанов

Раздел 1

## Реферат

Отчет 105 с., 1 ч., 11 рис., 14 табл. 207 источников.

**Ключевые слова:** керамические и металлокерамические материалы, бориды и силициды тугоплавких и редкоземельных металлов, износостойкие материалы, жаростойкие материалы

**Объектом** исследования являются керамические и металлокерамические материалы на основе боридов и силицидов тугоплавких и редкоземельных металлов с высокими магнитными характеристиками, износостойкостью, жаростойкостью

### **Цели работы:**

1. Реализация форм коллективного пользования научного оборудования для проведения исследований на современном уровне.
2. Проведение на базе ЦКП комплексных исследований в области «Разработка электрохимических способов получения наноразмерных порошков боридов и силицидов тугоплавких и редкоземельных металлов» и получение значимых научных результатов.
3. Развитие материально-технической и методической базы ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов» для обеспечения комплексных исследований.
4. Получение значимых научных результатов, позволяющих переходить к созданию новых видов научно-технической продукции в области создания функциональных и конструкционных материалов.
5. Вывод на рынок новой научно-технической продукции, способа электрохимического синтеза наноматериалов.

### **В процессе работы:**

- составлен аналитический обзор и анализ современной научно-технической, нормативной, методической литературы по проблеме получения керамических и металлокерамических материалов на основе боридов и силицидов тугоплавких и редкоземельных металлов с высокими магнитными характеристиками, износостойкостью, жаростойкостью;
- разработана программа развития ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов» на 2012-2016 гг.;
- проведен анализ объекта и предмета исследований;
- составлен промежуточный отчет.

## Содержание

Введение .....	7
<b>Раздел 1 Аналитический обзор и анализ современной научно-технической, нормативной, методической литературы по проблеме получения керамических и металлокерамических материалов на основе боридов и силицидов тугоплавких и редкоземельных металлов с высокими магнитными характеристиками, износостойкостью, жаростойкостью.....</b>	<b>10</b>
1.1 Физико-химические свойства и методы получения боридов тугоплавких металлов.....	10
1.1.1 Диаграммы состояния W-B, W-Mo .....	10
1.1.1.1 Диаграмма состояния вольфрам-бор .....	10
1.1.1.2 Диаграмма состояния системы молибден - бор.....	13
1.1.2 Структура боридов тугоплавких металлов.....	17
1.1.2.1 Структура боридов молибдена.....	17
1.1.2.2 Структура боридов вольфрама .....	18
1.1.3 Свойства боридов тугоплавких металлов.....	19
1.1.4 Методы получения боридов тугоплавких металлов.....	24
1.1.4.1 Химические методы получения боридов вольфрама.....	24
1.1.4.2 Химические методы получения боридов молибдена.....	26
1.1.4.3 Электрохимический синтез боридов тугоплавких металлов .....	30
1.2 Физико-химические свойства и методы получения силицидов тугоплавких металлов .....	37
1.2.1 Диаграммы состояния W-Si, Mo-Si.....	37
1.2.1.1 Диаграмма состояния вольфрам-кремний .....	37
1.2.1.2 Диаграмма состояния молибден-кремний .....	39

1.2.2 Структура силицидов тугоплавких металлов.....	41
1.2.2.1 Структура силицидов вольфрама.....	41
1.2.2.2 Структура силицидов молибдена.....	42
1.2.3 Свойства силицидов тугоплавких металлов.....	44
1.2.3.1 Некоторые физические свойства силицидов вольфрама.....	44
1.2.3.2 Некоторые физические свойства силицидов молибдена.....	46
1.2.4 Методы получения силицидов тугоплавких металлов.....	49
1.2.4.1 Химические методы получения силицидов молибдена и вольфрама .....	49
1.2.4.2 Электрохимический синтез силицидов тугоплавких металлов.	52
1.3 Физико-химические свойства и методы получения боридов и силицидов редкоземельных металлов .....	55
1.3.1 Бориды редкоземельных металлов.....	55
1.3.1.1 Строение и свойства боридов РЗМ.....	55
1.2.1.2 Химические методы получения боридов РЗМ .....	64
1.2.1.3 Электрохимическое получение боридов РЗМ.....	66
1.3.2 Силициды редкоземельных металлов .....	66
1.3.2.1 Строение силицидов РЗМ.....	66
1.3.2.2 Методы получения силицидов РЗМ .....	70
<b>Раздел 2 Программа развития ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов» на 2012-2016 гг. ....</b>	<b>71</b>
2.1 Концепция развития ЦКП на 2012-2016 гг. ....	71
2.2 Мероприятия по развитию материально-технической базы ЦКП .....	73
2.3 Модернизация и ремонт имеющегося научно-аналитического оборудования.....	74

2.4 Анализ полученных с использованием научного оборудования результатов проведения научно-исследовательских, опытно-конструкторских и технологических работ за последние три года.....	75
2.5 Перечень планируемых к закупке научных приборов и оборудования ЦКП .....	77
2.6 Показатели финансирования текущего содержания и эксплуатации научного оборудования ЦКП за последние 3 года.....	78
2.7 План работ в области обеспечения достоверности (единства) измерений, включая работы по сертификации научного оборудования ЦКП, его аттестации и испытаниям, поверке и ремонту; аттестации методик измерений и аккредитации лабораторий ЦКП.....	79
2.8 Мероприятия по расширению и совершенствованию сферы услуг ЦКП, предоставляемых научным организациям – исполнителям ФЦП, а также выполнение заказов другим организациям.....	79
2.8. Прогноз на ближайшую перспективу потребностей в измерениях с использованием научно-технического потенциала ЦКП.....	82
2.9. Мероприятия по подготовке научных и научно-педагогических кадров высшей квалификации .....	82
<b>Раздел 3 Анализ объекта и предмета исследований.....</b>	<b>84</b>
<b>Заключение.....</b>	<b>89</b>
<b>Список использованной литературы.....</b>	<b>90</b>

## **Введение**

Повышенный интерес к вопросам разработки новых эффективных методов получения боридов и силицидов редких тугоплавких и редкоземельных металлов обусловлен замечательными свойствами этих материалов (высокие значения твердости, модули упругости, прочности, химическая инертность, жаростойкость, низкая скорость испарения, широкий спектр электрохимических и механических свойств, электрокаталитические и электрофизические свойства, магнитные характеристики), которые позволяют использовать их в качестве материалов конструкционного и функционального назначения в современной технике – в таких отраслях как машиностроение, химическая промышленность, энергетика, электроника, инструментальная промышленность, военно-промышленный комплекс.

Качество изделий из боридов, силицидов редких тугоплавких и редкоземельных металлов определяется дисперсностью, т.е. размером зерна, исходного порошка из которого он сделан. Чем меньше размер зерен порошка тугоплавкого соединения, тем выше качество изделий. В России нет промышленной технологии для выпуска недорогих и высококачественных мелкодисперсных порошков тугоплавких соединений, а себестоимость получения порошков с вышеуказанными размерами зерна традиционными методами – чрезвычайно высокая, а качество значительно уступает мировым аналогам.

Сравнительный анализ существующих методов синтеза порошков вышеуказанных соединений, способных решить задачу получения наноразмерных частиц, показал, что весьма перспективным является высокотемпературный электрохимический синтез в ионных расплавах.

Высокотемпературный электрохимический синтез позволит упростить технологическую схему получения металлоподобных тугоплавких соединений боридов и силицидов редких тугоплавких и редкоземельных

металлов и дает возможность регенерации электролита, и сделать технологию практически безотходной и экологически более чистой.

В связи с этим были поставлены следующие задачи:

1. Проведение научно-исследовательских работ в области разработки электрохимических технологий получения наноразмерных порошков на основе боридов и силицидов редких тугоплавких и редкоземельных металлов конструкционного и функционального назначения;
2. Дооснащение имеющегося в центре коллективного пользования специализированного оборудования;
3. Предоставление научно-исследовательским организациям новых и эффективных методов и средств проведения исследований в области анализа и диагностики материалов;
4. Получение значимых научных результатов, позволяющих переходить к созданию новых видов научно-технической продукции в области создания функциональных и конструкционных материалов;
5. Вывод на рынок новой научно-технической продукции, технологии электрохимического синтеза наноматериалов, технологии модифицирования сверхтвердых материалов;
6. Снижение экологической нагрузки на природу внедрением энергосберегающей экологически безопасной технологии регенерации электролита.

Для решения выше перечисленных задач необходимо применение современных физических, физико-химических, электрохимических методов исследования и диагностики наноструктур и наноматериалов: высокоразрешающая трансмиссионная электронная микроскопия, зондовая микроскопия (СТМ и АСМ), дифракционные методы, ретнгофлуоресцентная микроскопия, электрохимические методы. Для всестороннего исследования наноразмерных частиц, нанопорошков, имеющих высокую активность и способных изменяться в зависимости от кинетических и термодинамических условий, необходимо развитие новых

методов и методик измерения. При этом должны не только измерять, но и детально прослеживать изменения свойств наночастиц в процессе их образования, последующей самоорганизацией и изготовления на их основе функциональных и конструкционных керамических и металлокерамических материалов.

Вышеперечисленные исследования проводятся с использованием оборудования ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов».

Для реализации поставленных задач необходимо проведение мероприятий по дальнейшему развитию и дооснащению ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов» современным высокоточным оборудованием по анализу и диагностике материалов.

# **Раздел 1 Аналитический обзор и анализ современной научно-технической, нормативной, методической литературы по проблеме получения керамических и металлокерамических материалов на основе боридов и силицидов тугоплавких и редкоземельных металлов с высокими магнитными характеристиками, износостойкостью, жаростойкостью**

1.1 Физико-химические свойства и методы получения боридов тугоплавких металлов

1.1.1 Диаграммы состояния W-B, W-Mo

1.1.1.1 Диаграмма состояния вольфрам-бор

Диаграмма состояния W–B наиболее изученная среди диаграмм переходных металлов с бором (Рис.1.). По данным различных работ, установлено существование по крайней мере шести боридных фаз вольфрама:  $W_2B$ ,  $\alpha$ -WB,  $\beta$ -WB,  $\alpha$ - $W_2B_5$ ,  $\beta$ - $W_2B_5$ ,  $WB_4$ .

В работе [1] методами рентгеновского, металлографического анализов и микротвердости была уточнена диаграмма состояния системы W–B. Для этой цели готовились сплавы  $WB_x$ , где  $x=0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0$ . В работе подтверждено существование в системе W–B боридов  $W_2B$ , WB,  $W_2B_5$  и были намечены следующие фазовые области системы W–B (от 1 до 70-80 ат.% B):

1.  $\alpha$ -область ограниченного твердого раствора бора с  $\alpha$ -W. Период решетки  $\alpha$ -W уменьшается при этом от 3,1495 до 3,313 Å и остается неизменным вплоть до 28,6 ат.%.

2. двухфазная область  $\alpha+\gamma$ ;  $\gamma$ - фаза ( $W_2B$ ) обладает узкой областью гомогенности и твердостью 2420 кГ/мм<sup>2</sup>;

3. двухфазная область  $\gamma+\delta$  ( $W_2B+WB$ );

4. область гомогенности WB ( $\delta$ -фазы), простирающаяся почти до 50-55 ат.% B с твердостью, изменяющейся от 2080 до 3752 кГ/мм<sup>2</sup>.

5. двухфазная область  $\delta+\epsilon$  ( $WB+ W_2B_5$ );

б. область гомогенности  $W_2B_5$ .

В отличие от данных Кисслинга [2] указывается на довольно широкую область гомогенности борида  $W_2B_5$  (от 68 до 75 ат.% В).

На рентгенограмме образца с содержанием 75,0% В обнаруживается наряду с  $W_2B_5$  линии, принадлежащие бору. В ряде работ [3-5] установлено, что борид вольфрама  $W_2B_5$  образуется не в результате конгруэнтного плавления [6], а по перектической реакции при  $2375^\circ C$ .

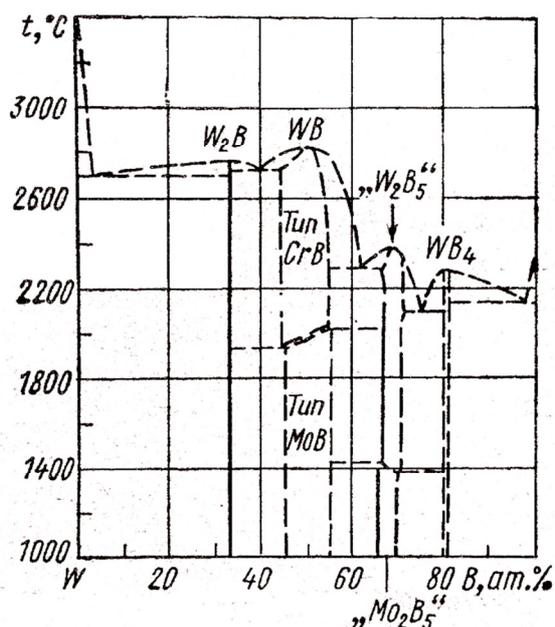


Рисунок 1 - Диаграмма состояния вольфрам-бор

Кисслинг получал сплавы вольфрама с бором в широком концентрированном интервале содержаний (до 71,4 ат.%) бора [2]. В работе также получены и идентифицированы три индивидуальных соединения вольфрама с бором состава  $W_2B$  ( $\alpha$ -фаза),  $WB$  ( $\delta$ -фаза), и  $W_2B_5$  ( $\epsilon$ -фаза).

Моноборид вольфрама существует в двух модификациях: низкотемпературный  $\alpha$ -  $WB$ , кристаллизующийся в структурном типе  $\alpha$ -  $MoB$ , переходит при высоких температурах в структурный тип  $CrB$  –  $\beta$ -  $WB$ . По данным различных работ, температура перехода с  $\alpha$ -  $WB \rightarrow \beta$ -  $WB$  лежит в интервале  $1850-2400^\circ C$  [1, 7-9]. По данным К.И. Портного и др. [3, 4], при исследовании диаграммы состояния системы  $W-B$  с привлечением

комплексных методов анализа (рентгеноструктурного, микроструктурного, локального, рентгеноспектрального, химического и гравиметрического) и с использованием высокочистых бора и вольфрама установлено, что переходы  $\alpha$ -WB ↔  $\beta$ -WB наблюдаются при разных температурах. Фаза  $\alpha$ -WB, находящаяся в равновесии с  $W_2B$ , переходит в  $\beta$ -WB при температуре более 2300°C, а находящаяся в образцах в равновесии с  $W_2B_5$  при 2400°C.

В работе [2] подтверждено существование боридов  $W_2B$ , WB,  $W_2B_5$  с гексагональной структурой. Ю.Б.Кузьма и др.[10] в продуктах восстановления двуокиси вольфрама бором в вакууме получили при 900-1300°C новое соединение, близкое по составу к  $W_2B_5$ . В работе сделан выбор о том, что существуют две модификации борида  $W_2B_5$ : низкотемпературная фаза  $\alpha$ - $W_2B_5$ , структурный тип  $Mo_2B_5$  и высокотемпературная фаза  $\beta$ - $W_2B_5$ , собственный структурный тип. Кроме того, показано, что образование  $\alpha$ - $W_2B_5$  идет через стадию образования низкотемпературной модификации WB при ее последующем взаимодействии с избытком бора.

В работе [1] борид  $W_2B_5$  с содержанием бора выше 71,4 ат. % описывается формулой  $WB_{3,0}$ . Романс и Круг [11] уточнили состав этой фазы и приписывают ей формулу  $WB_{2,13}$ , описанному Кисслингом [2]. По-видимому, в обоих случаях речь идет о бориде вольфрама  $W_2B_5$  в области гомогенности со стороны высоких содержаний бора.

В работе Чретина и Хельгорски [12] впервые указывается на существование борида состава  $WB_4$ . борид получен спеканием порошков вольфрама и бора при 1000°C. Соединение неустойчиво и при 1600°C разлагается с выделением свободного бора и  $W_2B_5$  по реакции:



Гольдшмидт [13] подтвердил в своей работе существование тетраборида вольфрама. Структура борида  $WB_4$  в упомянутых работах определена как тетрагональная по сходству порошкограмм борида вольфрама с тетраборидами тория и урана.

При исследовании боридов вольфрама и молибдена в борных волокнах [14, 15] также подтверждено существование тетраборида  $W_4B_4$  с гексагональной структурой.

Диаграммы состояния W–B, описанные в работах [4, 16] в области, богатой бором, несколько различаются в связи с отсутствием единого мнения о структуре высших по содержанию бора боридов вольфрама. На рисунке показана наиболее достоверная диаграмма состояния системы W–B по данным работы [16].

#### 1.1.1.2 Диаграмма состояния системы молибден - бор

Диаграмма состояния системы Mo–B изучалась многими исследователями [17-20]. В работах [20, 21] на основании многочисленных определений точек плавления были установлены эвтектики Mo – Mo<sub>2</sub>B, MoB – «MoB<sub>2</sub>», что дало возможность построить схематическую диаграмму состояния системы Mo–B, которая приводится в справочной литературе [130]. На этой диаграмме имеются, кроме Mo<sub>2</sub>B, MoB и Mo<sub>2</sub>B<sub>5</sub>, существование которых доказано [2], бориды состава Mo<sub>3</sub>B<sub>2</sub> и «MoB<sub>2</sub>» (Рис.2).

По данным разных работ [21, 23], температура плавления эвтектики  $\alpha$  – Mo<sub>2</sub>B изменяется от 1960°С до 2200°С. Разноречивы данные по максимальной растворимости бора в молибдене: от 0,002 до 0,2 масс. %[24]. Такое расхождение в данных объясняется, по-видимому, различной чистотой сплавов, полученных разными методами. К. И. Портной и др. [3] исследовали систему Mo–B методами термического, рентгеноструктурного и металлографического анализов.

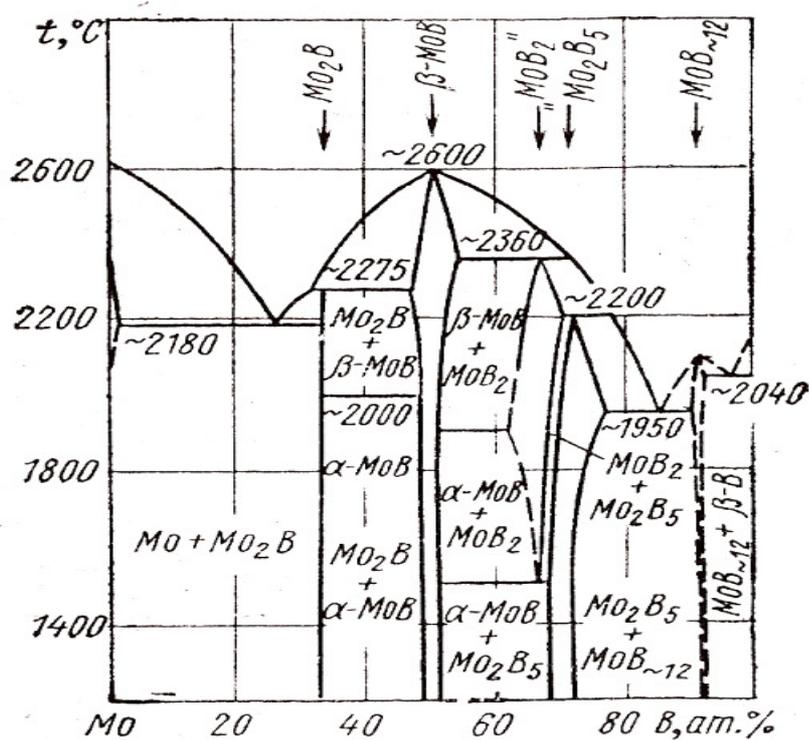


Рисунок 2 - Диаграмма состояния молибден-бор

Учитывая влияние углерода на устойчивость боридов MoB и MoB<sub>2</sub> [17], термическую обработку и определение температур плавления в этой работе проводили в печи с вольфрамовым нагревателем в условиях, исключающих загрязнение образцов углеродом. Методика приготовления сплавов [3] не допускала взаимодействие композиций с другими элементами, испарения и ликвидации компонентов.

Сравнение температур плавления, полученных в работе [3], с данными других работ [18, 20] показывает, что температуры плавления боридов молибдена в ранних работах существенно ниже и для боридов MoB и «MoB<sub>2</sub>» согласуются с температурами эвтектик борид – углерод (Таблица 1.).

Таблица 1 - Сравнение температур плавления различных боридов молибдена по разным литературным источникам

Борид	Источник литературы				Эвтектика с углеродом[3]
	[18]	[17]	[20]	[3]	
	Температура плавления				
Mo <sub>2</sub> B	1850±50	2000	2097-2142	2270	-
«Mo <sub>3</sub> B <sub>2</sub> »	-	2070	2221-2266	-	-
MoB	-	2180	2325-2374	2550	2300
«MoB <sub>2</sub> »	2250±50	2100	-	2350	2180
Mo <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	-	-	-	2200	-
MoB <sub>12</sub>	-	-	-	2110	-

На основании полученных данных в работе предложена диаграмма состояния системы Mo–B. Молибден образует эвтектику с Mo<sub>2</sub>B при 2200°C и содержания бора ат.%. борид Mo<sub>2</sub>B плавится по перитектической реакции с образованием β-MoB.

Температуру плавления эвтектики α- Mo<sub>2</sub>B, близкую к приведенной (2190±20°C), получили при исследовании молибденового угла диаграммы состояния системы Mo–B (до 4,05 масс.% B) в работе [25]. Содержание бора в эвтектике, по данным, находится в пределах 2,4-4,05 масс.%. Максимальная растворимость бора в молибдене при температуре эвтектики составляет около 0,11% и уменьшается до 0,08 -0,09; 0,06 -0,07 и менее 0,05 масс.% соответственно при 1950, 1600 и 1200°C. Растворимость бора в твердом состоянии при 1200 - 2200°C удовлетворительно описывается уравнением:

$$\ln C = 4,60 - 12,6 \cdot 10^3 / T,$$

где C – содержание бора, ат.%, T – температура, °K.

На рентгенограммах литых и закаленных сплавов эвтектического состава отмечены только линии борида Mo<sub>2</sub>B [25].

Mo<sub>2</sub>B имеет узкую область гомогенности [3]. β-MoB плавится без

разложения при температуре около 2550 °С. Температура перехода  $\alpha$ -MoB в  $\beta$ -MoB, принятая по данным работы [26, 27], составляет 2000°С. «MoB<sub>2</sub>» плавится по перитектической реакции с образованием, по-видимому,  $\beta$ -MoB при 2360°С. В области содержаний бора от 65 до 68 ат.% присутствуют и MoB<sub>2</sub> и Mo<sub>2</sub>B<sub>5</sub>. Это объясняется в работе как и тем, что указанные составы относятся к двухфазной области, так и тем, что «MoB<sub>2</sub>» при охлаждении частично распадается на Mo<sub>2</sub>B<sub>5</sub> и  $\alpha$  – MoB. Борид молибдена Mo<sub>2</sub>B<sub>5</sub> плавится при 2200±30°С по перитектической реакции с образованием «MoB<sub>2</sub>». По данным рентгеновского анализа, Mo<sub>2</sub>B<sub>5</sub> при температуре около 2000°С растворяет в себе заметное количество избыточного бора.

По данным работы [3], структуры сплавов с содержанием от 82 до 90 ат.% бора представляют эвтектику (Mo<sub>2</sub>B–MoB<sub>12</sub>) с первичными кристаллами Mo<sub>2</sub>B<sub>5</sub> и эвтектику с первичными кристаллами MoB<sub>12</sub>. С бором MoB<sub>12</sub> образует эвтектику при температуре около 2040°С.

Разноречивость в результатах исследования боридов «MoB<sub>2</sub>» и Mo<sub>2</sub>B<sub>5</sub> объясняется в работе [3] влиянием их на стабильность углерода. Действительно, по данным К.И. Портного и др., Mo<sub>2</sub>B<sub>5</sub> в присутствии углерода при нагревании переходит в «MoB<sub>2</sub>». Вероятно, диборид молибдена стабилизируется примесями углерода.

В работе [28] показано, что стабилизирующее влияние на соединение «MoB<sub>2</sub>» оказывает не только углерод, но и примесь марганца; обнаружена фаза (Mo, Mn) B<sub>2</sub> со структурой типа AlB<sub>2</sub>. Кроме того, показано, что на формирование структуры типа U<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> влияют добавки Ti, Fe, Cr, Mn[28]. В двойных соединениях металлов VI группы структур типа U<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> нет. В работе [86] также не подтверждено существование борида Mo<sub>3</sub>B<sub>2</sub> со структурой U<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>. В присутствии марганца стабилизируется борид (Mo,Mn)<sub>3</sub>B<sub>2</sub>[137]. Таким образом, можно предположить, что обнаруженный в работах [17, 29] борид молибдена Mo<sub>3</sub>B<sub>2</sub> на самом деле представляет тройную фазу. «MoB<sub>2</sub>» скорее всего высокотемпературная модификация Mo<sub>2</sub>B<sub>5</sub>, стабилизируемая различными примесями [3, 28].

Относительно состава высших боридов молибдена мнения расходятся. Руди и др, К. И. Портной и др.[3] предполагают существование борида состава  $MoV_{12}$ , приписывают ему гексагональную структуру. В работах [12, 15] получен тетраборид молибдена, на существование которого указывали Телегус [28] и Уитмен [29].

Тетраборид молибдена, полученный при исследовании борных волокон [15], изоморфен  $WB_4$ , описанному в работе [14], и кристаллизуется в тетрагональной сингонии.

Лундстрем и др. [8] провели тщательное рентгеноструктурное исследование образцов  $MoV_4$ , выделенных дуговой лавкой смеси бора (99,8%) и молибдена (98,7%), в среде аргона с последующим отжигом в вакууме при 1400 и 1800°C. Установлено существование борида молибдена  $Mo_{1-x}V_3$  с узкой областью гомогенности ( $x \sim 0,20$ ). Полученный в работе [8] борид молибдена соответствует составу  $MoV_{3,75}$ , что хорошо согласуется с данными другой работы [30]. Структура тетраборида молибдена, по данным Лундстрема [8] высокодефектная. Расстояния Mo–V превосходят сумму радиусов на 3% , Mo – Mo – на 7 и 13%. В решетке  $Mo_{1-x}V_3$  есть достаточно большие пустоты, которые могли быть заполнены атомами бора до стехиометрического состава  $MoV_4$ , но не заполнены.

Резюмируя вышеизложенное, в системе Mo–V можно считать установленными следующие фазы:  $Mo_2V$ ,  $\alpha$ - и  $\beta$ -MoV,  $Mo_2V_5$  и  $MoV_4$ . Есть мнение, что в системе Mo–V должен существовать борид  $Mo_2V_5$  со структурой  $W_2V_5$  [28, 29] по аналогии с системой W–V, но сведений о нем в литературе нет.

## 1.1.2 Структура боридов тугоплавких металлов

### 1.1.2.1 Структура боридов молибдена

Структура боридов молибдена  $MoV_2$ ,  $\alpha$ - и  $\beta$ - MoV и  $Mo_2V_5$  изучена в работе Кисслинга[2].

$Mo_2V$  кристаллизуется в тетрагональной сингонии, структурный тип

$\text{CuAl}_2$ , пространственная группа  $D_{4h}^{18}-I4/mcm$  с четырьмя формульными единицами в элементарной ячейке, периоды решетки, Å:  $a = 5,543$ ,  $c = 4,735$ .

$\alpha\text{-MoB}$  – тетрагональный, собственный структурный тип, пространственная группа  $D_{4h}^{19}-I4_1/amd$ , формульных единиц восемь, периоды решетки, Å:  $a = 3,110$ ,  $c = 16,95$ .

$\beta\text{-MoB}$  имеет ромбическую структуру типа  $\text{CrB}$ , пространственная группа  $D_{2h}^{17}-cmcm$ , периоды решетки, Å:  $a = 3,16$ ,  $b = 8,61$ ,  $c = 3,08$ .

$\text{Mo}_2\text{B}_5$  – ромбоэдрический, собственный структурный тип, пространственная группа  $D_{3d}^5-R3m$ , периоды решетки, Å:  $a = 3,011$ ,  $c = 20,936$  [2, 16].

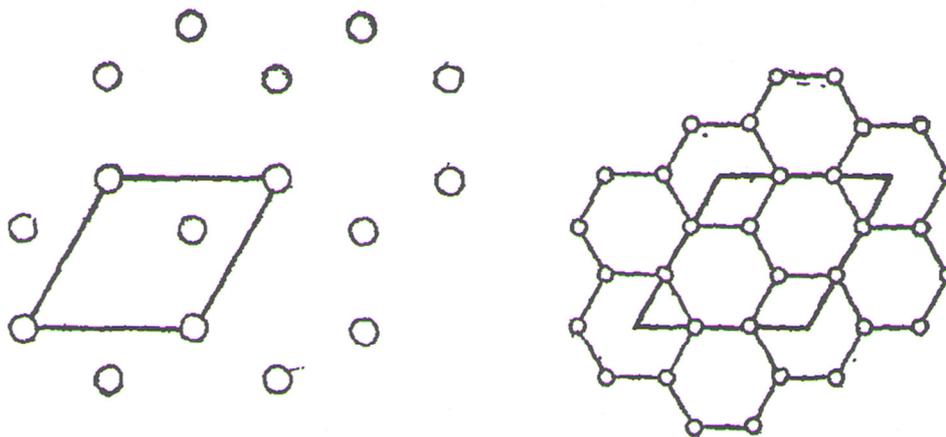
У  $\text{MoB}_4$  структура гексагональная, пространственная группа  $D_{6h}^4-P6/mmc$ , формульных единиц в элементарной ячейке - 4, периоды решетки, Å:  $a = 5,203$ ,  $c = 6,345$  [15, 16].

### 1.1.2.2 Структура боридов вольфрама

Структура  $\text{W}_2\text{B}_5$  характеризуется наличием двумерных борных ячеек. Структура  $\text{W}_2\text{B}_5$  является дефектной и отличается от структурного типа  $\text{AlB}_2$  видом сеток из атомов бора. Этот тип решетки имеет борид вольфрама идеального состава  $\text{W}_2\text{B}_5$ . Обнаружена низкотемпературная модификация  $\text{W}_2\text{B}_5$  ( $\alpha\text{-W}_2\text{B}_5$ ) [31] со структурой типа  $\text{Mo}_2\text{B}_5$ , отличающихся от  $\text{W}_2\text{B}_5$  характером чередования слоев из атомов металла.

В структуре борида  $\text{W}_2\text{B}_5$  при исследовании монокристаллов обнаружены дефектные слои типа  $K'$ . Пустые положения могут быть, вероятно, частично заполнены в кристаллах  $\text{W}_2\text{B}_5$ , содержащих больше бора.

Для высшего борида  $\text{WB}_4$  были высказаны два независимых предположения, согласующиеся в структуре металлических слоев и имеющие расхождения в числе и положении атомов бора рис 3.



а)

б)

Рисунок 3 - Дефектные слои из атомов металла (а) и слои типа Н из атомов бора в кристаллической структуре  $WB_4$  (б), последовательность чередования: АНВН

### 1.1.3 Свойства боридов тугоплавких металлов

Соединения тугоплавких металлов с бором - бориды относятся к высокотемпературным материалам. По своей кристаллической структуре они являются типичными представителями фаз внедрения.

Наибольшей тугоплавкостью обладают бориды титана, циркония, гафния, ниобия и тантала (Таблица 2). Высокотемпературные свойства боридов выше, чем карбидов и нитридов. Изделия из боридов способны выдерживать большие нагрузки в окислительных средах при больших температурах.

Сравнение значений микротвердости боридов вольфрама приводит к следующему выводу: наиболее твердой фазой является моноборид  $WB$ , что объясняется образованием атомами бора зигзагообразных цепочек; микротвердость  $W_2B$  сравнительно низкая, что связано с изолированным положением атомов бора в ячейке из атомов металла; микротвердость  $W_2B_5$  несколько ниже твердости моноборида  $WB$ , что объясняется образованием атомами бора плоских сеток, обуславливающих пониженную прочность к сдвигу. Кроме того,  $W_2B_5$  не является упорядоченной фазой [32], что

подтверждается ее способностью образовывать широкие области твердых растворов с другими боридам.

Таблица 2 - Физические свойства боридов

Борид	Температура плавления, К	Микротвердость, кг/мм <sup>2</sup>	Термический коэффициент линейного расширения, град·10 <sup>6</sup>	Теплопроводность, кал/(см·сек·град)	Удельное электросопротивление, мком·см
TiB <sub>2</sub>	3250	3480	8,1	0,063	14,4
ZrB <sub>2</sub>	3310	2200	6,8	0,055	16,6
HfB <sub>2</sub>	3520	2900	5,7	-	8,8
VB <sub>2</sub>	2670	2800	7,5	-	19
NbB <sub>2</sub>	3270	2600	8,1	0,047	34
NB <sub>2</sub>	2550	2200	-	-	64,5
TaB <sub>2</sub>	3370	2500	11,4	0,033	37,4
TaB	2700	3130	-	-	100
CrB <sub>2</sub>	2470	1785	11,1	0,053	84
Mo <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	2570	2350	-	0,064	18
W <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	2570	2660	-	0,076	43

В работах [30, 33] проведено исследование температурной зависимости электропроводности и коэффициента термо- э.д.с. боридов W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> и WB<sub>4</sub>, коэффициента Холла при комнатной температуре, коэффициента теплопроводности, коэффициента термического расширения и абразивной способности WB<sub>4</sub>. Образцы готовились методом горячего прессования и спеканием соответствующих смесей в аргоне. Как показали исследования, ход изменения электропроводности обоих боридов типичен для металлоподобных соединений, а изменение коэффициента термо-э.д.с. с температурой существенно отличается от обычного для соединений с металлическим типом проводимости.

По абразивной способности  $WB_4$  превосходит борид состава  $W_2B_5$  [30], что делает перспективным использование его в составе абразивных и износостойких материалов. Кроме того, полагают [30], что тетраборид вольфрама может быть использован как поглотитель  $\gamma$ - и нейтронного излучения в ядерной энергетике.

О химических свойствах боридов вольфрама сведений в литературе мало.  $W_2B_5$  устойчив в обычных условиях [103], слабо растворяется в соляной, серной, фосфорной и щавелевой кислотах, разлагаясь почти полностью за 2ч кипящими азотной, концентрированной серной и хлорной кислотами. Кипящей плавиковой кислотой разлагается лишь на 25% за 2ч. Что делает его по сравнению с боридами  $TiB_2$  и  $CrB_2$  более стойким.  $W_2B_5$  устойчив в 5%- и 20%-ных растворах едкого натра [35], добавка перекиси водорода или бромной воды приводит к полному растворению. Окисляться  $W_2B_5$  начинает уже при  $800^\circ C$ , продуктами окисления являются  $B_2O_3$ , моноклинная и тетрагональная модификация  $WO_3$ .

Технически чистый борид вольфрама при длительном хранении на воздухе окисляется, суммарное содержание в нем металла и бора составляет при этом 92-95%. После обработки такого бориды 1%-ной щавелевой кислотой химическая стойкость его на воздухе повышается [35].

При нагревании в аргоне наиболее устойчив борид  $W_2B$  не теряющий бор даже при нагревании до  $2040^\circ C$  [32]. В присутствии углерода  $W_2B$  распадается с образованием  $WC$  и  $WB$ ; в отличие от  $Mo_2B$  борид  $W_2B$  борокбрида не образует;  $W_2B$  с углеродом не взаимодействует [37].

Физические свойства относительно хорошо изучены только у  $Mo_2B_5$   $MoB_4$ . В работах [30, 33] исследовались некоторые электрофизические и термические свойства боридов  $Mo_2B_5$  и  $MoB_4$ ; удельное электросопротивление, коэффициент термо-эдс, их температурные зависимости, коэффициент Холла и теплопроводность. Установлено, что бориды – типичные металлоподобные соединения с металлическим типом проводимости. Об этом свидетельствует изменение с температурой

удельного сопротивления и теплопроводности.

Температурный ход изменения коэффициента термо-эдс обоих боридов существенно отличается от обычного для соединений с металлическим типом проводимости. На основании анализа наблюдаемых закономерностей в изменении электрофизических свойств боридов молибдена в работах [30, 33] делается вывод, что перенос зарядов осуществляется носителями двух знаков с существенно различной степенью вырождения. По абразивной способности  $\text{MoV}_4$  превосходит  $\text{Mo}_2\text{V}_5$  [30].

Химические свойства борида молибдена  $\text{Mo}_2\text{V}_5$  исследовались в работах [34, 36].  $\text{Mo}_2\text{V}_5$  устойчив против действия разбавленных соляной, серной, щавелевой кислот. В азотной кислоте, а также в смесях соляной и серной кислот с азотной кислотой борид молибдена легко разлагается [36]. Введение в серную и соляную кислоты перекиси водорода или бромной воды увеличивает скорость разложения  $\text{Mo}_2\text{V}_5$ . В частности, добавление 30%-ной перекиси водорода к соляной кислоте приводит к полному разложению борида. Перекись водорода, добавленная к серной кислоте, также способствует разложению  $\text{Mo}_2\text{V}_5$ . На этом основана методика определения содержания двуокиси циркония в системе  $\text{Mo}_2\text{V}_5 - \text{ZrO}_2$ .

Исследование химической устойчивости  $\text{Mo}_2\text{V}_5$  в щелочных растворах показало, что в 5%- и 20% -ном растворах едкого натра борид молибдена устойчив, добавление в щелочной раствор окислителей (перекиси водорода, бромной воды) значительно ускоряет разложение борида.

В работе [38] исследовано взаимодействие боридов молибдена  $\text{MoV}$  и  $\text{Mo}_2\text{V}_5$  с углеродом. Подтверждено образование борокарбида  $\text{Mo}_2\text{VC}$  [37].

$\text{Mo}_2\text{V}_5$  устойчив против окисления при температурах 500 – 700°C, при более высоких температурах скорость окисления возрастает, окалина состоит из  $\text{Mo}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mo}_4\text{O}$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ . Некоторые физические свойства боридов молибдена приведены в таблице 3.

Таблица 3 -Некоторые физические свойства боридов молибдена

Свойство	Mo <sub>2</sub> B	$\alpha$ – MoB	$\beta$ - MoB	Mo <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	MoB <sub>4</sub>
Содержание бора, масс. %	5,3	10,1	10,1	22,0	31,15
Структура	Тетрагон., тип CuAl <sub>2</sub>	Тетрагон., Тип $\alpha$ - MoB	Ромбич., Тип CrB	Ромбоэд., Тип Mo <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	Гекса гон., Тип MoB <sub>4</sub>
Периоды решетки, Å					
a	5, 543	3,110	3,16	3,011	5,203
b	-	-	8, 61	-	-
c	4, 375	16, 95	3,08	20, 936	6, 345
c/a	0,845	8,77	-	7, 48	1, 219
Плотность, г/см <sup>3</sup>					
Рентгеновская	9,31	8,77	-	7,48	6,21
Пикнометрическая	9,10	8,2 – 8,3	-	7,01	-
Теплота образования, ккал /моль	25,5	16,3	-	50,0	-
Температура плавления, °C	2270	-	2550	2200	-
Теплопроводность, вт/м ·град	-	-	-	26, 8	-
Коэффициент термического расширения, 10 <sup>-6</sup> град <sup>-1</sup>	-	-	-	8,6	6,5
Удельное электросопротивление, мком·см	40	45,7	25	26,0	-
Коэффициент термо - эдс, мкв/град	-	-	-	-9,4	-
Коэффициент Холла, 10 <sup>-4</sup> см <sup>3</sup> /сек	-	-	-	-6,6	-
Температура перехода в сверхпроводящее состояние, °K	4,74	4,40	-	<1,32	-
Работа выхода, эв	-	-	-	3,70	-
Микротвердость, кг/мм <sup>2</sup>	1700-1900	2100-2500	2500	2300-2800	-

Некоторые сведения о других свойствах, помимо приведенных в таблице, имеются только для Mo<sub>2</sub>B<sub>5</sub>. Они приведены ниже: (Таблица 4)

Таблица 4 - Некоторые физико-химические свойства  $\text{Mo}_2\text{B}_5$

Физико-химические свойства	Значение параметра
Теплоемкость $C_p$ , кал ( $г \cdot \text{град}$ )	0,11
Теплопроводность при $20^\circ\text{C}$ , кал ( $\text{см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$ )	64
Работа выхода электронов $\phi$ , эв	3,38
Предел точности при изгибе, $\text{кг}/\text{м}^2$	35

Бориды молибдена не отличаются высокой окислительной стойкостью. При температурах  $1000 - 1100^\circ\text{C}$  они быстро окисляются с образованием  $\text{MoO}_3$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Наиболее высокая скорость окисления у  $\text{Mo}_2\text{B}$ , значительно меньшая – у  $\text{Mo}_2\text{B}_5$ . Моноборид занимает промежуточное положение.

Борид  $\text{Mo}_2\text{B}_5$  устойчив на холоду против действия концентрированных соляной и серной кислот, при нагревании он быстро разлагается. В фосфорной, хлорной, щавелевой и плавиковой кислотах, а также в 30%-ном растворе едкого натра на холоду и при нагревании  $\text{Mo}_2\text{B}_5$  не устойчив.

#### 1.1.4 Методы получения боридов тугоплавких металлов

##### 1.1.4.1 Химические методы получения боридов вольфрама

При исследовании системы W–B использовались следующие методы получения боридных фаз: сплавление бора и вольфрама в электрической дуге [39], восстановление хлоридов или бромидов вольфрама и бора [40], взаимодействие вольфрама с  $\text{WCl}_6 + \text{H}_2$  [41], алюмотермическое восстановление смеси вольфрамого и борного ангидридов, электролиз из ванны состава  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + \text{NaF} + 1/9\text{WO}_3$ . Во всех перечисленных случаях рентгеновский фазовый анализ не давал однозначных результатов. Конечные продукты были загрязнены соосажденным металлом, легкоплавкими шлаками, окисью алюминия.

В работе [30] борид вольфрама  $W_2B_5$  получали спеканием смеси порошков вольфрама бора в аргоне при  $1800^\circ\text{C}$  и методом горячего прессования. Ю.Б.Кузьма и др. [10] получали бориды вольфрама борометрическим методом в вакууме по реакции (1)



при  $900-1300^\circ\text{C}$ .

Для получения боридов вольфрама кроме описанных способов можно рекомендовать карбидоборный метод [42, 43], восстановление смеси окислов вольфрама и борного ангидрида углем, а также взаимодействие между  $W$ ,  $B_4C$ ,  $B_2O_3$  и  $C$ . При проведении этих реакций в печи Таммана в токе водорода борид вольфрама содержит до 2-3%  $C$

Лучше использовать для получения боридов вольфрама  $W_2B_5$  вакуумно-термическое восстановление  $WO_3$  по реакции (2) [42, 43]



Для снижения содержания углерода в бориде вольфрама рекомендуется брать в состав шихты 80% сажи расчетного состава, учитывая восстановительное действие окиси углерода в вакуумной печи с графитовым нагревателем. Карбидоборный способ получения боридов вольфрама технической чистоты в условиях, близких к производственным, уже разработан [44]. Исследовано влияние на процесс боридообразования таких факторов, как температура, время подъема температуры, выдержка, состав газовой среды. Рекомендуется восстановление шихты в электропечи сопротивления с графитовым нагревателем при  $1800^\circ\text{C}$  в среде водорода; показана возможность производства боридов вольфрама в среде конверсированного газа. Состав боридов близок к стехиометрическому, содержание углерода не превышает 0,6%.

В работах [10, 45] для получения боридов вольфрама, не содержащих углерода, рекомендуется боротермическое восстановление двуокиси вольфрама бором в печи с металлическим нагревателем. Этот метод дает возможность получать возможность получать борид  $W_2B_5$  состава. Близкого

к стехиометрическому и не загрязненного углеродом, но не находит широкого использования из-за высокой стоимости бора.

Технически наиболее изученным и нашедшим применение в составе керметов [35], также в качестве износостойкого и высокоэффективного наплавочного материала [46, 47] является борид вольфрама  $W_2B_5$ .

Борид вольфрама  $W_2B_5$  в составе наплавочных композиций [47] придает рабочим поверхностям деталей машин и механизмов повышенную износо-, окалино-, и красностойкость. Интенсивность износа образцов, наплавленных композицией с 50%  $W_2B_5$ , в 10-15 раз меньше, чем образцов из эталонной стали У8А.

Борид вольфрама может найти использование при разработке новых материалов для режущих инструментов [48, 49].

При диффузионном насыщении бором поверхности вольфрама [50, 51] образуются высокопрочные боридные покрытия, которые перспективны в новой технике в связи с тем, что у боридов вольфрама высокое сечение захвата тепловых нейтронов сочетается с высокой температурой плавления, химической стойкостью и твердостью. Это сочетание свойств открывает пути к использованию таких покрытий в ядерной энергетике [52].

#### 1.1.4.2 Химические методы получения боридов молибдена

Известны следующие способы получения боридов молибдена:

1. *Синтез из элементов.* Наиболее чистые бориды получают нагреванием брикетов из смеси порошков молибдена и бора  $1200^\circ\text{C}$  в вакууме [28] или атмосфере чистого водорода  $1500\text{--}1700^\circ\text{C}$  [19] может быть использовано также горячее прессование.

2. *Восстановление смесью окислов  $MoO_3$  и  $B_2O_3$  углеродом* или  $MoO_3$  смесью карбида бора и сажи по реакциям (3, 4):



Борокарбидный метод имеет преимущества перед карботермическим, так как в первом случае  $B_2O_3$ , содержащийся в шихте, частично летит, что затрудняет получение борида заданного состава и приводит к повышенному содержанию углерода в бориде.

Смеси  $MoO_3$  с  $BCl_4$  и сажей нагревают в вакууме или атмосфере водорода при  $1200-1300^\circ C$ . Реакция протекает быстро за 0,5-1 час. В вакууме получают более чистые бориды. Для повышения производительности шихту брикетируют под давление  $0,5-1,0 T/cm^2$ .

При получении борида молибдена в графитово-трубчатой печи в атмосфере водорода в шихту вводят, кроме  $B_4C$ , борный ангидрид (3-7% от массы шихты) для удаления в процессе нагрева свободного углерода в форме  $CO$ .

При получении диборида молибдена восстановлением углеродом смеси  $MoO_3$  с  $B_2O_3$ , по данным работы [53], рекомендуется вводить в шихту борный ангидрид в количестве 125% по отношению к требуемому по написанной выше реакции (для восполнения его потери при нагревании).

При выдержке шихты в угольно – трубчатой печи в течение 40 минут при  $1800^\circ C$  получается диборид, близкий по составу  $MoB_2$ . Однако в нем содержится до 0,5% углерода, а также примесь  $B_2O_3$ . В связи с этим предложен метод рафинирования диборида, состоящий в прокаливании при  $1600-1800^\circ C$  в вакууме ( $5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-6}$  мм рт.ст.) брикетированной смеси диборида с добавками резко активизировало процесс усадки брикетов при спекании. При этом было установлено, что химическое взаимодействие диборида с указанными добавками резко активизировало процесс усадки брикетов при спекании.

3. *Осаждение из газовой фазы.* При пропускании смеси газов  $BCl_3 - H_2$  над поверхностью молибдена, нагретой до  $1800-2000^\circ C$ , образуются боридные покрытия.

Бориды молибдена обладают высокой твердостью, износостойкостью,

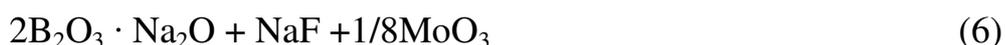
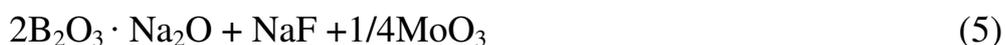
а также крипоустойчивостью, что позволяет их использовать для изготовления режущего и бурового инструмента, жаропрочных сплавов. В работе [54] установлено, что борид молибдена, цементированный никелем, дает сплав с режущими свойствами и стойкостью, не уступающими сплавам на основе карбида вольфрама.

Для повышения стойкости боридов молибдена против окисления на воздухе предложено легирование их кремнием или силицидом молибдена. Присутствие кремния или силицида приводит к образованию стеклообразной пленки окиси кремния, подобно тому, как это имеет место при окислении силицида кремния.

Бориды молибдена в ранних работах, которые подробно обсуждены в монографиях [18, 55], были получены синтезом из элементов нагреванием смеси бора и молибдена в дуговой печи с угольными электродами, в результате чего бориды были загрязнены углеродом, который оказывал влияние на состав образующихся фаз.

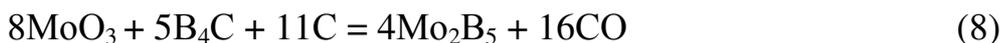
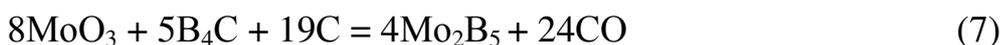
Кисслинг [2] получил три бориды молибдена ( $\text{Mo}_2\text{B}$ ,  $\text{MoB}$ ,  $\text{Mo}_2\text{B}_5$ ) нагреванием смесей порошков молибдена и бора в эвакуированных кварцевых ампулах при  $1200^\circ\text{C}$  в течение 48ч и в магнетитовом тигле в вакууме при  $1500\text{-}1600^\circ\text{C}$  (в течение нескольких минут). Аналогичным методом, но при осуществлении его в графитовой лодочке в водороде при  $1500\text{-}1700^\circ\text{C}$  борид молибдена приготавливали Штейниц др.[17].

В работах Андрие [56] борид молибдена состава  $\text{MoB}$  получался электролизом расплавленных смесей составов (реакции 5, 6):



В зависимости от содержания в ванне  $\text{MoO}_3$  можно получить или  $\text{Mo}_2\text{B}$ , или  $\text{MoB}$  [26].

В работах [55, 57] рекомендуется карбидоборный способ, заключающийся в восстановлении молибденового ангидрида или двуокиси  $\text{MoO}_2$  углеродом карбида бора по реакциям (7, 8)



Процесс осуществляется в вакууме  $10^{-1} - 10^{-2}$  мм рт. ст. при 1200 - 1500°C. Исследовано влияние температуры, давления и длительности процесса на химический и фазовый состав боридов молибдена. Установлено, что высокая летучесть молибденового ангидрида подавляется высокой скоростью образования термодинамически прочного боридов. Повышение температуры получения боридов молибдена ведет к увеличению содержания углерода в продуктах реакции.

Карботермический способ получения боридов, более трудоемкий, чем карбидоборный, заключающийся в восстановлении углеродом смеси окислов  $\text{MoO}_3$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$ , также используется для получения боридов молибдена [58].

Этот метод требует больших избытков борного ангидрида, примесь углерода составляет до 1%. Дополнительным прокаливанием боридов молибдена при 1900°C с добавками соответствующих окислов и бора достигается рафинирование боридов практически до расчетного состава с содержанием углерода менее 0,05%.

При осаждении боридов молибдена при термическом разложении галогенидов на нагретой металлической нити [59] получают высокотвердые слои из боридов  $\text{Mo}_2\text{B}$  ( $H_v = 2200 \text{ кг/мм}^2$ ).

Борирование поверхности молибдена карбидом бора или бором при 1200-1400°C приводит к образованию твердых диффузионных слоев, которые состоят из боридов молибдена  $\text{Mo}_2\text{B}$  и  $\text{Mo}_2\text{B}_5$  [60, 61]. По данным работы [53], энергия активации при реактивной диффузии бора в молибден составляет 12 200 кал/г – атом по сравнению с 17 200 кал/г - атом для диффузии бора в вольфрам.

Бориды молибдена в составе металлокерамических сплавов с никелем, железом и кобальтом предложены в качестве режущих материалов, поскольку отличаются высокой твердостью [23, 42]; борид состава  $\text{Mo}_2\text{B}$  нашел применение в качестве материала нагревателя электронных трубок.

Небольшие присадки бора в молибден (до 0,1 масс.%) оказывают сильное модифицирующее действие на макро-, микро- и субструктуру металла, повышая его пластичность и прочность.

#### 1.1.4.3 Электрохимический синтез боридов тугоплавких металлов

В работе [62] отмечается возможность электроосаждения аморфных порошков бора и боридов щелочноземельных, редкоземельных и других тугоплавких металлов. Определены условия электроосаждения аморфных порошков бора электролизом боратов щелочных, щелочно-земельных и редкоземельных металлов и криолитно-глиноземных-боросодержащих расплавов: температура – 1173-1273 К, напряжение на ванне –(2,5-15,0) В, сила тока – (2,5 – 20,0)А. Автор отмечал, что выделение бора осуществляется по схеме Сент-Клер-Девилья и Веллера: выделяющихся на катоде щелочной или щелочно-земельный металл вступает во взаимодействие с оксидом бора с выделением последнего. Дальнейшее увеличение токовой нагрузки (более 20 А) приводило к выделению на катоде боридов, образующихся, по мнению автора, в результате взаимодействия металла и выделяющегося по вторичной реакции бора. Добавление в расплавы фторидов щелочных и щелочно-земельных металлов способствует повышению растворимости компонентов ванны и некоторому снижению температуры электролиза. Необходимо отметить, что бориды, полученные в работах [62-65], были в значительной степени загрязнены бором, карбидом бора, графитом. Состав электролитов и условий получения боридов представлены в таблице 5.

В работе [63] электролизом расплава смеси фторида и тетрабората лития, содержащей добавки  $Ta_2O_5$  или  $Nb_2O_5$  при температуре 1223 К получены дибориды тантала и ниобия. Электролизом смесей фторидов, оксидов, боридов щелочных и щелочно-земельных металлов и оксида переходного металла (VI) авторами работы [66] синтезированы дисперсные

порошки боридов молибдена и вольфрама. Сделан вывод, что при прочих равных условиях состав осадка определяется концентрацией оксидов  $MO_3$  в расплавах.

Таблица 5

Состав электролитов и условия получения боридов

Состав электролита	Параметры электролиза		Т, К	Состав продукта	Структура осадка	Литература
	U, В	$i_k, A/cm^2$				
1	2	3	4	5	6	7
$MB_4O_7$ (M – Ca, Sr, Ba) $MB_4O_7$ – $MF_2$	7,6-15,0	>20	1273- 1373	$MB_6$	порошок	[146]
$CeB_4O_7$ - $CeF_3$ - $MFMO$ (M – щел.или щел.-зем. мет.)	4,3-12,0	20-24	1223- 1273	$CeB_6$	порошок	[146]
$M_2O_3-B_2O_3$ - $MF$ (M- La, Nd, Gd, Y, Er, Yb)	3,2-14,0	20-25	1253- 1323	$MB_6$	порошок	[146]
$TiO_2-B_2O_3$ - $MF$	4,2-7,8	23-25	1223- 1273	$TiB_6$	порошок	[146]

MO-MF- M <sub>x</sub> O <sub>y</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (M – Mn, Nb, Ta)	3,0-10,0	-	1223- 1273	MnB, NbB <sub>2</sub> , TaB <sub>2</sub>	порошок	[173]
NaF-MoO <sub>3</sub> (WO <sub>3</sub> ) – Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	5,0	20	1273	MoB (WB)	порошок	[176]
CaB <sub>4</sub> O <sub>7</sub> - B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaF <sub>2</sub> - Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	1273- 1372	Cr <sub>3</sub> B <sub>4</sub> , CrB, Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> V, CrB <sub>4</sub>	порошок	[177]
NaF-BF <sub>3</sub> - MO <sub>3</sub> - Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> (M=Mo, W)	2,0-6,0	>20	1273	M <sub>2</sub> B <sub>5</sub> (MB)	порошок	[178]
KF-LiBF <sub>4</sub> - NiO	2,5-4,5	1,0-3,0	1073- 1223	NiB, NiB <sub>2</sub> , Ni <sub>3</sub> B	порошок	[195]
LiBO <sub>2</sub> - aBO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> - (Li,Na) <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> Анод – Ti, TiB <sub>2</sub>	0,31	0,0008- 2,32	1148- 1198	TiB <sub>2</sub> ,	порошок, покрытие	[179, 180]

Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> Анод – Fe- М (М=V, Nb, Ta)	-	>0,03	1173	VB, NbB <sub>2</sub> , TaB <sub>2</sub>	покрытие	[181]
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> - M <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (M = V, Nb, Ta)	-	0,01-5,0	1273	M <sub>3</sub> B, MB	порошок, покрытие	[182]
NaCl-KCl- K <sub>2</sub> Ti(Zr)F <sub>6</sub> Анод – Ti(Zr), B <sub>4</sub> C	1,2-1,6	-	993- 1003	TiB <sub>2</sub> , ZrB <sub>2</sub>	порошок,	[183]
LiF-KF- (MF <sub>2</sub> )-BF <sub>3</sub> Анод – Ti, B	-	0,099	810- 1033	TiB <sub>2</sub>	покрытие	[184]
LiF-KF- K <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> -TiF <sub>3</sub> - KBF <sub>4</sub>	-	1-20	943- 1073	TiB <sub>2</sub>	покрытие	[185]
KCl-K <sub>2</sub> TaF <sub>7</sub> - KBF <sub>4</sub>	1,5-3,6	1,75-10	1273	TaB, TaB <sub>2</sub>	порошок, покрытие	[186]
MBO <sub>2</sub> -MF- TiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	1073- 1173	TiB <sub>2</sub>	порошок	[187]
Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> - NaOH- Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> – TiF <sub>4</sub> (ZrF <sub>4</sub> )	5,0	0,1-2,5	1173- 1373	TiB <sub>2</sub> , ZrB <sub>2</sub>	порошок	[188]

Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> - NaCl- Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - TiO <sub>2</sub> - Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	5,0	0,1-2,5	1273	TiB <sub>2</sub>	порошок	[189]
FLINAK- K <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub> (ZrF <sub>4</sub> ) -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,005- 0,1	1023	ZrB <sub>2</sub>	покрытие	[190]
KF-ZrF <sub>4</sub> - ZrO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - BF <sub>3</sub>	-	0,1-0,2	873	ZrB <sub>2</sub>	дендриты, порошок	[191]
Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> - B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>	-	0,2-0,5	1273	ZrB <sub>2</sub>	дендриты	[192]
LiF-KF- K <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub> - KBF <sub>4</sub>	-	0,03- 0,15	1073	ZrB <sub>2</sub>	покрытие	[193]
KCl-K <sub>2</sub> TaF <sub>7</sub> - KBF <sub>4</sub>	1,5-3,6	1,75- 10,0	1273	TaB, TaB <sub>2</sub>	порошок	[194]
KCl-KF- Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -KBF <sub>4</sub>	5,0-6,0	-	1023- 1073	Cr <sub>x</sub> B <sub>y</sub>	порошок	[198]
KCl-NaCl- K <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub> - KBF <sub>4</sub>	-	0,05-0,2	973- 1173	ZrB <sub>2</sub>	покрытие, порошок	[199, 200]
KCl-NaCl- TiCl <sub>3</sub> (K <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> )- KBF <sub>4</sub>	-	0,04-0,1	963- 1123	TiB <sub>2</sub>	покрытие, порошок	[201, 202]

В исследовании [67] синтезированы бориды хрома. Эти соединения были получены последовательным изменением содержания оксида  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в расплаве, состоящем из  $\text{CaB}_4\text{O}_7$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ . Бориды молибдена и вольфрама также получены в работе [68]. Автор отмечал, что бориды различного состава можно получать, изменяя содержание оксидов молибдена (вольфрама) в расплаве. В работе [69] электролизом аналогичных расплавов получено несколько боридов никеля. Оксид никеля растворялся в расплавленной смеси, состоящей из фторидов калия и бора. Электролиз проводился при 1173 К, причем изменение концентрации оксида никеля в расплаве приводило к образованию различных по составу боридов.

В дальнейшем высокотемпературный электрохимический синтез боридов развивался по трем направлениям: электролиз из оксидных расплавов, из галогенидных расплавов и из смешанных галогенидно-оксидных расплавов. Оксидные расплавы были исследованы в работах [70, 71] для получения покрытий из боридов титана. Это – расплавы боратов щелочных и щелочно-земельных металлов, в которые добавлен оксид титана. Способ получения покрытий из боридов ванадия, ниобия и тантала описан в патентах [72, 73]. Авторами предлагается использовать оксидный расплав на основе боратов.

В патенте описано электроосаждение боридов титана и циркония из фторидно-хлоридного расплава  $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{TiF}_6$  ( $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ )- $\text{KBF}_4$ . В патенте [75] предложен способ получения покрытий  $\text{TiB}_2$  электролизом расплавов солей с использованием растворимого анода из бора с введением ионов  $\text{BF}_4^-$  путем растворения газообразного  $\text{BF}_3$ . Запатентован способ нанесения  $\text{TiB}_2$ -покрытий на различные изделия электролизом расплава  $\text{LiF-KF-K}_2\text{TiF}_6$ - $\text{TiF}_3$ - $\text{KBF}_4$  [76]. Авторами работы [77] осуществлен электросинтез боридов тантала из хлоридно-фторидного расплава  $\text{KCl-K}_2\text{TaF}_7$ - $\text{KBF}_4$ . Варьируя состав электролита, анодный ток и напряжение на ванне, получали или смесь моно- и диборидов тантала, или один из этих боридов.

На основании анализа кривых ток-напряжение при электролитическом разложении  $TiO_2$  и  $B_2O_3$  авторами [78] показано, что процесс непосредственного выделения борида  $TiB_2$  из расплавленных боратно-фторидных ванн является первичным. При этом возможна значительная деполяризация катодного процесса за счет образования  $TiB_2$ .

В патенте [79] предложен способ получения боридов  $ZrB_2$  и  $TiB_2$  из расплавов хлоридных, фторидных, боратных и карбонатных солей натрия.

Способ получения диборида циркония из фторидно-оксидного расплава описан в работе [81]. Источником циркония вместо  $K_2ZrF_6$  может быть  $ZrF_4$ . Диборид циркония был получен также из оксидно-фторидного расплава, содержащего только компоненты циркония и бора [81]. В этом случае процесс контролируется концентрацией  $B_2O_3$  в расплаве и при высоких плотностях тока наряду с диборидом соосаждается металлический цирконий. В работах [83] синтезирован борид циркония  $ZrB_2$  из фторидно-оксидных расплавов. Растворителем служили расплавы  $KF$  или  $Na_3AlF_6$ , источником циркония –  $ZrF_4$  или  $ZrO_2$ , бора –  $B_2O_3$ .

Авторы исследования [85] синтезировали бориды тантала  $TaB$ ,  $TaB_2$  из галогенидных хлоридно-фторидных расплавов. Стехиометрия катодного продукта определяется, по мнению авторов, содержанием  $K_2TaF_7$  в расплаве  $KCl-KBF_4$ .

Автор исследований [86], используя те же источники хрома и бора, что и в работе [177], изменил расплав-растворитель. Применение в качестве последнего смеси  $KCl-KF$  позволило снизить температуру синтеза боридов хрома до 1023-1073 К.

В исследованиях [87, 88] синтезированы дисперсные порошки и покрытия диборида циркония из галогенидных расплавов  $KCl-NaCl-K_2ZrF_6-KBF_4$ . Показано, что в зависимости от концентрации фторид-иона ионы бора (III) и циркония (IV) присутствуют в расплаве в виде смешанных хлоридно-фторидных или фторидных комплексов. Высокотемпературному электрохимическому синтезу диборида циркония предшествует реакция

образования совместных комплексов бора (III) и циркония (IV), лимитирующая электродный процесс.

Дисперсные порошки и покрытия диборида титана из галогенидных расплавов  $KCl-NaCl-K_2TiF_6-KBF_4$  синтезированы в работах [89, 96]. Механизм электродных процессов подробно изучен авторами работ [91, 92]. Показано, что стабилизация свойств среды за счет введения в расплав фторид-ионов и образования смешанных хлоридно-фторидных комплексов. Образование диборида описывается одной волной электровосстановления совместного биядерного комплекса.

При электролизе хлоридно-фторидных расплавов, содержащих одновременно хлориды титана и металлов триады железа, на катоде образовывались порошки интерметаллических соединений на основе титана –  $TiFe$ ,  $TiFe_2$ ,  $Ti_2Ni$ ,  $TiNi_3$ ,  $TiCo$ . Способы управления процессами синтеза интерметаллидов исследованы в работах [93-95]. Авторы выделяют две стадии высокотемпературного электрохимического синтеза: образование гетероядерного комплекса, содержащего титан и металл триады железа, и электрохимическое восстановление гетероядерного комплекса катиона до интерметаллида.

## 1.2 Физико-химические свойства и методы получения силицидов тугоплавких металлов

### 1.2.1 Диаграммы состояния W-Si, Mo-Si

#### 1.2.1.1 Диаграмма состояния вольфрам-кремний

На рис. 5 представлена диаграмма состояния двойной системы W-Si[96].

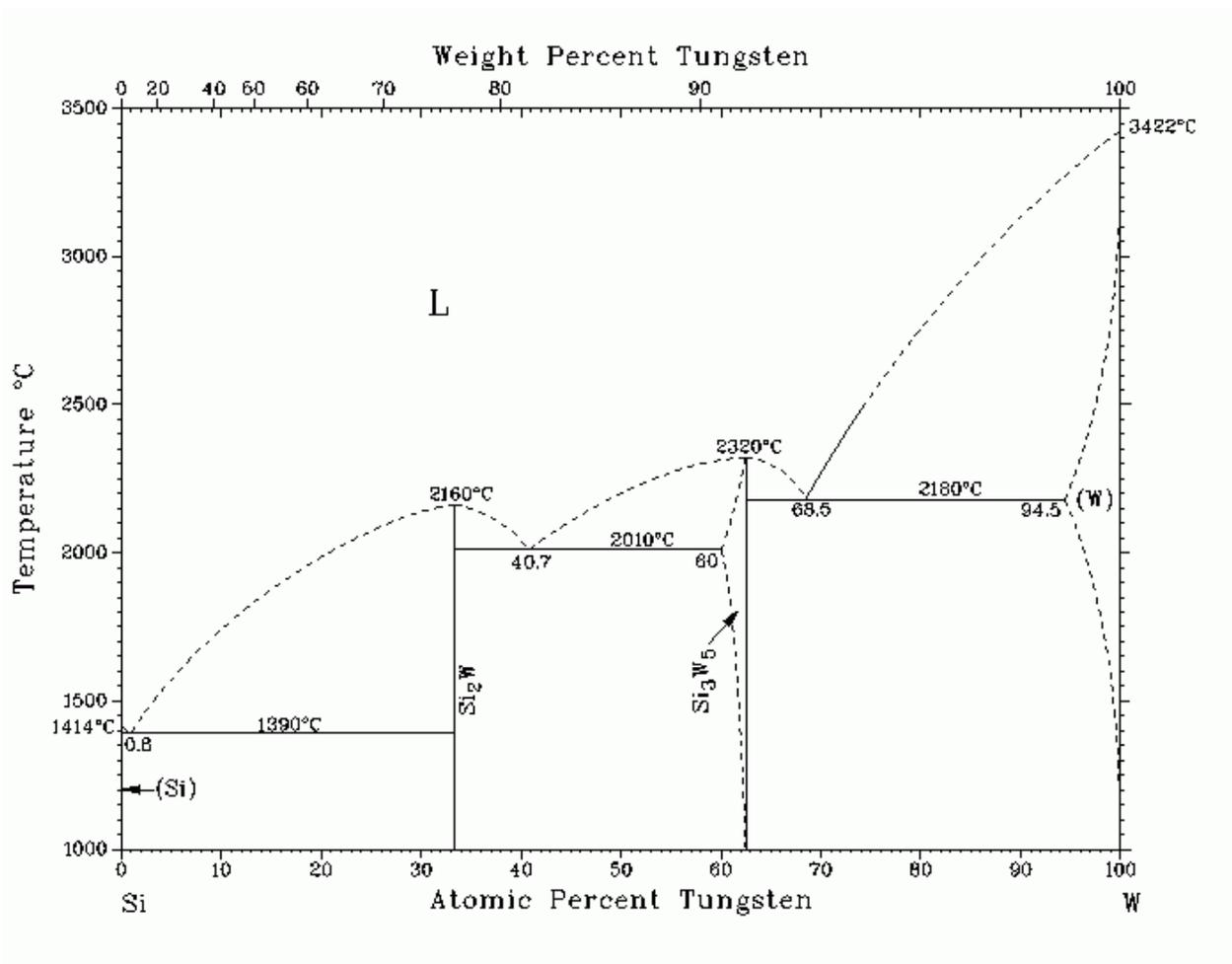


Рисунок 5 - Фазовая диаграмма W-Si [96]

В отличие от диаграммы состояния Mo - Si, здесь имеются только два химических соединения: тетрагональные силициды WSi<sub>2</sub> и W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Оба являются конгруэнтно плавящимися. Заметных областей гомогенности данные соединения не имеют. Заметная взаимная растворимость компонентов наблюдается лишь вблизи чистого вольфрама: кремний растворяется в нем, и предельная растворимость составляет приблизительно 3 % ат.

В системе имеют место три инвариантных равновесия, причем все три эвтектические. Эвтектические равновесия: Si - WSi<sub>2</sub> при 1392°C, WSi<sub>2</sub> - W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> при 2013°C и W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> - W при 2183°C. Структурные типы силицидов вольфрама представлены в таблице 6 [97]:

Таблица 6 - Структурные типы силицидов вольфрама

Силицид	Si, масс. доля, %	Структурный тип	Пространственная группа	Сингония	Период решетки, нм	
					А	с
WSi <sub>2</sub>	26,59	MoSi <sub>2</sub>	I4/mmm	Тетр.	0,3211	0,7868
W <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	8,40	W <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	I4/mcm	Тетр.	0,9605	0,4964

### 1.2.1.2 Диаграмма состояния молибден-кремний

На рис. 6 представлена диаграмма состояния двойной системы Mo-Si [96].

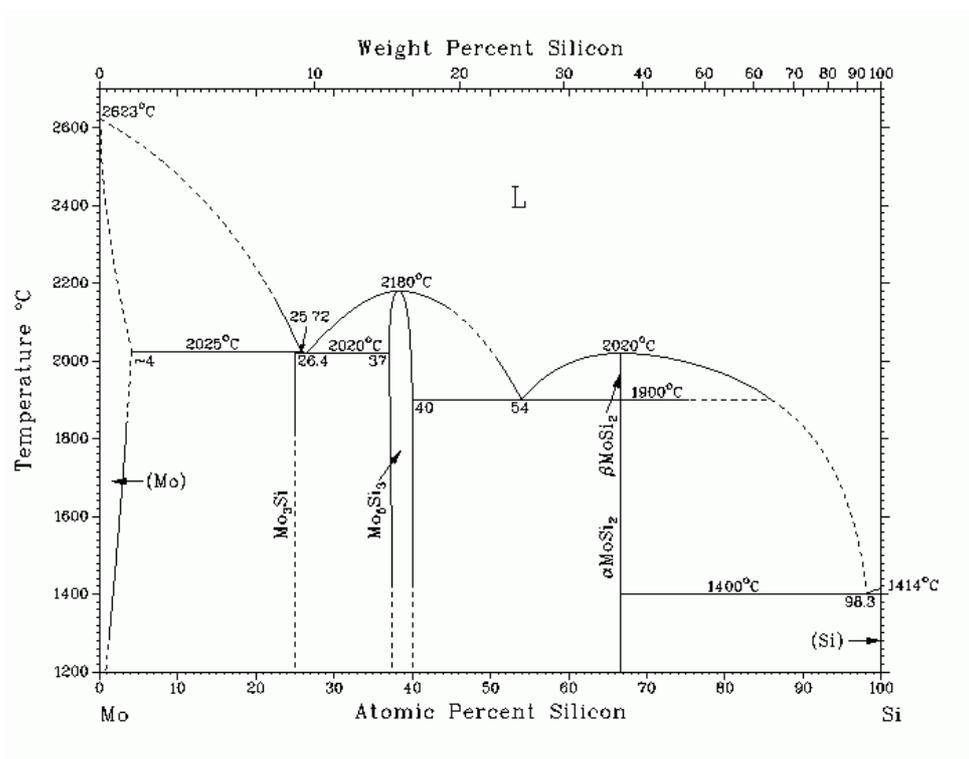


Рисунок 6 - Фазовая диаграмма Mo-Si [96]

Как видно на диаграмме состояния, в системе присутствуют три химических соединения. Из них два являются конгруэнтно плавящимися (MoSi<sub>2</sub>, Mo<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>), и одно является не конгруэнтно плавящимся (Mo<sub>3</sub>Si). Единственным в системе соединением, имеющим заметную область гомогенности (~3%ат.) является Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Заметная взаимная растворимость

компонентов наблюдается лишь на основе чистого молибдена: кремний растворяется в нем, и при температуре 2025°С предельная растворимость составляет приблизительно 4 % ат. В кремнии молибден практически не растворим. В системе Mo - Si имеют место четыре инвариантных равновесия: три эвтектических и одно перитектическое. Эвтектические равновесия: Si - MoSi<sub>2</sub> при 1400°С, MoSi<sub>2</sub> - Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> при 1900°С и Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> - Mo<sub>3</sub>Si при 2020°С. Перитектическое равновесие наблюдается при температуре 2025°С и представляет собой реакцию Si + L → Mo<sub>3</sub>Si.

Силицид Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> имеет небольшую область гомогенности (при 1700°С от 37 до 40,35 % ат. Si), плавится конгруэнтно при (2180 ± 20) °С, структура его объемноцентрированная тетрагональная типа W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> [98].

Соединение MoSi<sub>2</sub> плавится при (2020±20)°С имеет тетрагональную структуру. Согласно [99], гексагональный дисилицид молибдена (β-MoSi<sub>2</sub>) по отношению к тетрагональному дисилициду молибдена (α-MoSi<sub>2</sub>) является метастабильной фазой при температурах ниже температуры конгруэнтного плавления. Гексагональный дисилицид молибдена, как это было установлено в последнее время, является не результатом аллотропического превращения тетрагонального дисилицида при температуре 1900°С, а результатом наличия в дисилициде примесей [97]. Структурные типы силицидов молибдена представлены в таблице 7 [100].

Таблица 7 - Структурные типы силицидов молибдена

Силицид	Si, масс. доля, %	Структурный тип	Пространственная группа	Сингония	Период решетки, нм	
					a	c
MoSi <sub>2</sub> (α)	36,93	MoSi <sub>2</sub>	I4/mmm	Тетр.	0,3203	0,7855
MoSi <sub>2</sub> (β)	36,93	CrSi <sub>2</sub>	P6222	Гекс.	0,4642	0,6529
Mo <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	14,94	W <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	Г4/mcm	Тетр.	0,9642	0,4905
Mo <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	14,94	Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	P6 <sub>3</sub> /mcm	Гекс.	0,7280	0,5000

## 1.2.2 Структура силицидов тугоплавких металлов

### 1.2.2.1 Структура силицидов вольфрама

Согласно предложенной классификации [101], силициды вольфрама относятся к группе силицидов со сложными образованными при замещении, связанном с коренной перестройкой решетки металла и образовании структурных элементов из атомов кремния. Данную группу, в свою очередь можно разбить на следующие типы [102]:

1. С изолированными атомами кремния.
2. С изолированными парами атомов кремния.
3. С плотнейшими слоями из атомов обоих компонентов.
4. С цепочками атомов кремния.
5. Со слоями из атомов обоих компонентов.
6. С каркасами из атомов кремния.
7. С тетраэдрами из атомов кремния.

Проекция структуры  $W_5Si_3$  на плоскость XY представлен на рис. 7 [101].

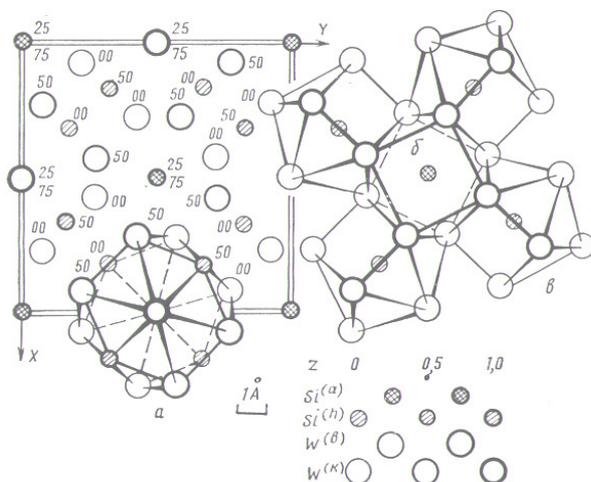


Рисунок 7 - Проекция структуры  $W_5Si_3$  на плоскость XY:

- а) координационный многогранник  $[W^{(b)}Si_4W_{10}]$ ;
- б) координационный многогранник  $[Si^{(a)}W_8]$ ;
- в) координационный многогранник  $[Si^{(h)}W_{10}]$

Тип  $W_5Si_3$  -тетрагональная ячейка с двадцатью атомами вольфрама и двенадцатью атомами кремния. Структуру образуют атомы вольфрама и кремния двух сортов. Атомы кремния (как и вольфрама) образуют

вертикальные цепи, параллельные оси  $c$ , расстояние между атомами кремния в цепи заметно меньше тетраэдрического диаметра атома кремния ( $0,234 \cdot 10^{-9}$  м). Средние межатомные расстояния  $\delta_{Me-Me}$  немного превышают  $2r_{Me}$ . Расстояния  $\delta_{Me-Si}$  равны суммам атомных диаметров. Представители этого структурного типа — силициды  $Pu, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Re$ .

#### 1.2.2.2 Структура силицидов молибдена

Дисилицид молибдена  $MoSi_2$  - представляет собой структуру с тетрагональной ячейкой с двумя атомами молибдена и четырьмя атомами кремния. Атомы кремния образуют каркас, в пустотах которого находятся атомы молибдена. В направлении оси  $Z$  двойные плотнейшие слои из атомов кремния чередуются со слоями из атомов молибдена. Структуру можно также рассматривать состоящей из слоев, параллельных плоскости  $(010)$  с плотнейшей гексагональной упаковкой. Слои чередуются в порядке  $ABAB\dots$ , где  $B$  смещен в направлении оси  $X$  на половину  $a$ . Кратчайшее расстояние  $Mo-Si$  равно  $c/3$ . В структурном типе  $MoSi_2$  кристаллизуются тетрагональный  $MoSi_2, WSi_2, ReSi_2$ . Модель элементарной ячейки силицидов данного типа представлена на рис 8.

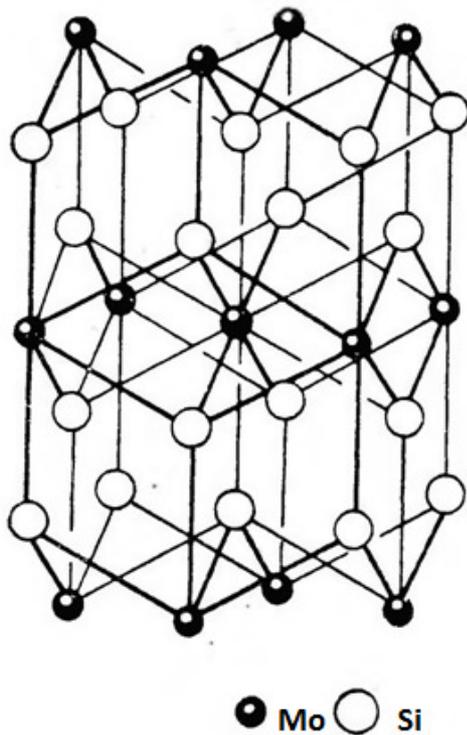


Рисунок 8 - Модель элементарной ячейки  $\text{MoSi}_2$

Диаграмма состояния системы Mo-Si впервые частично построили Киффером и Новотным с использованием микроскопического, рентгеновского и химического анализов (линия солидус была построена только для участка  $\text{MoSi}_2$  - Si) [103].

В. Н. Свечников и др. [235] построили полную диаграмму системы Mo - Si по данным дифференциального термического, микроструктурного и рентгеновского анализов. Температура плавления молибдена принята равной  $2625^\circ\text{C}$ , кремния  $1420^\circ\text{C}$ .

### 1.2.3 Свойства силицидов тугоплавких металлов

#### 1.2.3.1 Некоторые физические свойства силицидов вольфрама

Некоторые физические свойства силицидов вольфрама представлены в таблице 8 [101]:

Таблица 8 - Свойства силицидов вольфрама

Свойство	W <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	WSi <sub>2</sub>
Температура плавления, °С	2320	2164
КТР, 1/К	-	7,9·10 <sup>-6</sup>
(температурный интервал, °С)		(420 - 1070)
Теплопроводность, Вт/(м·К)		46,6
Удельное сопротивление, Ом·м	93·10 <sup>8a</sup>	16,7·10 <sup>-8</sup>
Постоянная Холла, м <sup>3</sup> /Кл	-3,0	841,0
Микротвердость, Па	755410%,	10396·10 <sup>-6</sup>

Окисление низшего силицида вольфрама изучено на образцах, полученных методом вакуумного силицирования в интервале 500-1000°С, [105]. Образцы W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> через некоторое время разрушались. Время до разрушения образцов уменьшается с повышением температуры. Из этой закономерности выпадает лишь температура 700 °С, где разрушение образца начинается сразу же в начальный период окисления. Разрушение связано с межкристаллитным окислением.

На поверхности образцов W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> наблюдалось появление трех окисных слоев. При 500 °С образуется темно-синий окисел, присутствующий и при более высоких температурах. Толщина его заметно возрастает лишь при 900-1000 °С. После двадцатиминутного окисления при температуре 500 °С поверх темно-синего окисла начинает расти слой зелено-желтого цвета, который намного хуже сцеплен с нижним слоем, чем тот с основой. При 1000 °С образуется третий окисный слой — белого цвета.

В отличие от  $WSi_2$ , на поверхности  $W_5Si_3$  при температурах до  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  не образуется защитная пленка кремнезема, что связано с незначительным содержанием в нем кремния. Поэтому  $W_5Si_3$  значительно уступает по стойкости к окислению  $WSi_2$ . При  $1500 - 1600\text{ }^\circ\text{C}$  окисная пленка на  $WSi_2$  недостаточно хорошо сцеплена с основой и при охлаждении отслаивается, при повторном нагреве образца она уже не защищает его. Но при  $1700-1800\text{ }^\circ\text{C}$  образуется хорошо сцепленная с основой защитная окисная пленка, выдерживающая теплосмены. Для  $W_5Si_3$  для получения полной окисной пленки требуются ещё более высокие температуры.

С повышением температуры окисления защитные свойства окисной пленки на  $WSi_2$  улучшаются [101]. Летучие окислы вольфрама играют существенную роль в формировании окисной пленки только в начальный период, когда окисная пленка растет в основном вследствие протекания реакции  $2WSi_2 + 7O_2 \rightarrow 2WO_3 + 4SiO_2$ . Затем окисная пленка освобождается от окислов металла, и ее рост с этого момента регулируется диффузией. После образования окисной пленки, близкой по составу к кремнезему, определяющее значение имеют диффузия компонентов через слой  $SiO_2$  и реакция с образованием низшего силицида  $5WSi_2 + 7O_2 \rightarrow W_5Si_3 + 7SiO_2$ .

Параболический рост толщины окисной пленки кремнезема определяется диффузией кислорода (или кремния) через слой  $SiO_2$  с последующей реакцией окисления кремния на границе  $W_5Si_3 - SiO_2$  (или на внешней границе  $SiO_2$  —воздух) и диффузией кремния от границы раздела  $W_5Si_3 - WSi_2$  к границе  $W_5Si_3 - SiO_2$ .

### 1.2.3.2 Некоторые физические свойства силицидов молибдена

Некоторые физические свойства силицидов молибдена представлены в таблице 9 [106].

Таблица 9 - Свойства силицидов молибдена

Свойство силицида	Mo <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	MoSi <sub>2</sub>
Температура плавления, °С	2180	2020
Коэффициент термического расширения, 1/К (температурный интервал, °С)	6,7·10 <sup>-6</sup> (27-1070)	8.25·10 <sup>-6</sup> (20-1070)
Теплопроводность при 40°С, Вт/(м·К)	19,5	51,8
Коэффициент ТЭДС, В/К	2,0·10 <sup>-6</sup>	-3,0·10 <sup>-6</sup>
Удельное сопротивление, Ом·м	46,7·10 <sup>-8</sup>	21,6·10 <sup>-8</sup>
Постоянная Холла, м <sup>3</sup> /Кл	-4,2	127
Микротвердость, Па	11281·10 <sup>-6</sup>	11576·10 <sup>-6</sup>
Модуль сдвига, Па	102,9890	13,7923

В работе [107] изучено поведение MoSi<sub>2</sub> и Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> при высоких температурах в вакууме 10<sup>-4</sup>Па вплоть до 2400°С. MoSi<sub>2</sub> теряет в вакууме ощутимое количество кремния и начинает разлагаться в низший силицид, в результате чего на поверхности образцов появляется Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Внутри образца зерна Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> выкристаллизовываются на поверхности пор. С увеличением температуры поры и зерна растут до 1900°С, когда появляется жидкая фаза (1900°С - температура эвтектики Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> - MoSi<sub>2</sub>). Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> более стабилен, чем силицид MoSi<sub>2</sub> при очень низких давлениях и высоких температурах. В качестве покрытия MoSi<sub>2</sub> он тормозит его разложение до появления жидкой фазы. При температурах выше 1900°С жидкая фаза растворяет MoSi<sub>2</sub> со скоростью меньше скорости испарения кремния с поверхности. В результате этого на поверхности образца образуется твердый Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, а жидкая фаза

существует на границе раздела  $\text{MoSi}_2$  -  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ . Жидкая фаза хорошо смачивает и связывает тугоплавкие металлы и может быть рекомендована в качестве высокотемпературного припоя[241]. Область температурной устойчивости  $\text{MoSi}_2$  ограничена  $1700^\circ\text{C}$ .

В.Е. Иванов с соавторами [108] изучили поведение  $\text{MoSi}_2$  в вакууме ( $\sim 10^{-4}$  Па) в интервале  $1400 - 1700^\circ\text{C}$  на образцах, полученных методом вакуумного силицирования при  $1300^\circ\text{C}$  и затем отожженных в вакууме  $10^{-5} \div 10^{-6}$  Па при  $2000^\circ\text{C}$  в течении двух часов. Испарение кремния с поверхности  $\text{MoSi}_2$  начинается уже при  $1400^\circ\text{C}$  и сопровождается образованием на поверхности образца слоя из  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  со следами  $\text{Mo}_3\text{Si}$ . Повышение температуры до  $1700^\circ\text{C}$  увеличивает скорость разложения  $\text{MoSi}_2$  на  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  и кремний. При полном разложении  $\text{MoSi}_2$  рост фазы  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  замедляется, а фаза  $\text{Mo}_3\text{Si}$  начинает быстро расти, что продолжается до полного разложения  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  на  $\text{Mo}_3\text{Si}$  и кремний. Когда исчезает фаза  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ , начинается быстрое разложение фазы  $\text{Mo}_3\text{Si}$  на  $\text{Mo}$  и  $\text{Si}$  с поверхности образца. Как было показано в работе [110], при  $4700^\circ\text{C}$  скорость перехода  $\text{MeSi}_2 \rightarrow \text{Mo}_5\text{Si}_3$  ( $\text{Me} = (\text{Mo}, \text{W})$ ) в 10-20 раз меньше именно для твердого раствора, чем для чистых дисилицидов молибдена и вольфрама ( $\text{MoSi}_2 \rightarrow \text{Mo}_5\text{Si}_3$  и  $\text{WSi}_2 \rightarrow \text{W}_5\text{Si}_2$ ), соответственно. Поскольку известно, [111], что в случае меньшей скорости потери дисилицидом кремния возрастает длительность его сопротивления высокотемпературной газовой коррозии, то результаты [112] свидетельствуют о возможном существенном выигрыше в жаростойкости именно дисилицида твердого раствора  $(\text{Mo}, \text{W})\text{Si}_2$  в сравнении с дисилицидами  $\text{MoSi}_2$  и  $\text{WSi}_2$ .

Согласно [113] температурная зависимость электросопротивления  $\text{Mo}_3\text{Si}$ ,  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  и  $\text{MoSi}_2$  в области температур  $250-1300\text{K}$  имеет металлический характер: удельное электросопротивление возрастает с ростом температуры. Силициды  $\text{Mo}_3\text{Si}$  и  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  являются электронными проводниками, а силицид  $\text{MoSi}_2$  дырочный проводник. Термоэлектродвижущая сила (ТЭДС) всех трех силицидов растет по абсолютной величине с ростом температуры, что наряду

с положительным знаком температурного коэффициента сопротивления указывает на металлический характер проводимости. Электрофизические свойства силицидов молибдена также изучены в работах [114, 115].

$\text{MoSi}_2$  обладает значительной стойкостью к окислению при нагревании на воздухе и даже в токе кислорода. По данным [110] наибольшей стойкостью в этих условиях отличается сплав, содержащий  $\text{Mo}_3\text{Si}$  и  $\text{MoSi}_2$ , а наименьшей  $\text{Mo}_3\text{Si}$  в интервале температур от  $-84^\circ\text{C}$  до  $1000^\circ\text{C}$ .

Имеются многочисленные данные по изучению кинетики окисления  $\text{MoSi}_2$ , полученного различными методами. Хотя мелкие частицы  $\text{MoSi}_2$  сгорают на воздухе, более крупные образцы сопротивляются окислению при высоких температурах вследствие быстрого образования при температурах выше  $1300^\circ\text{C}$  на поверхности газонепроницаемой, прочно удерживающейся стеклообразной пленки, богатой  $\text{SiO}_2$  [117]. Повреждения ее ликвидируются путем образования новых порций кремнезема при улетучивании новых порций  $\text{MoO}_3$ .

Заметное окисление  $\text{MoSi}_2$  начинается на его поверхности при температуре  $300^\circ\text{C}$ . При  $400^\circ\text{C}$   $\text{MoSi}_2$ , еще присутствует вблизи поверхности и обнаруживается на электронофаммах. Выше  $400^\circ\text{C}$  основа  $\text{MoSi}_2$  скрывается под образующейся при окислении новой фазой ( $\text{MoO}_3$ ). При  $500 - 700^\circ\text{C}$  масса образца резко возрастает, конечными продуктами являются более стабильные окислы  $\text{MoO}_3$  и  $\text{SiO}_2$ . Наблюдаемая при этом практически линейная зависимость скорости окисления, очевидно, определяется скоростью испарения  $\text{MoO}_3$ , [118].

При температурах  $400-600^\circ\text{C}$ , когда еще не образуется защитная пленка, даже плотные образцы  $\text{MoSi}_2$  легко окисляются на воздухе и через несколько часов превращаются в порошок. Этот процесс называют «чумой»  $\text{MoSi}_2$  по аналогии с «оловянной чумой», [119]. С учетом заметной зависимости кинетики окисления от фактической структуры и состава (наличие пор, трещин, примесей) интервал возможного проявления «чумы» должен быть расширен до  $200-1000^\circ\text{C}$ .

При температурах меньше 750°C испарение MoO<sub>3</sub> минимально, и параболический рост твердых является MoO<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> характерной особенностью процесса.

Выше 750°C при окислении на воздухе MoO<sub>3</sub> перестает быть основным продуктом окисления MoSi<sub>2</sub>. Образование MoO<sub>3</sub> и его последующее быстрое испарение (сублимация) при высоких температурах является незначительным [120]. Наблюдается прирост массы образца. Исходный MoSi<sub>2</sub> может терять массу при более высоких температурах, если скорость нагрева относительно небольшая. При высоких температурах реакция  $5\text{MoSi}_2 + 7\text{O}_2 \rightarrow \text{Mo}_5\text{Si}_3 + 7\text{SiO}_2$  преобладает над реакцией  $2\text{MoSi}_2 + 7\text{O}_2 \rightarrow 2\text{MoO}_3 + 4\text{SiO}_2$ . Вторая реакция имеет решающее значение в момент времени, когда формируется пленка SiO<sub>2</sub> через жидкую фазу, вследствие низкой точки плавления MoO<sub>3</sub>. Затем наступает диффузионный рост окисной пленки, характеризующийся параболическим законом [121]. При слабом парциальном давлении кислорода под защитным покрытием образование Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> термодинамически более выгодно при высоких температурах [122]. Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> образуется после появления сплошной окисной пленки SiO<sub>2</sub>. По истечении длительного периода времени, окисление при высоких температурах происходит на поверхности Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, покрывающего основной MoSi<sub>2</sub>. Кинетика и механизмы окисления силицидов молибдена также были рассмотрены в работах [123, 124].

Согласно данным монографии [125], дисилицид молибдена обладает чрезвычайно большой стойкостью к окислению при температурах свыше 1000 °C именно благодаря образованию защитной пленки SiO<sub>2</sub>.

#### 1.2.4 Методы получения силицидов тугоплавких металлов

##### 1.2.4.1 Химические методы получения силицидов молибдена и вольфрама

В настоящее время существуют несколько методов получения силицидов:

-метод непосредственного взаимодействия простых веществ (синтез из элементов);

-восстановление окислов;

-алюмо- и силикотермические способы;

-медно- силицидный метод;

-осаждение из газовой фазы

Синтез из элементов.

Первые работы в этом направлении велись с целью изучения диффузии кремния в некоторые металлы (Ti, W, Mo, Fe). Диффузия кремния в переходные металлы сопровождается образованием однофазных, а при более высоких температурах (более 1000 °С) двухфазных слоев [126].

Изучение реакционной диффузии кремния в Mo, W, Ta, Nb показало, что процесс реакционной диффузии является определяющим, а химическая реакция, протекающая на фазовых границах, играет в кинетическом отношении второстепенную роль.

Наиболее распространенный способ получения чистого MoSi<sub>2</sub> – нагревание смеси порошков молибдена и кремния. Смесь порошков кремния и молибдена прессуют в брикеты и выдерживают при температурах 1000 – 1100 °С в атмосфере инертного газа в течение 0,5 – 1 ч. Полученный силицид содержит примерно 35% Si<sub>связ</sub> и ~ 0,4% Si<sub>своб</sub> [127].

Можно нагревать брикеты в графитово-трубчатых печах в атмосфере водорода. В этом случае MoSi<sub>2</sub> содержит 0,1% С, что вполне допустимо [127]. Графитово - трубчатые печи удобны для промышленного получения дисилицида молибдена. Брохин с сотрудниками [128] получили MoSi<sub>2</sub> горячим прессованием (спекание под давлением) смесей порошков молибдена и кремния в графитовых пресс – формах. Горячее прессование проводили при 1400- 1450 °С под давлением 150 кг/см<sup>2</sup> с выдержкой в течение 3-5 мин. Размеры образцов 50×25 мм. Авторы отмечают, что получению плотных образцов с хорошими характеристиками окалинстойкости благоприятствует избыток кремния в шихте до 5% по

отношению к стехиометрическому количеству. Образцы имели кажущуюся плотность 5,9 г/см<sup>3</sup>.

Алюмо- и силикотермические способы. Дисилицид молибдена может быть получен восстановлением алюминием смеси  $\text{MoO} + \text{SiO}_2$  в присутствии серы для образования легкоплавкого сульфидного шлака. Продукт восстановления попеременно обрабатывают растворами  $\text{NaOH}$ ,  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$  для удаления окиси алюминия [129, 130].

Медно - силицидный метод. Метод основан на взаимодействии молибдена с кремнием в расплаве меди [131, 132]. В расплаве образуются кристаллики силицида молибдена, состав которых зависит от концентрации кремния в ванне. Этим способом могут быть получены все силициды молибдена. После измельчения сплав обрабатывают попеременно растворами кислот и щелочей для отделения меди и избытка кремния от силицидов молибдена. Медно-силицидный способ используют для нанесения защитного покрытия  $\text{MoSi}_2$  на изделия из молибдена.

Молибден погружают в расплавленную медь, содержащую 10 – 30% Si при температуре выше 1200 – 1300 °С. Максимальная скорость наращивания наблюдается, когда ванна содержит 16,5% Si при 1300 °С. За 20 мин толщина покрытия составляет ~100 мкм, за 60 мин ~200 мкм [133, 134].

Карботермический метод. Марковский и Векшина разработали условия получения  $\text{MoSi}_2$  восстановлением углеродом смеси окислов  $\text{MoO}_3$  и  $\text{SiO}_2$  по реакции (9):



Осаждение из газовой фазы. Способ состоит в восстановлении четыреххлористого кремния водородом на нагретой до 1100 – 1800 °С поверхности молибдена (ленте, проволоке) [135-138].

Этим методом получены силициды вольфрама, молибдена, тантала, ниобия, кобальта, никеля, железа. Рассмотрим наиболее подробно метод получения силицида молибдена. На поверхности молибдена постепенно наращивается слой  $\text{MoSi}_2$ . Этот метод преимущественно применяют для

получения защитных покрытий на молибдене. В случае покрытия молибденовой проволоки её нагревают прямым пропусканием электрического тока. При покрытии массивных изделий из молибдена целесообразно применять индукционный нагрев. Для полного использования  $\text{SiCl}_4$  предложено осуществлять процесс в замкнутой системе с циркулированием парогазовой смеси  $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$  [139]. При температурах покрытия ниже  $1420^\circ\text{C}$  под наружным слоем, содержащим  $\text{MoSi}_2 + \text{Si}$ , находится слой низшего силицида  $\text{Mo}_3\text{Si}_2$ , непосредственно примыкающий к молибдену. При температурах выше  $1420^\circ\text{C}$  промежуточный слой отсутствует [140].

#### 1.2.4.2 Электрохимический синтез силицидов тугоплавких металлов

Термодинамический анализ и вольтамперметрические измерения показали, что высокотемпературный электрохимический синтез (ВЭС) силицидов металлов VI группы можно осуществить только в кинетическом режиме, когда сначала выделяется более электроположительный компонент ( $\text{CrO}_3$ , Mo, W), а затем на его поверхности выделяется второй компонент (Si) [118, 141]. Реакционная диффузия приводит к образованию различных по составу силицидов, вплоть до высших  $\text{MSi}_2$ . Для высокотемпературного электрохимического синтеза силицидов хрома использовали систему  $\text{KCl-KF-K}_2\text{SiF}_6\text{-K}_2\text{CrO}_4$ . В зависимости от состава и параметров электролиза получены как индивидуальные фазы  $\text{Cr}_3\text{Si}$ ,  $\text{CrSi}_2$ , так и смеси, этих фаз с небольшим содержанием свободного кремния [118, 141]. Электрохимический синтез силицидов молибдена и вольфрама проводили в расплавленной хлоридно-криолитной смеси, содержащей молибдат (вольфрамат) и оксид кремния [142]. Существенное значение при ВЭС имеют температура и плотность тока. Ниже  $1123\text{ K}$  не обеспечивается полнота взаимодействия молибдена (вольфрама) и кремния, с повышением температуры ( $>1223\text{ K}$ ) падает устойчивость металлосолевого осадка. При  $i_k < 5.6 \times 10^3 \text{ A м}^{-2}$  целевой

продукт загрязнен свободным металлом, при  $i_k > 1.2 \times 10^3 \text{ A м}^2$  появляется фаза двойного силицида  $(Al, Si)_2M$  ( $M = Mo, W$ ). Все работы по ВЭС силицидов металлов IV-VI групп обобщены в [120]. В таблице 10 приведены составы электролитов и условия получения порошков силицидов (Таблица 10).

Таблица 10 - Состав электролитов и условия получения порошков силицидов

Состав электролита	Параметры электролиза		Т, К	Состав продукта	Лит.и сточник
	U, В	$i_k, \text{A/см}^2$			
$\text{Na}_2\text{SiF}_6(\text{K}_2\text{SiF}_6)$ -оксиды фториды Ti, Zr, Cr	1,9-2,1	-	1273	$\text{TiSi}_2, \text{ZrSi}_2, \text{CrSi}_2$	[143]
$\text{NaCl-KCl-K}_2\text{TiF}_6\text{-K}_2\text{SiF}_6$	1,3-1,5	-	973	$\text{TiSi}_2$	[144]
$\text{LiF-KF(NaF-KF, FLINAK)-K}_2\text{TaF}_7(\text{K}_2\text{TiF}_6, \text{K}_2\text{ZrF}_6)\text{-K}_2\text{SiF}_6$	1,2	-	1023	$\text{TaSi}_2, \text{TiSi}_2, \text{ZrSi}_2$	[145]
$\text{NaCl-Na}_3\text{AlF}_6\text{-K}_2\text{CrO}_4\text{-SiO}_2$	3,0-4,0	1,0-2,5	1173	$\text{Cr}_3\text{Si}, \text{CrSi}_2$	[146]
$\text{NaCl-Na}_3\text{AlF}_6\text{-K}_2\text{CrO}_4\text{-SiO}_2$	3,0-4,0	1,0-2,5	1173	$\text{Cr}_3\text{Si}, \text{CrSi}_2$	[146]
$\text{NaCl-Na}_3\text{AlF}_6\text{-Na}_2\text{MO}_4(\text{MO}_3)\text{-SiO}_2$ (M - Mo, W)	3,0-4,0	1,0-2,5	1173	$\text{M}_3\text{Si}, \text{MSi}_2$ (M - Mo, W)	[147, 148]
$\text{KCl-KF-K,SiF}_6(\text{SiO}_2)\text{-K}_2\text{MF}_6(\text{MO}_2)$ (M-Ti,Zr)	-	0,8-1,5	973-1023	$\text{TiSi}, \text{Ti}_5\text{Si}_4, \text{Ti}_5\text{Si}_3, \text{TiSi}_2, \text{ZrSi}, \text{ZrSi}_2$	[148]
$\text{KCl-NaCl-K}_2\text{TaF}_7\text{-K}_2\text{SiF}_6$	-	2,0-4,0	1073-1173	$\text{Ta}_2\text{Si}_5$	[149]

Высокотемпературный электрохимический синтез силицидов металлов VIA группы Периодической системы элементов можно проводить только в кинетическом режиме. Последовательность стадий при этом следующая:

- выделение электроположительного компонента (Mo и W- в виде металла, Cr- в виде оксида  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ );
- выделение второго компонента (Si) на поверхности выделившегося ранее оксида или металла;
- диффузия Si в глубь металосолевой «груши» с образованием

различных по составу силицидных и боридных фаз вплоть до высших силицидов  $MSi_2$ .

Первоначально ВЭС силицидов хрома осуществляли из расплавленной смеси  $NaCl-Na_3AlF_6-K_2CrO_4-SiO_2$  [150, 151]. Однако полученные силицидные фазы содержали примеси соединений алюминия. Во избежание этого использовали расплавы  $KCl-KF-K_2SiF_6-K_2CrO_4$ . В зависимости от состава и параметров электролиза получены как индивидуальные фазы  $Cr_2O_3$ ,  $Cr_3Si$  и  $CrSi_2$ , так и их смеси с небольшим содержанием кремния (таблица 11).

Таблица 11 - Фазовый состав продуктов электролиза системы  $KCl-KF-K_2SiF_6-K_2CrO_4$

$K_2CrO_4$ , % (по массе)	Продолжительность процесса, мин			
	5	15	30	60
0,5	$Cr_3Si$ , Si	$Cr_3Si$ , $CrSi_2$	$CrSi_2$	$CrSi_2$ , Si
1,0	$Cr_3Si$	$Cr_3Si$ , Si	$Cr_3Si, CrSi_2$	$CrSi_2$ , Si

Процесс кремний-термического восстановления  $Cr_2O_3$  зависит от ряда факторов, среди которых решающую роль играют температура и продолжительность процесса.

Электросинтез силицидов молибдена и вольфрама осуществляли из расплавленной смеси  $NaCl-Na_3AlF_6-Na_2MO_4-SiO_2$  (где М - Мо, W) [152-154]. На первой стадии электролиза идет образование металлосолевой «груши», а процесс выделения кремния начинается по мере выработки оксисоли тугоплавкого металла. Существенное значение при ВЭС имеют температура и плотность тока. При снижении первой ниже 1123 К не обеспечивается полнота взаимодействия Мо (W) и Si, а при возрастании ее выше 1223 К падает устойчивость металлосолевой «груши» и силициды не образуются. При оптимальном составе расплава чистые двойные силициды  $MoSi_2$  и  $WSi_2$  получаются при  $i_k=0,5\div 1,2$  А/см<sup>2</sup> для

$\text{MoSi}_2$  и  $0,5-1,5 \text{ A/cm}^2$  для  $\text{WSi}_2$ . В случае  $i_k < 0,5 \text{ A/cm}^2$  целевой продукт загрязнен свободным металлом, а при  $i_k > 1,2 \text{ A/cm}^2$  в молибдат-содержащем расплаве появляется фаза двойного силицида  $(\text{Al,Si})_2\text{Mo}$ . Удельная поверхность порошков составляет  $5-15 \text{ м}^2/\text{г}$ , размер частиц -  $0,5 \div 2,0 \text{ мкм}$ . Выход  $\text{MoSi}_2$  и  $\text{WSi}_2$  равен  $0,2-0,3$  и  $0,3-0,45 \text{ г}/(\text{A} \cdot \text{ч})$  соответственно.

### 1.3 Физико-химические свойства и методы получения боридов и силицидов редкоземельных металлов

Изучению свойств гексаборидов лантаноидов в последние годы уделяется достаточно большое внимание. Это обусловлено уникальным набором физических и физико-химических свойств, присущих соединениям этого ряда. Большой интерес вызывают магнитные превращения, происходящие в большинстве гексаборидов редкоземельных металлов (РЗМ) при гелиевых температурах [155, 156]. Вместе с тем изучению свойств кристаллической решетки в широком интервале низких температур посвящено сравнительно немного работ [157-161].

Гексабориды редкоземельных элементов обладают высокой твердостью, химической стойкостью, высокими температурами плавления. Малая работа выхода делает ряд боридов ( $\text{LaB}_6$ ,  $\text{CeB}_6$ ,  $\text{TbB}_6$ ) перспективными материалами для создания катодов мощных электронных приборов, источников тока в циклотронах, электронных пушках для обработки металлов электронным лучом [162].

#### 1.3.1 Бориды редкоземельных металлов

##### 1.3.1.1 Строение и свойства боридов РЗМ

Все РЗМ образуют гексабориды, которые имеют кубическую структуру типа  $\text{CsCl}$ : атомы бора образуют октаэдрические пространственные структуры, каждая из которых находится на вершине куба, а атом редкоземельного элемента – в центре куба [163, 164].

Для всех РЗМ, кроме европия известны также тетрабориды, а для некоторых лантанидов и другие формы боридов, еще недостаточно изученные.

Гексабориды РЗМ, за исключением самария, являются металлическими проводниками.  $\text{LaB}_6$  по эмиссионной способности значительно превосходит чистые металлы, а также пленочные катоды с торием и оксидноториевым покрытием.

Для гексаборидов РЗМ характерна малая работа выхода электрона, наряду с этим некоторые из них отличаются высокими токами эмиссии, вследствие чего бориды РЗМ находят применение в электронной технике.

Для лучше изученных гексаборидов обычны температуры плавления порядка 2100 - 2500 °С. Гексабориды устойчивы по отношению к растворам щелочей и кислот, не являющихся окислителями, но легко растворяются в  $\text{HNO}_3$  или в царской водке.

Некоторые бориды, например гексабориды лантана и церия ( $\text{LaB}_6$ ,  $\text{CeB}_6$ ) и др., характеризуются высокой электропроводностью и малой работой выхода электронов. Благодаря высоким термоэмиссионным свойствам эти бориды применяют в качестве материалов для катодов электронных приборов.

#### *Бориды самария*

Гексаборид самария  $\text{SmB}_6$  – первое соединение, в котором было установлено явление промежуточной валентности (IV) поглощением рентгеновских лучей [165]. Это одно из наиболее изученных полупроводниковых соединений с переменной (флуктуирующей) валентностью. Степень окисления ионов самария флуктуирует с частотой  $10^{13}$  —  $10^{14}$  Гц между состояниями  $\text{Sm}^{2+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$  [166]. Средняя степень окисления ионов самария +2,6.

Гексаборид самария при низких температурах является донорным полупроводником с типичными особенностями веществ с ковалентной связью: уменьшение удельного объема при повышении температуры и

отрицательный коэффициент теплового расширения [167]. Однако своеобразные изменения валентного состояния ионов самария и характера межатомного взаимодействия обуславливают появление аномалий температурной зависимости ряда его физических характеристик (удельная электропроводность, эффект Холла и др.) в области низких температур. Несмотря на многочисленные исследования физических свойств этого представителя класса узкозонных полупроводников, в настоящее время не существует общепринятой физической концепции для описания механизма быстрых зарядовых флуктуаций, а также природы состояний в запрещенной зоне и низкотемпературных аномалий транспортных и термодинамических характеристик  $\text{SmB}_6$ .

#### *Бориды лантана*

Существует весьма большое число публикаций о гексабориде лантана, посвященных получению монокристаллов  $\text{LaB}_6$ , исследованию их состава, структуры и свойств, изучению их эмиссионных характеристик и практическому применению. Наиболее полный обзор работ по получению монокристаллов  $\text{LaB}_6$ , исследованию их свойств и возможностей применения представлен в [167]. Однако в нем практически не отражены физико-химические условия получения совершенных монокристаллов  $\text{LaB}_6$ .

Несмотря на то, что гексаборид лантана известен сравнительно давно [169], до сих пор нет еще достаточно надежных данных о фазовой диаграмме состояния системы La-B и в особенности об области гомогенности  $\text{LaB}_6$ . Фазовая диаграмма системы La-B впервые была описана в работе [170]. Имеется модифицированный вариант этой диаграммы с учетом новых данных [171]. В работах [171, 172] приведена часть фазовой диаграммы системы La-B, относящаяся к области соединения  $\text{LaB}_6$ .

К настоящему времени в системе La—B надежно установлено существование двух соединений: 1)  $\text{LaB}_4$ , плавящегося инконгруэнтно при 2073 К с образованием  $\text{LaB}_6$  и жидкости, содержащей 66,7 ат.% В [170]; 2)  $\text{LaB}_6$ , который плавится конгруэнтно при 2988 К [171, 172].

Соединение  $\text{LaB}_4$  имеет тетрагональную кристаллическую решетку (структурный тип  $\text{UB}_4$ ) с периодами  $a=7,324\pm 0,001$  А и  $c=4,181\pm 0,001$  А [274]; для него характерна очень узкая область гомогенности [170].

Авторами [175] измерена в диапазоне температур от 0,7 до 30К. теплопроводность с высокой проводимостью металлического монокристалла  $\text{LaB}_6$ . Дополнительные измерения электропроводности и магнитных полей показали, что нелинейность происходит от механизма рассеяния, что приводит к уменьшению электронной составляющей теплопроводности.

В интервале 6–300 К измерена теплопроводность кристаллических образцов  $\text{LaB}_6$  и  $\text{SmB}_6$ . Для  $\text{SmB}_6$  выделены электронная и решеточная составляющие теплопроводности, рассчитана температурная зависимость средней длины свободного пробега фононов. Полученные результаты свидетельствуют об интенсивном фононном рассеянии на дефектах кристаллической структуры, предположительно характерных для гексаборидов [176].

В работе [177] изучено влияние лазерной обработки на структуру и электрофизические характеристики резистивных толстых плёнок на основе  $\text{LaB}_6$ . Исследован фазовый состав и структура композиции. Показано, что облучение микро- и наносекундными импульсами, в отличие от миллисекундных, незначительно увеличивает электросопротивление резистивной толстой пленки и способствует образованию более однородной и мелкодисперсной ее структуры. Резистивные толстые пленки на основе  $\text{LaB}_6$  более устойчивы к длительному воздействию наносекундного лазерного излучения, чем резисторы на основе  $\text{BaB}_6$  и  $\text{BaB}_6\text{-LaB}_6$ .

Исследована морфология, фазовый состав и оптические свойства наноразмерного порошка гексаборида лантана среднего размера 40 нм, созданы композиционные материалы на их основе. При практически полном поглощении оптической области спектра композиционным материалом, содержащим наночастицы  $\text{LaB}_6$ , обнаруживается максимум пропускания в видимой области света [178].

### *Бориды церия*

Среди соединений церия с бором известны гексаборид церия с кубической решеткой и тетрагональная фаза  $CeB_4$  (изоморфная  $UB_4$  и  $ThB_4$ ). Температура плавления церия 785 °С; очевидно, что эвтектическая точка в области  $Ce - CeB_4$  близка к 785, и состав эвтектики близок к чистому церию [179].

4f-состояния  $Ce$  (типичный кондо кристалл) с энергией возбуждения,  $CeB_6$ , делятся на возбужденное состояние [Гамма] 7 и основное состояние [Гамма] 8, с энергией возбуждения при 560 К. Рентгеновский орбитальный атомный анализ показал, что 5d-[гамма] 8 орбиталей (энергетический уровень которого аналогичен В-2р-орбиталей) полностью заняты и 4f-[гамма] 7 орбитали более населены, чем 4f-[гамма] 8 орбитали. Полностью занятая 5d-[гамма] 8 делает 4f-[гамма] 8 состояние неустойчивым и энергетические уровни 4f-[гамма] 7 и 4f-[гамма] 8 инвертируются [180].

На монокристаллических образцах высокого качества в парамагнитной и магнитоупорядоченных фазах гексаборида церия в магнитном поле до 70 кЭ исследованы угловые зависимости намагниченности и холловского сопротивления методом вращения образца в магнитном поле. Показано, что при переходе из антиферромагнитной модулированной в так называемую антиферроквадрупольную фазу  $CeB_6$  направление легкого намагничивания в плоскости меняется от (100) к (110), причем в указанных магнитоупорядоченных фазах существенно различается характер зависимости амплитуды анизотропной компоненты намагниченности от магнитного поля. Выполненный анализ свидетельствует в пользу формирования состояния с волновой спиновой плотностью (ВСП-фаза) в интервале температур в гексабориде церия [181].

Среди наиболее ярких, ставших классическими, примеров веществ с сильными электронными корреляциями, характеризующихся, в тоже время, сравнительно простой кубической структурой следует отметить соединения  $CeAl_2$  и  $CeB_6$ . В этих металлах реализуется сложное магнито-упорядоченное

состояние, которое, вплоть до настоящего времени, является предметом активных дискуссий. Дополнительным фактором, позволяющим отнести гексаборид церия к числу модельных объектов среди соединений с сильными электронными корреляциями, является равенство значений концентрации магнитных Ce- центров  $n4f$  и электронов проводимости  $ne$  [182].

Для выяснения природы необычного низкотемпературного магнетизма соединений с сильными электронными корреляциями  $CeB_6$  и  $CeAl_2$  и описания их магнитных свойств представляет интерес проведение прецизионных измерений магнитных характеристик при низких и промежуточных температурах, отвечающих парамагнитной и магнито-упорядоченным фазам в этих системах [183].

Заметным пробелом при изучении термодинамических свойств гексаборидов РЗМ является фрагментарный характер исследований периода их кристаллической решетки при низких и повышенных температурах. Это затрудняет как проведение анализа динамики колебаний ионов в подрешетках металла и бора, так и выполнение возможных технологических расчетов создания приборов на основе гексаборидов.

Кристаллы  $(La,Ce)B_6$  проявляют оптимальные термоэлектрические свойства при  $\sim 0.5$  К, а кристаллы  $CeB_6$  – при температуре  $\sim 9$  К, то есть выше температуры кипения гелия.

Отметим также, что гексабориды редких земель имеют очень низкую работу выхода электрона (около 2.5 эВ), что делает их идеальными материалами для катодов. Они широко используются, например, в электронных микроскопах, в электронной литографии, в рентгеновских трубках и т.д.

#### *Термоэлектрические свойства $(La,Ce)B_6$ и $CeB_6$*

Термоэлектрическая добротность материала при данной температуре определяется формулой (10)

$$Z_T = S^2 T / \rho k \quad (10)$$

где  $T$  – температура,  $S$  – коэффициент Зеебека,  $\rho$  – удельное сопротивление,  $k$  – теплопроводность.

Чем выше  $S$  и ниже  $\rho$  и  $k$ , тем лучше материал с термоэлектрической точки зрения. Путем анализа существующих в литературе экспериментальных данных в [184-186] было показано, что термоэлектрическая добротность кристаллов  $\text{CeB}_6$  при 9 К (оптимальной температуре для этого материала) находится в пределах от  $\min Z_T \sim 0.039$  до  $\max Z_T \sim 1.19$ . Разброс  $Z_T$  обусловлен расхождением измеренных значений термоэлектрических свойств, что объясняется различным качеством исследованных кристаллов. Наиболее высокий параметр  $Z_T$  кристаллов  $(\text{La,Ce})\text{B}_6$  составляет 0.1 при 0.5 К. Основные характеристики гексаборидов для создания термоэлектрического детектора приведены в таблице 12.

Таблица 12 - Основные характеристики гексаборидов

Материал	$(\text{La,Ce})\text{B}_6$ [185]	$\text{CeB}_6$ [186]
Оптимальная температура	0.5К	9К
Термоэлектрическая добротность ( $Z_T$ )	0.1	0.039–1.19
Коэффициент Зеебека ( $S$ )	85 мкВ/К	55–265 мкВ/К
Удельное сопротивление ( $\rho$ )	4 мкОм см	53–55 мкОм см
Теплопроводность ( $k$ )	9 мВт/см К	9.4–12.7 мВт/см К

#### *Магнитное упорядочение в редкоземельных интерметаллидах*

В последние десятилетия физика магнитных явлений и некоторые области техники получили мощный импульс для своего развития благодаря тому, что было обнаружено магнитное упорядочение у редкоземельных металлов (РЗМ), а также сплавов и соединений на их основе.

Поскольку РЗМ являются основой для синтеза различных сплавов и соединений, их изучение является исходным этапом в становлении

физических представлений о магнетизме РЗ веществ (Таблица 13). РЗМ обладают необычными магнитными свойствами: гигантскими значениями магнитной анизотропии и магнитострикции, высокой магнитной индукцией и др. В сплавах и соединениях эти свойства проявляются не только при низких, но и при высоких температурах.

Другой замечательной особенностью РЗМ и их сплавов является наличие большого числа разнообразных периодических магнитных структур и магнитных фазовых переходов между различными магнитоупорядоченными состояниями [187].

В работах [188-190] были исследованы магнитные свойства гексаборидов РЗМ.

Таблица 13 - Магнитные свойства гексаборидов редкоземельных металлов

Гексаборид	Восприимчивость, эффективный момент $\mu \beta$		
	мол. 10	данные по [189]	данные по [190]
YB <sub>6</sub>	Диамагнитен	0	0
LaB <sub>6</sub>	»	0	0
CeB <sub>6</sub>	2260	2,30	2,91
PrB <sub>6</sub>	4800	3,37	—
NdB <sub>6</sub>	4810	3,43	3,82
SmB <sub>6</sub>	1810	2,06	—
GdB <sub>6</sub>	—	—	7,63
YbB <sub>6</sub>	—	—	4,58

В работе [191] приводятся результаты экспериментального изучения периода кристаллической решетки пяти образцов гексаборидов MB<sub>6</sub> (M = Ce, Pr, Nd, Gd, Tb) вместе с данными о LaB<sub>6</sub>, SmB<sub>6</sub>, EuB<sub>6</sub> и DyB<sub>6</sub>. Температурные изменения межплоскостного расстояния  $d_{411}(T)$  изученных гексаборидов представлены на рис. 9 [192].

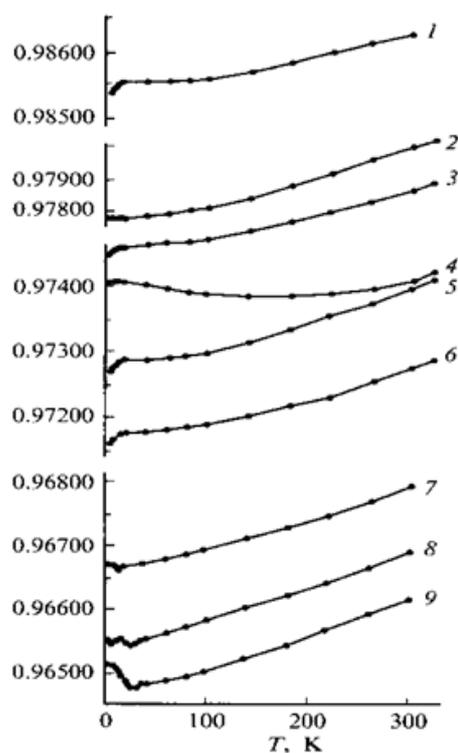


Рисунок 9 - Межплоскостное расстояние  $d_{411}$  (Т) европия (1), лантана (2), церия (3), самария (4), празеодима (5), неодима (6), гадолиния (7), тербия (8), диспрозия (9)

Величина коэффициента термического расширения гексаборидов при  $T=300\text{K}$  с ростом порядкового номера металла незначительно увеличивается (рис. 10). Природа отрицательного коэффициента термического расширения  $\text{SmB}_6$ , рассматриваемая в работе [192], требует дальнейшего анализа.

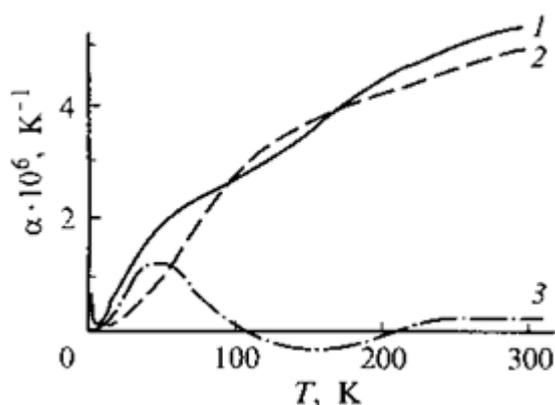


Рисунок 10 - Коэффициент термического расширения  $\alpha$  (Т) гексаборида церия (1), его регулярная (решеточная) составляющая  $a_L(T)$  (2) и избыточная величина  $\Delta\alpha(T) = \alpha(T) - a_L(T)$  (3)

### 1.2.1.2 Химические методы получения боридов РЗМ

Изгексаборидов редкоземельных элементов были исследованы и описаны гексабориды иттрия, лантана, церия, празеодима, неодима, гадолиния, иттербия и эрбия. Способы их получения аналогичны способам получения гексаборидов щелочноземельных металлов. Однако большинство боридов редкоземельных элементов получается с незначительным выходом вследствие малой растворимости их окислов в окиси бора [177].

Наиболее простым способом приготовления боридов является синтез из элементов. Однако большее применение нашел способ термического восстановления в вакууме. Получение в вакуумных печах гексаборидов редкоземельных металлов путем восстановления окислов металлов бором или боросодержащими восстановителями обеспечивает химический состав, близкий к стехиометрическому, но длительность процесса и незначительные массы загрузки (15-20 г) снижают его производительность.

В работе [187] исследована возможность получения гексаборидов РЗМ в электрической печи сопротивления с графитовым нагревателем в среде водорода и проведено сравнение их по качеству с боридами, полученными процессом в вакуумной печи сопротивления. Исходные компоненты – окислы редкоземельных металлов (содержание основных веществ, %:  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  - 99,84;  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  - 99,92;  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  - 99,9) и черный аморфный бор (В - 99,0%). Шихту рассчитывали на получение гексаборидов стехиометрического состава и приготавливали ее в вихревом аппарате.

Температура получения гексаборидов самария и европия в вакуумной печи 1650°C, гексаборида гадолиния - 1850°C, время выдержки 1 ч. Однако опыты показали, что процесс получения гексаборида самария в вакуумной печи идет с достаточно высокой скоростью уже при 1250-1300°C, и продукт содержит 69,6 % Sm и 30,0 % В (по данным химического анализа). Сильное выделение газообразных продуктов в ходе реакции существенно замедляет

дальнейший подъем температуры, значительно увеличивая длительность процесса. Поэтому полученный продукт загружался на «довосстановление» в электрическую печь сопротивления с графитовым нагревателем. Процесс проводили при 1650°C в течение 1 ч. По результатам химического анализа содержание самария и бора практически не изменилось, но появились примеси свободного (0,03%) и связанного (0,06%) углерода, по-видимому, за счет карбидообразования.

Таким образом, гексаборид самария можно получить в вакуумной печи при сравнительно невысокой температуре, но с длительным временем выдержки. Эти результаты подтверждаются и термографическими исследованиями процесса образования гексаборидов лантана и самария из окислов и бора. По данным химического и рентгеновского анализов, продукты взаимодействия при температуре выше 1300°C соответствуют составу гексаборида.

Для получения значительных количеств материала (150 - 200 г) шихту помещали в графитовые контейнеры и загружали в печь с графитовым нагревателем. Процессы получения гексаборидов самария, европия и гадолиния проводили при температурах 1800, 1800 и 1900°C соответственно, время выдержки во всех случаях составляло 1 ч. Химический состав и параметры кристаллической решетки представлены в таблице 14.

Таблица 14 - Состав образцов LnB<sub>6</sub>, полученных в печи с графитовым нагревателем

Гексаборид	Содержание, вес.%				Параметр решетки, А
	Ln	B	C <sub>общ</sub>	C <sub>своб</sub>	
SmB <sub>6</sub>	69,4±0,3	28,9±1,0	0,2±0,09	0,08±0,04	4,133
EuB <sub>6</sub>	69,7±0,4	28,7±1,0	0,38±0,13	0,04±0,02	4,177
GdB <sub>6</sub>	70,0±0,4	28,5±0,5	0,21±0,1	0,21±0,03	4,112

Таким образом, образцы  $\text{LaB}_6$ , получаемые методами горячего прессования, высокого давления, высокочастотной зонной плавки и электронно-лучевого распыления, характеризуются различными нарушениями макроструктуры (пористость, шероховатость, зернистость). При взаимодействии электромагнитного излучения с веществом дефекты приповерхностного слоя влияют на его отражательную способность и, следовательно, на параметры электропереноса.

### 1.2.1.3 Электрохимическое получение боридов РЗМ

Авторами [193] совместным электроосаждением Sm и В на молибденовом катоде в расплаве  $\text{Sm}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{LiF}$  (1173 К) получен гексаборид самария  $\text{SmB}_6$ . Соотношение концентраций компонентов [Sm:В] варьировалось в пределах от 1:6 до 1:12, плотность тока изменялась от 1,0 до 2,3 А/см<sup>2</sup>. Изучено влияние плотности тока и соотношения концентраций реагентов на морфологические особенности кристаллов. Чистые кристаллы  $\text{SmB}_6$  получены при плотности тока 1,8 А/см<sup>2</sup>.

Первая и единственная работа по электрохимическому получению боридов лантана датируется 1929 г. Андрие путем электролиза расплава, состоящего из смеси фторидов и оксидов лития, бора, магния, к которому добавлялись  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  при температурах 1073-1273 К и плотности тока 2,6 А/см<sup>2</sup> получил чистые кристаллы гексаборидов лантана и церия.

## 1.3.2 Силициды редкоземельных металлов

### 1.3.2.1 Строение силицидов РЗМ

Одним из важнейших условий развития современной техники является создание новых высокотемпературных материалов со специальными физическими и химическими свойствами — полупроводниковыми, магнитными, ядерными, огнеупорными, эмиссионными, жаропрочными. В этом отношении серьезное внимание привлекают силициды редкоземельных

металлов. Соединения редкоземельных элементов представляют также теоретический интерес в связи с тем, что, в отличие от переходных металлов с достраиваемыми d-электронными уровнями, лантан и лантаниды имеют глубоколежащие недостроенные 4f-электронные уровни, которые не могут принимать непосредственного участия в химической связи, но могут оказывать влияние на характер химической связи, образуемой при помощи внешних или неглубоколежащих электронов. В частности, связи с близостью 4f- и 5d-электронных состояний, последние могут возникать в кристаллах соединений вследствие f→d-переходов.

Вследствие этого, а также в результате одновременного существования в решетках силицидов ковалентных связей между атомами кремния и металлических связей между атомами металлов и кремния, связь в силицидах имеет сложный характер, что дает возможность в широких пределах варьировать физические и химические свойства этих соединений.

#### *Силициды самария*

Дисилицид самария известен в двух кристаллических модификациях:  $\alpha$ -SmSi<sub>2</sub> и  $\beta$ -SmSi<sub>2</sub> (соответственно ромбической типа YSi<sub>2</sub> и тетрагональной типа ThSi<sub>2</sub>) с температурой превращения 380°. Получается SmSi<sub>2</sub> восстановлением окиси самария кремнием при 1550—1600° в вакууме [297, 298]; по данным [297] оптимальная температура образования SmSi<sub>2</sub> этим методом лежит в пределах 1200-1300°.

#### *Силициды лантана*

В системе лантан – кремний установлено существование двух силицидных фаз: моносилицида LaSi и дисилицида LaSi<sub>2</sub>.

#### *Силициды церия*

Первое исследование диаграммы системы церий - кремний выполнено Фогелем [196], который обнаружил одну силицидную фазу — моносилицид CeSi— и построил предварительный вариант диаграммы.

Далее было обнаружено существование второй силицидной фазы CeSi<sub>2</sub> [197, 198], а затем Бруэр и Крикориан [199] довольно подробно исследовали

эту систему. Рентгеновское исследование полученных ими (спеканием металлического церия и порошка кремния) сплавов показало наличие фаз с условными формулами  $CeSi_{0,35}(Ce_3Si)$ ,  $CeSi_{0,5}(Ce_2Si)$  и  $CeSi_{0,75}$ . Фаза  $CeSi_{0,35}$  обнаруживается во всех сплавах, в которых еще оставалась невосстановленная  $CeO_2$ , фаза  $CeSi_{0,5}$  - в сплавах, содержащих 33-37 ат. % Si и фаза  $CeSi_{0,75}$  — в сплавах с 40-45 ат.% Si.

Кроме этих фаз, ими было подтверждено также наличие дисилицида  $CeSi_2$  с тетрагональной решеткой и периодами  $a = 4,175 \pm 0,002$ ;  $c = 13,878 \pm 0,006$  А.

Моносилицид церия  $CeSi$ , по данным [200], имеет ромбическую решетку типа FeV.  $CeSi_2$  не обнаруживает модификационных превращений [201].

Участок диаграммы системы церий — кремний, по данным работ [300, 303, 306] показан на рис.11.

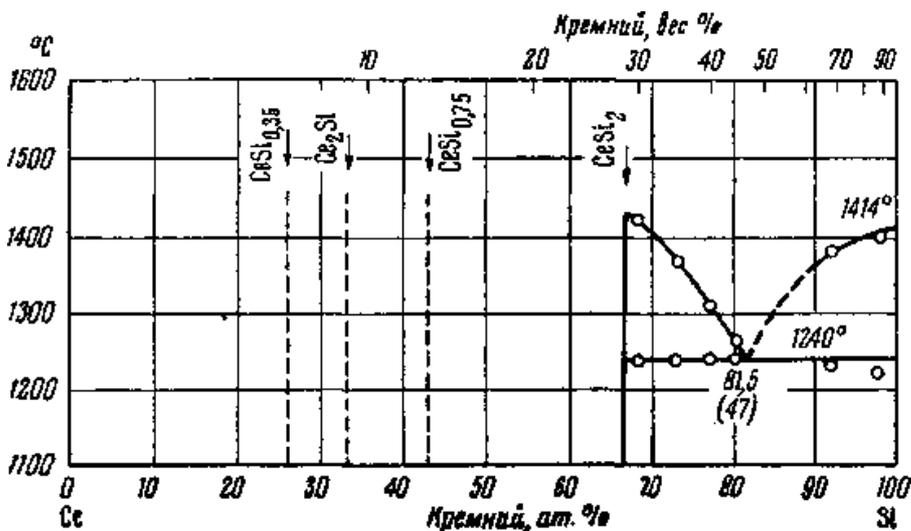


Рисунок 11 - Схема диаграммы системы церий — кремний

Дисилицид церия несколько более тверд, чем дисилицид лантана. Его электросопротивление при комнатной температуре равно  $\sim 400$  мком·см, причем, по данным предварительных исследований,  $CeSi_2$  в интервале температур от 20 до  $1000^\circ$  имеет отрицательный температурный

коэффициент сопротивления, т. е. обнаруживает полупроводниковые свойства. До температур  $\sim 1^\circ\text{K}$  является парамагнетиком [203].

#### *Силициды празеодима*

Для празеодима установлено существование одной силицидной фазы — дисилицида  $\text{PrSi}_2$ , имеющего до температуры  $-120^\circ$  ромбическую решетку типа  $\text{YSi}_2(\alpha\text{-PrSi}_2)$ , а при температуре выше  $-120^\circ$  — обычную для дисилицидов редкоземельных металлов тетрагональную решетку типа  $\text{ThSi}_2(\beta\text{-PrSi}_2)$ . Переход сопровождается весьма малыми изменениями периодов  $a$  и  $c$ .

$\text{PrSi}_2$  обладает наименьшим удельным сопротивлением в ряду  $\text{LaSi}_2\text{-CeSi}_2\text{-PrSi}_2$ , составляющим  $\sim 200$  *мком·см*, и пока является: единственным из дисилицидов, для которого обнаружен ферромагнетизм при очень низких температурах [311] — его точка Кюри равна  $10,5^\circ\text{K}$ .

#### *Силициды неодима*

Для силицида неодима в работе [195] установлена ромбическая структура, а в работе [194] — тетрагональная; хотя в литературе нет данных о модификационных превращениях  $\text{NdSi}_2$ , однако, очевидно, можно принять, что дело в этом случае идет об  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификациях, характерных для соседних дисилицидов празеодима и самария.  $\text{NdSi}_2$  получается восстановлением окиси неодима кремнием в вакууме [194, 195, 204]. Удельное сопротивление  $\text{NdSi}_2$  по данным [309] равно  $\sim 350$  *мком·см*, прочность на изгиб, по тем же данным, низка, составляя всего  $6,2$  *кг/мм<sup>2</sup>* при  $20^\circ$ . До температуры  $1^\circ\text{K}$  дисилицид неодима обнаруживает парамагнитные свойства [203].

#### *Силициды иттрия*

Для иттрия установлено существование трех силицидов:  $\text{YSi}$ ,  $\text{YsSi}_3$  и  $\text{YSi}_2$ . Последний получается восстановлением окиси иттрия при  $1400\text{-}2250^\circ$  [195] кремнием в вакууме [194, 204]. Силицид  $\text{YSi}_2$  кристаллизуется в ромбической решетке с пространственной группой характерной для низкотемпературных  $\alpha$ -модификаций дисилицидов лантанидов,  $\beta\text{-YSi}_2$  имеет

тетрагональную решетку типа  $\alpha$ -ThSi<sub>2</sub>. Переход  $\alpha \rightarrow \beta$  происходит при 450°. Физические свойства YSi<sub>2</sub> не изучены; установлен только его парамагнетизм до температуры 1°K [203].

Рентгенографическое исследование показало, что YSi имеет ромбическую решетку, близкую к структуре CгВ и идентичную структурному типу CaSi. Силицид YsSi<sub>3</sub> имеет гексагональную решетку типа Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> [205].

### 1.3.2.2 Методы получения силицидов РЗМ

В работе [206] дисилицид лантана получали электролизом расплавленной при 1100° смеси из 10 г La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 30 г SiO<sub>2</sub>, 50 г CaCO<sub>3</sub>, 78 г CaF<sub>2</sub> и 20 г CaCl<sub>2</sub> при токе в 30 А; после часового электролиза на катоде образуется грушеобразный осадок, состоящий из силикатов с включениями силицида лантана. Так как химическое и механическое разделение полученной смеси затруднительно, то рекомендуется проводить электролиз с алюминиевым водоохлаждаемым катодом по методу касания; по истечении времени электролиза температуру повышают и сбрасывают грушу в расплав, где силицид собирается в довольно чистый конгломерат. Для очистки от свободного кремния осадок обрабатывают 5%-ным раствором едкого натра.

Получение CeSi<sub>2</sub> может осуществляться непосредственным синтезом из элементов [196] при 1430°, электролизом расплавленных смесей CeO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> и CaO [207], либо смесей CeO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub> [206], но главным образом - восстановлением окиси церия кремнием в вакууме [194, 195, 204] при 1550-1600° С последующей отмывкой кремния в случае использования его избытка при восстановлении.

Дисилицид празеодима получается восстановлением окиси празеодима кремнием в вакууме [194, 195] при 1550-1600°.

Моносилицид YSi был получен [200] дуговой плавкой и имел состав, близкий к стехиометрическому.

## **Раздел 2 Программа развития ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов» на 2012-2016 гг.**

### **2.1 Концепция развития ЦКП на 2012-2016 гг.**

Создание наноматериалов конструкционного и функционального назначения невозможно без использования комплекса современных физических и физико-химических методов исследования и анализа, поэтому развитие ЦКП в ближайшие годы будет осуществляется в направлении освоения новых современных физических, физико-химических, электрохимических методов исследования анализа и диагностики наноструктур и наноматериалов: высокоразрешающая трансмиссионная электронная микроскопия, зондовая микроскопия (СТМ и АСМ, дифракционные методы (рентгенография и дифракция нейтронов), рентгенофлуоресцентная спектроскопия, масс-спектрометрия, атомно-абсорбционная спектрометрия, ИК-Фурье спектроскопия, фотоэлектронная спектроскопия, электрохимические методы). Для всестороннего исследования наноразмерных частиц, порошков, имеющих высокую активность и способных изменять ее в зависимости от кинетических и термодинамических условий необходимо развитие новых методов и методик измерений. При этом они должны не только измерять, но и детально проследивать изменения свойств наночастиц в процессе их образования, последующей консолидацией их в наноматериал функционального и конструкционного назначения (магнитотвердых, керамических, металлокерамических, электродных, углеродных материалов).

Планируется расширение участия ЦКП в выполнении проектов по приоритетным направлениям развития фундаментальной и прикладной науки. Будут разработаны новые методики исследований и испытаний материалов, прогрессивные организационные и экономические условия по коллективному использованию дорогостоящего научного оборудования, для

обеспечения повышения качества методов исследований, достоверности получаемых результатов и сокращения сроков выполнения НИР.

В целях дальнейшего развития и совершенствования режима коллективного пользования оборудованием ЦКП будет разработан новый регламент регистрации и выполнения заявок пользователей услугами ЦКП. Будет подготовлен согласованный с Дирекцией ФЦП пакет нормативных документов регламентирующих оказание измерительных услуг сторонним организациям на безвозмездной (для государственных организаций) и на возмездной основе (для негосударственных организаций).

Будут созданы условия для достижения высоких значений использования (загрузки) дорогостоящего оборудования в учебном процессе.

Научное оборудование ЦКП будет использовано в учебном процессе при подготовке специалистов по специальности 020100.65- фундаментальная и прикладная химия, по направлению-020100.62-химия (бакалавры), 210100.62-электроника и наноэлектроника (бакалавры), 010700.62 – физика, магистров по магистерским программам физическая химия, электрохимия, высокомолекулярные соединения, физика наносистем, -химия наносистем, методы нанодиагностики.

Оборудование центра будет использовано при выполнении спецпрактикумов (физика и химия межфазных явлений, структурная неорганическая химия, физико-химический анализ, физические методы исследования в химии, современные методы анализа, методы анализа особо чистых веществ, методы исследования электрохимических реакций, методы диагностики и анализа микро- и наноструктур, физико-химия наноструктурированных материалов, методы получения наночастиц и наноматериалов и др.), а также при выполнении квалификационных работ по специальности и по направлению (бакалавр, магистр) на химическом, физическом факультете и факультете микроэлектронной техники и компьютерных технологий. Использование оборудования ЦКП в учебном

процессе значительно улучшит профессиональную подготовку выпускников КБГУ в области физического и химического материаловедения. Эти специалисты крайне необходимы и будут востребованы промышленными предприятиями Кабардино-Балкарской республики.

Серьезная работа будет проведена по вовлечению в зону обслуживания ЦКП исполнителей конкурсных проектов по приоритетным направлениям ФЦП. С этой целью ко всем победителям конкурсных проектов – потенциальным пользователям услугами Центра будут направлены предложения о сотрудничестве с указанием подробной информации о приборных и кадровых возможностях ЦКП. Деятельность ЦКП, его приборные возможности в решении фундаментальных и прикладных задач, будут освещаться в СМИ СКФО на регулярной основе, что также позволит вовлечь в зону обслуживания Центра новых пользователей.

Будут разработаны новые прогрессивные формы инновационной деятельности ЦКП, научно-технического сотрудничества с промышленными организациями Южного федерального и Северокавказского федерального округов с целью решения важнейших региональных научно-технических задач.

## 2.2 Мероприятия по развитию материально-технической базы ЦКП

Задачи данного мероприятия связаны с обновлением и качественным улучшением текущего содержания приборного парка ЦКП, с учетом необходимости реализации новых задач по обеспечению научным оборудованием и измерительными услугами новых пользователей выполняющие исследования по приоритетным направлениям ФЦП на 2009-2013 годы, по программам РАН, РФФИ, международным грантам и др.

Целесообразность приобретения нового и дооснащения уже существующего оборудования ЦКП обусловлена активным участием в выполнении проектов в рамках Федеральных целевых, ведомственных и региональных НТП и зарубежных грантов, существенным увеличением числа

постоянных организаций-пользователей, а также студентов, магистрантов, аспирантов и докторантов, проходящих стажировку и обучение на базе ЦКП.

План расширения и модернизации приборного парка ЦКП на ближайшую перспективу предусматривает приобретение следующего нового оборудования:

- Электронно-зондовый микроанализатор
- Оборудование для искрового плазменного спекания нанопорошков Labox 1575
- Лазерный анализатор размера наночастиц фирма Malver
- Электрохимический комплекс Voltlab
- Масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой
- Оптический эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой (JCPRE-9000)
- Дифференциальный сканирующий калориметр.

2.3 Модернизация и ремонт имеющегося научно-аналитического оборудования

В перспективном плане модернизации приборного парка ЦКП предусмотрено его дооснащение имеющегося оборудования, существенно расширяющим его функциональные возможности, таким, как:

1. Модернизация ИК-Фурье Спектрометра (IR-Prestige-2100) приставками: приставка DRS-8000 диффузного отражения, приставка горизонтальная многократного нарушенного полного внутреннего отражения ATR-8200HA, рабочая кювета KRS-5 для качественного анализа малолетучих жидких образцов, суспензий или пленок, газовая кювета.

2. Модернизация Атомно-абсорбционного Спектрометра (AA-6800): Высокотемпературная горелка для пламени ацетилен/закись азота для определения карбидообразующих элементов, Лампа с полым катодом для определения вольфрама (кобальта, висмута, бора), Микроволновая система

пробоподготовки MultiWave3000-Oven, Микроволновая система MDS-6 для разложения проб.

3. Модернизация имеющейся эталонной базы PDWIN программного обеспечения рентгеновского дифрактометра ДРОН-6.

4. Модернизация Анализатора на углерод и серу Multi-EA 2000CS приставкой для анализа на хлор.

5. Модернизация Электрохимического комплекса Autolab PGSTAT30 источником тока (Booster).

Для монтажа нового оборудования необходимо расширить площади ЦКП, произвести ремонт и подводку коммуникаций, организовать пуско-наладку нового оборудования, его сертификацию, аттестацию новых научно-аналитических методик, обеспечить своевременное и качественное выполнение заявок пользователей на действующем и вновь приобретенном оборудовании ЦКП.

Указанное оборудование планируется использовать при выполнении работ по проектам по приоритетным направлениям ФЦП (живые системы, индустрия наносистем и материалов, рациональное природопользование, энергетика и энергосбережение), грантов РФФИ, конкурсных проектов фундаментальных исследований РАН и отделений РАН, президентских программ и международных фондов.

2.4 Анализ полученных с использованием научного оборудования результатов проведения научно-исследовательских, опытно-конструкторских и технологических работ за последние три года

Установлены основные закономерности электрохимического выделения тугоплавких металлов и неметаллов в ионных расплавах (отсутствие равновесного потенциала, заторможенность электрохимической стадии, влияние кислотно-основных свойств на кинетику электродного процесса).

Проведено исследование механизма совместного электровосстановления ионов вольфрама и молибдена в оксидных расплавах. Установлено, что совместное электровосстановление ионов вольфрама и молибдена возможно при концентрации  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  в интервале 2,5-5,0 моль/см<sup>3</sup> при плотности тока 0,05-0,2 А/см<sup>2</sup>.

Проведены исследования по установлению состава покрытий карбидов тугоплавких металлов в зависимости от концентрации молибдата лития. Установлено, что покрытия  $\text{Mo}_2\text{C}-\text{W}_2\text{C}$  образуются, если концентрация молибдата лития в расплаве составляет 1-5 моль.%, концентрация  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ –5 моль.% в графитовом тигле. Сплошные осадки двойных карбидов молибдена и вольфрама получают при 900°C. Плотность тока находится в пределах 0,06-0,075 А/см<sup>2</sup>.

Методами abinitio Хортри-Фока и теории MP2 рассчитаны структурные и энергетические характеристики хлоркомплексов  $\text{LnCl}_n^{(3-n)+}$  ( $\text{Ln} = \text{La}$  или  $\text{Lu}$ ,  $n=1-8$ ) позволяющий детально представить стационарные (катион-анионные) взаимодействия на микроскопическом молекулярном уровне. Полученные результаты свидетельствуют о преобладающей роли комплексов  $\text{LnCl}_6^3$  в локальной структуре галогенидов редкоземельных металлов.

Разработаны физико-химические основы электрохимического синтеза нанодисперсных порошков и нанокристаллических пленок конструкционного и функционального назначения на основе редких тугоплавких и редкоземельных металлов.

Установлены закономерности соосаждения металлов триады железа с вольфрамом, а также углерода, вольфрама, металлов триады железа в оксидном вольфраматном расплаве  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$ . На основе этих процессов реализован электрохимический синтез твердосплавных композиций карбида вольфрама и металлов триады железа.

Установлен механизм совместного электровосстановления ионов редкоземельных металлов (иттрия, самария, лантана, неодима, празеодима) с фторборат ионами и ионами металлов триады железа.

Разработаны основы технологии электрохимического синтеза нанодисперсных порошков карбида вольфрама для конструкционной и функциональной керамики. Реализованы процессы совместного электровыделения вольфрама, молибдена и углерода из вольфраматно-молибдатно-карбонатных расплавов. Получены наноразмерные порошки двойных карбидов вольфрамов и молибдена. Определены оптимальные концентрационные соотношения компонентов расплава для получения двойных карбидов вольфрама и молибдена. Установлено, что существенное значение имеет не только абсолютное значение концентрации молибдата и карбоната лития в расплаве, но и их соотношения, а также плотность тока, количество пропущенного электричества.

Установлено, что на поверхности алмаза при контакте с ионным расплавом протекают окислительно-восстановительные процессы, приводящие к пространственному разделению заряда и возникновению электрохимического потенциала и равновесия на границе алмаз - ионный расплав. Показано, что потенциал алмазного электрода является функцией кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств расплава. Установлены закономерности электровосстановления диоксида углерода на межфазной границе алмаз – ионный расплав.

Разработан электрохимический способ нанесения нанокристаллических пленок и покрытий карбида молибдена на кристаллы природных и синтетических алмазов и на поликристаллические алмазные спеки.

Разработан процесс анодного растворения твердосплавной матрицы алмазного инструмента в щелочно-солевом расплаве.

Методом электроразрядного спекания под давлением 800-2500 кг/см<sup>2</sup> при температуре 1873-2073 К получены образцы керамического сплава из нанодисперсных порошков карбида вольфрама без металлической связи по свойствам не уступающим плавленому карбиду вольфрама.

2.5 Перечень планируемых к закупке научных приборов и

оборудований ЦКП

ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов» на ближайшую перспективу предусматривает приобретение следующего нового оборудования:

- Оптический эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой ICPE-9000.
- Электронно-зондовый микроанализатор EPMA-1720.

2.6 Показатели финансирования текущего содержания и эксплуатации научного оборудования ЦКП за последние 3 года

За последние три года приборный парк ЦКП модернизирован и пополнен новыми приборами, приобретенными за счет финансовых средств полученных по следующим проектам:

1. Госконтракт № 16.552.11.7045 от 29.07.11г. по теме: Проведение центром коллективного пользования научным оборудованием «Рентгеновская диагностика материалов» научно-исследовательских работ в области разработки электрохимических технологий получения наноматериалов конструкционного и функционального назначения для машиностроения и энергетики, модифицирование сверхтвердых материалов и экологически чистых технологии рекуперации отработанного и бракованного алмазного инструмента.

2. Договор № 13.G37.31.0005 20.09.10г. по теме: «Развитие инновационной инфраструктуры Кабардино-Балкарского государственного университета, обеспечивающее коммерциализацию результатов научных исследований и решение задач социально-экономического прогресса Северо-Кавказского федерального округа».

Суммарная стоимость научного оборудования ЦКП составляет около 34,6 млн.руб., в т.ч. оборудование не старше 2009 г. – 23,6 млн.руб.

За последние три года обновление парка научного оборудования ЦКП РДМ составило 168,2% (23,6 млн. руб.). Проведено более 2800 измерений.

2.7 План работ в области обеспечения достоверности (единства) измерений, включая работы по сертификации научного оборудования ЦКП, его аттестации и испытаниям, поверке и ремонту; аттестации методик измерений и аккредитации лабораторий ЦКП

Ведется подготовка пакета документов для получения аттестата аккредитации ЦКП в системе «Ростехрегулирования» РФ. Области аккредитации:

1. Методы определения содержания элементов.

1.1. Спектральный анализ.

1.2. Рентгенофлуоресцентный анализ.

2. Химический анализ для определения количества и состав элементов.

3. Специальные виды (методы) испытаний.

В соответствии с указанными областями аккредитации сотрудники Центра получают квалификацию эксперта и получают право выдавать соответствующие заключения о лабораторных испытаниях веществ и материалов. Одновременно будут освоены и внедрены в практику соответствующие, аттестованные методики анализа качества указанной выше продукции.

Планируется приобретение новых взаимоконтролируемых и взаимодополняемых аттестационных методик научно-аналитических исследований, в соответствии с приобретаемым оборудованием и направлениями исследований, а так же разработка, усовершенствование и внедрение в практику имеющихся методик исследования и анализа состава, структуры и свойств веществ и материалов.

В установленные сроки будет проводится поверка средств измерений в системе Ростехрегулирования, приобретаться будет сертифицированное оборудование вместе с комплексом методик измерений.

2.8 Мероприятия по расширению и совершенствованию сферы услуг

ЦКП, предоставляемых научным организациям – исполнителям ФЦП, а также выполнение заказов другим организациям

В имеющиеся приборные и кадровые возможности ЦКП позволят эффективно сотрудничать в рамках реализации научных проектов по следующим приоритетным направлениям:

- «Живые системы» – комплексные электрохимические, электрофизические, кинетические, спектральные и структурные исследования биоактивных структур, сенсibilизаторов, а также разработка и практическое освоение новых методов и средств профилактики и диагностики некоторых заболеваний на основе методов аналитической химии в сочетании с оптической и флуоресцентной спектроскопии, микроскопии и спектрофотометрии.

- «Индустрия наносистем и материалы» – обеспечение оценки качества и оптимизации технологий получения магнитотвердых материалов, электродных, конструкционных, функциональных, композиционных наноматериалов для спиновой электроники, микроэлектроники, радиотехники, электротехники, инструментальной промышленности, химической промышленности; полупроводниковых и тонкопленочных структур для элементной базы оптоэлектроники, устройств памяти, люминесцентных и светодиодных наноматериалов и средств отображения информации, комплексные исследования электронных, электрофизических, кинетических, спектральных и микроструктурных свойств, а также разработка комбинированных методов диагностики неравновесных нестационарных плазменных сред, наноструктурированных полупроводников, композитов, полимерных материалов, твердых растворов и расплавов методами, а также рентгенофлуоресцентной спектрометрии, определение структуры веществ и наноматериалов методами рентгеноструктурного анализа, колебательной спектроскопии (ИК и КР), электронной микроскопией (растровая электронная микроскопия, сканирующая зондовая микроскопия, атомно-силовая микроскопия).

- «Рациональное природопользование» – участие в организации многоуровневого экологического мониторинга курортно-рекреационной зоны Приэльбрусье; работы по оценке влияния экологического воздействия Тырныаузского горно-обогатительного комбината на состояние природной среды Приэльбрусье, анализ подземных и минеральных вод Северокавказского региона на содержания ионов тяжелых металлов, возрождение Тырныаузского горно-металлургического комбината.

- «Энергетика и энергосбережение» – Проведение ЦКП комплексных исследований в области водородной энергетики и электрохимических технологий, создание перспективных неплатиновых электродных материалов, которые обеспечат высокую эффективность и производительность топливных элементов и электролизеров для воды с твердотельными полимерными электролитами.

В планах развития научно-методической базы участников ЦКП предполагается прохождение обучающих курсов по повышению квалификации сотрудниками ЦКП в ведущих российских и зарубежных научно-исследовательских и образовательных центрах. Наряду с основными пользователями услуг ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов» – академическими институтами, вузами и отраслевыми НИИ Кабардино-Балкарии, предполагается организовать научно-техническое сотрудничество в оказании аналитико-измерительных услуг, совместных исследований и разработок, в подготовке научных кадров с НИИ и вузами всего Северокавказского региона. В частности, с институтами естественнонаучного профиля Владикавказского и Южного научных центров РАН, вузов ЮФО и СКФО, выполняющими исследования по приоритетным направлениям ФЦП. В первую очередь аналитико-измерительными услугами будут обеспечены организации, выполняющие конкурсные проекты по приоритетным направлениям ФЦП.

При расширении и совершенствовании сферы услуг ЦКП, предоставляемых научным организациям-исполнителям ФЦП, а также

другим организациям необходимо повышать квалификацию сотрудников ЦКП и подготавливать новых специалистов в совершенстве владеющих новыми, усовершенствованными физическими и физико-химическими методами исследования и диагностики веществ и материалов

Кроме того, планируется развитие системы поддержки научно-исследовательской деятельности студентов, аспирантов и молодых ученых. Подготовка и проведение научных семинаров, конференций при участии ЦКП, участие в выставках инновационных разработок для привлечения новых организаций – потенциальных пользователей услуг ЦКП.

2.8. Прогноз на ближайшую перспективу потребностей в измерениях с использованием научно-технического потенциала ЦКП

По предварительным оценкам объем оказываемых услуг ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов» после пополнения его приборного парка, дооснащения действующего оборудования дополнительными приставками и установками, расширяющими их функциональные возможности, получения новых методик измерений и программного обеспечения и вовлечения в зону обслуживания пользователей ЮФО и СКФО увеличится в 5-6 раз. Наблюдающийся подъем промышленного производства и активная инновационная деятельность во всех субъектах ЮФО и СКФО, научная деятельность высших учебных заведений и научных организаций Южного отделения РАН дают основания предположить в перспективе востребованность научно-технического потенциала ЦКП. Планируется выполнение более 250 заявок от различных организаций и учреждений.

2.9. Мероприятия по подготовке научных и научно-педагогических кадров высшей квалификации

На обновленной приборной базе ЦКП будет продолжена подготовка специалистов, научных и научно-педагогических кадров высшей

квалификации, а также предоставление молодым ученым возможности использования современного исследовательского и аналитического оборудования ЦКП, соответствующего мировому уровню. Кроме того, будут организованы стажировки и курсы повышения квалификации по направлению работы ЦКП для научных, образовательных учреждений и промышленных предприятий Южного федерального и Северокавказского федерального округов. Планируется увеличение числа магистрантов, аспирантов и докторантов, а также количества и качество дипломных работ, выполняемых с использованием оборудования ЦКП, защищенных магистерских, кандидатских и докторских диссертаций.

### **Раздел 3 Анализ объекта и предмета исследований**

Объектом исследования проекта являются тугоплавкие соединения (бориды, силициды) редких тугоплавких и редкоземельных металлов. Предметом исследования проекта является разработка принципиально новых электрохимических способов получения тугоплавких соединений боридов и силицидов редких тугоплавких и редкоземельных металлов в виде нанодисперсных порошков.

Роль химического синтеза в формировании и улучшении свойств современных керамических, металлокерамических, композиционных материалов считается одной из главенствующих. Именно на стадии синтеза закладываются размерные, фазовые, примесные, морфологические, структурные и другие особенности, которые в существенной степени определяют физико-химические, физико-механические и эксплуатационные свойства материалов. Понятен интерес исследователей к методам синтеза, применяемые при создании нового класса веществ – нанокристаллических материалов, характерный структурный размер которых составляет менее 100 нм. Проблемы синтеза наноматериалов на основе соединений тугоплавких и редкоземельных металлов (боридов и силицидов) имеют несколько аспектов. Это, во-первых, получение и консолидация ультрадисперсных порошков и, во-вторых, получение нанокристаллических пленок. Проблема получения ультрадисперсных порошков металлоподобных тугоплавких соединений обсуждается в публикациях, посвященных керамике, порошковой металлургии, катализу и другим областям. Все методы синтеза тугоплавких соединений редких тугоплавких и редкоземельных металлов можно свести к четырем типам реакции – твердофазным, газофазным, жидкофазным, и реакциям типа газ-твердое тело. В последнее время получили распространение такие нетрадиционные методы синтеза порошков тугоплавких соединений, как золь-гель – процесс, гидротермальный синтез, пиролиз полимеров, реакции в неводных растворах и различные варианты

газофазного синтеза (плазмохимический, лазерный). К этому можно добавить механосинтез, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, синтез в ударных волнах, электрохимический синтез. Конденсационные методы (испарение и конденсация) получения кластеров и ультрадисперсных порошков известны давно, их теория изложена во многих работах. Существует, по крайней мере, два необходимых и достаточных условия конденсации ультрадисперсных порошков – большое пересыщение и присутствие в конденсированном паре молекул нейтрального газа. Достоинством конденсационных методов – возможность получения довольно чистых ультрадисперсных порошков весьма малых размеров в сравнительно узком интервале последних. Однако производительность их не велика, а энергоемкость значительна. Следует, конечно, иметь ввиду и возможные осложнения, вызванные с поддержанием заданного состава, особенно применительно к соединениям с широкой областью гомогенности (силициды, бориды тугоплавких и редкоземельных металлов).

Обычный размол используют сравнительно редко для получения ультрадисперсных порошков, поскольку существует некоторый предел размалываемости, отвечающий достижению своеобразного равновесия между разрушением частиц и их агломерацией. Даже при размоле хрупких материалов величина  $d$  обычно не ниже 50-100 нм. Кроме того, в процессе размола происходит загрязнение продукта материалом шаров и футеровки, а также кислородом.

Исследователи, работающие в области механосинтеза, полагают, что этот метод получения ультрадисперсных порошков может быть использован в достаточно широких масштабах и является одним из перспективных способов изготовления наноматериалов. Однако чистота и технологические свойства полученных таким способом порошков пока не изучены.

Детонационная обработка (синтез в ударных волнах и дробление) известна давно, но ее систематические исследования применительно к наноматериалам, поскольку нам известно немногочисленны. К методам

высокоэнергетического разрушения относится и получение ультрадисперсных порошков путем электрического взрыва проволочек, однако к хрупким тугоплавким соединениям метод пока не применялся.

Химические методы получения ультрадисперсных порошков более универсальны по сравнению с физическими. Существует принципиальная возможность плазмохимического синтеза практически всех ультрадисперсных порошков тугоплавких соединений. Синтез в низкотемпературной плазме осуществляется при высоких температурах до  $(6-8) \cdot 10^3$  К, что обеспечивает высокий уровень пересыщения, большие скорости реакции и конденсационных процессов. Главными недостатками метода являются: широкое распределение частиц по размерам, т.е. низкая селективность процесса и большое содержание примесей в синтезируемом порошке. С использованием плазмохимического синтеза получены нитриды и карбиды тугоплавких металлов IV – VI групп, бора, кремния и т.д. Близкие отношения к плазмохимическому синтезу, как и к высокоэнергетическому разрушению, имеет электроискровое диспергирование, объединяющее процесс разрядного измельчения металлов и сплавов в активных средах и синтез карбидов и оксидов. Эффективным способом стимулирования газофазного синтеза является использование лазерного излучения. Оптический источник нагрева, иницируя и поддерживая химическую реакцию, способствует однородному «саморазогреву» молекул, что обеспечивает контролируемое гомогенное зародышеобразование и исключает возможность загрязнений и влияние поверхностей. Однако, пока насколько нам известно, лазерный синтез ультрадисперсных порошков тугоплавких соединений не вышел за пределы лабораторных исследований.

Ультрадисперсные порошки металлоподобных тугоплавких соединений редких тугоплавких металлов получают боротермическим и силикотермическим методом, в сочетании с магнийтермическим восстановлением оксидов, в том числе в режиме саморапространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Если в исследованиях применялись

сравнительно низкотемпературные режимы и исходное сырье было высокодисперсным, то эти факты обеспечивали собственно получение ультрадисперсных порошков. В методе магнийтермического восстановления образующийся оксид магния играл роль стопора колесценции. Описан также интересный метод сравнительно низкотемпературного газофазного синтеза боридов титана. Испаряющийся жидкий натрий в смеси аргона как газом – носителем восстанавливает газообразные хлориды титана и бора; экзотический характер реакций обеспечивает поддержание режима горения и образование ультрадисперсных порошков.

Многие ультрадисперсные порошки тугоплавких соединений изготавливают методами термического разложения (термолиза) твердых, жидких, газообразных прекурсоров. Наряду традиционными прекурсорами, как нитраты, оксалаты, сульфаты, гидроксиды и другие соединения, в последнее время в связи с расширением работ по тугоплавким соединениям кремния, бора, титана, алюминия значительное применение нашли металлоорганические полимеры этих элементов.

Таким образом, насколько нам известно, практически все приведенные выше методы получения ультрадисперсных порошков тугоплавких соединений не вышел за пределы лабораторных исследований или получения небольших опытных партий.

Производство металлоподобных тугоплавких соединений во всем мире и в России осуществляется по традиционному методу, основанному на восстановлении и борировании, силицировании оксидов тугоплавких металлов в электрических печах.

Качество отечественной продукции значительно уступает зарубежным аналогам. Развитие отрасли тормозится отсутствием современных технологий, позволяющих получить конкурентоспособную конечную продукцию.

Особенно высокими характеристиками обладают изделия, изготовленные из наноразмерных, ультрадисперсных и субмикронных

порошков, размер зерен которых 50-850 нм. Поэтому для изготовления высококачественных изделий из них, используют только мелкодисперсные порошки. В настоящий момент альтернативы импортным нанокристаллическим, ультрадисперсным и субмикронным порошкам тугоплавких соединений в России нет. Основными причинами отсутствия производства данной продукции является то, что

Наиболее полное решение этой проблемы химического и физического материаловедения может дать метод высокотемпературного электрохимического синтеза. Этот метод для синтеза металлоподобных тугоплавких соединений был разработан В.И. Шаповалом и Х.Б. Кушховым с сотрудниками. Аналитический обзор современного состояния по данной проблеме приводится в разделе 1: Преимущество метода высокотемпературного электрохимического синтеза по сравнению с другими методами получения металлоподобных тугоплавких соединений заключается в том, что электролиз возможен при относительно низких температурах (700-900°C). При высокотемпературном электролизе вследствие того, что взаимодействие компонентов синтезируемого соединения происходит на атомарном уровне, имеется возможность получения высокодисперсных частиц. Высокотемпературный электрохимический синтез позволит упростить технологическую схему получения металлоподобных тугоплавких соединений боридов и силицидов редких тугоплавких и редкоземельных металлов и дает возможность регенерации электролита, и сделать технологию практически безотходной и экологически более чистой.

## **Заключение**

В результате проведенных теоретических и экспериментальных исследований по этапу 1 «Выбор направления исследований» были выполнены следующие виды работ:

### **Работы, выполненные за счет бюджетных средств:**

1. Составлен аналитический обзор и проведен анализ современной научно-технической, нормативной, методической литературы по проблеме получения керамических и металлокерамических материалов на основе боридов и силицидов тугоплавких и редкоземельных металлов с высокими магнитными характеристиками, износостойкостью, жаростойкостью.

2. Разработана программа развития ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов» на 2012-2016 гг.

3. Проведен анализ объекта и предмета исследований.

Объектом исследования проекта являются тугоплавкие соединения (бориды, силициды) редких тугоплавких и редкоземельных металлов конструкционного и функционального назначения. Предметом исследования проекта является разработка принципиально новых электрохимических способов получения тугоплавких соединений боридов и силицидов редких тугоплавких и редкоземельных металлов в виде нанодисперсных порошков.

4. Составлен промежуточный отчет.

### **Работы, выполненные за счет внебюджетных средств:**

5. Проведены патентные исследования в соответствии с ГОСТ Р 15.011.96.

Заявителями являются высшие учебные заведения, частные предприятия и компании, а также физические лица. По результатам патентных исследований выявлено, что проблема малоизученна и требует исследований в области получения керамических и металлокерамических материалов на основе боридов и силицидов тугоплавких и редкоземельных металлов.

## Список использованной литературы

1. Самсонов Г.В. Фазовая диаграмма системы W-B. – «Докл. АН СССР», 1957, т. 113, с.1299.
2. Kiessling R. The Crystal Structure of Molybdenum and Tungsten Borides.– «ActaChem. Scand. », 1947, v.I, p. 893.
3. Портной К.И. и др. Диаграмма состояния системы W-B- Порошковая металлургия, 1967, №5, с.75.
4. Портной К.И., Ромашов В.М. Бинарные диаграммы состояния ряда элементов с бором. – «Порошковая металлургия», 1972, №5, с. 48-56.
5. Харитонов В.И., Шамрай Ф.И. Диаграмма состояния системы молибден- вольфрам- бор. – В кн.: Диаграммы состояния металлических систем. М., «Наука», 1971, с. 109-112.
6. Rudy E., Progulsky I. A PiraniFurnact for the Precision Determination of the Melting Temperature of Refractory Metallic Substances.– «PlanseeberPulvermetallurgie », 1967, Bd 15, S.13-46.
7. Boller H, Rieger W., Nowotny H. Systematische Stapelfehler in der  $\delta$ -WB-Phase bei Bor-Unterschob. – «Monatsh», 1964, Bd 95, №6 S.1497-1501.
8. Lundstrom T. The Crystal Structure of  $Hf_3P_2$ . – «Acta chem. Scand. », 1968, v. 22, №7, p. 2191-2199.
9. Post B., Glaser F. Borides of some Transition Metals. – «J. Chem. Phys. », 1952, v. 2, p. 20-25.
10. Кузьма Ю.Б., Серебрякова Т.И., Плахина А.М. О полиморфном превращении  $W_2B_5$ . – «Журн. неорг. химии », 1967, т.2, вып. 2, с.559-560.
11. Romans P.A., Krug M.P. Composition and Cristallographic Data for the Highest boride of Tungsten. – « Actacryst. », 1966.v 20 p. 313.
12. Chretien A., Helgorsky J. Sur les borides de molybdeneet de tungsten  $MoB_4$  et  $WB_4$  composés nouveaux. – «Compt. Rend. Acad .sci. colon. » 1961, v. 252, N 5, p. 742-744.
13. Goldshmidt H.J. Wright Patterson AEB Report N ASD- TDR-62-25, p.11,

- 1963.
14. Gallasso F., Paton A. The Tungsten Borides in boron Fibre Cores. – «Trans. Metallurg. Soc. AIME», 196, v. 236, p. 1750.
  15. Gallasso F., Pinto J., Paton A. The Metal Borides in Boron Fibre Cores; Identification of  $\text{MoB}_4$ . - Ibid., 1968, v. 236, p.754.
  16. Lundstrom T. The Structure of  $\text{Ru}_2\text{B}_3$  and  $\text{WB}_2$  as determined by Single-Crystal Diffractometry and some Notes on the W-B System.– «Arkiv.Kemi», 1968, v.30, p.115.
  17. Steinitz R., Binder I., Moskovitz D. System M- B and some properties, «J – metals», 1952, v. 4, p. 54 – 56.
  18. Киффер Р. Бенезовский Ф. Твердые материалы. Перевод с нем. М., «Металлургия», 1968.
  19. Гольдшмидт Х. Сплавы внедрения. Вып. 1, М. «Мир», 1971.
  20. Gilles P., Pollock B., The system of Mo – B. v.197, N5, p.1537 - 1539.
  21. Seybolt A., Exploration of high boron alloys. –«Trans. ASM», 1960, v. 52, p. 971 – 989.
  22. Эллиот Р. П. Структуры двойных сплавов. М., «Металлургия», 1970.
  23. 132. Steinitz R. Investigation of boride phases. –«Metallurgies», 1951, v.6, p. 983 -987.
  24. Харитонов в. И. , Шамрай Ф.И. о совместной растворимости вольфрама и бора в молибдене. – «Изв. АН СССР. Отд. наук. Металлы», 1968, №6, с.227 – 231.
  25. Захаров А.М., Новиков И.И., Полькин В.С. Система Мо - В со стороны молибдена. «Изв. вузов. Цветная металлургия», 1971, №6, с. 126.
  26. Rudy E., Benesovsky F., Toth L. Dreistoff System der Va und Via-Metalle mit Bund C.-«Z/ Metallkunde», 1963, Bd 54, S. 345-353.
  27. Kiessling R. The borides of manganese. – Ibid., 1950, v. 4, p. 146 -159.
  28. Телегус В. С. Автореф. док.дис. Исследование тройных систем переходных металлов VI группы с бором или углеродом и некоторых родственных систем. Львовский госуниверситет. Львов, 1970.

29. Wittman A. Ein Beitrag zu Dreistoff Titan – Molybdan–Bor. - «Monatshefte Chem.», 1960, Bd 91, №3, 4, S.608- 615.
30. Ковальченко М.С., Серебрякова Т.И., Бодрова Л.Г. Высшие бориды вольфрама и молибдена.-Вкн.: Бор, получение, структура и свойства. Т.4. М., «Наука», 1974; те же – «Порошковая металлургия», 1974, №1, с. 1-4.
31. Кузьма Ю.Б., Серебрякова Т.И., Плахина А.М. О полиморфных превращениях  $W_2B_5$  // Журн.неорг. химии, 1967, Т.12, вып. 2., с.559-560.
32. Post B. Transition Metals Diborides. - «Acta Metallurg.», 1954, v.2, No. 1, p. 20-25.
33. Самсонов Г.В., Горячев Ю.М., Ковенська Б.А. «АН УССР. Сер А», 1972, №10, с.943-946.
34. Модылевская К.Д., Самсонов Г.В. стойкость боридов переходных металлов против действия кислот и щелочей. - «Укр. хим. Журн.», 1959, т.25, с. 55.
35. Пат. Швейцарии № 163064 (16.09.33) «Твердый сплав». (Авт. Ф. Круп.)
36. Кугай Л.Н. О химической устойчивости боридов вольфрама и молибдена. - « Порошковая металлургия», 1971, №12, с.54.
37. Rudy E., Benesovsky F., Toth L. Dreistoff System der Va und Via-Metalle mit Bund C.-«Z/ Metallkunde», 1963, Bd 54, S. 345-353.
38. Левинский Ю.В., Салибеков С.Е., Левинская М.Х. исследование взаимодействия боридов хрома, молибдена, вольфрама с углеродом. «Порошковая металлургия», 1965, №12, с. 56 – 62.
39. Stacy J. The Reactor Handbook.
40. Moers K., Agte C. Reindarstellung hochschmelzender Carbide, Nitride and boride and Beschreibung Einiger ihrer Eigenschaften. «Z. Anorg. Allgem. Chem. », 1931, Bd198, S.233.

41. Andrieux L., Weiss G. Preparation des composés du molybdène et du tungstène par électrolyse anodique. – «Bul. Soc. Chim. France», 1948, v. 15, №5-6, p. 598-601.
42. Раковский В.С., Самсонов Г.В., Ольхов И.И. Основы производства твердых сплавов. М., Metallurgizdat, 1960.
43. Самсонов Г.В. Докт. дис. Некоторые физико-химические особенности соединений переходных металлов с бором, углеродом, азотом и кремнием. М.: Моск. Ин-т цветн. Мет, и золота, 1956.
44. Карасев А.И. Автореф. канд. дис. «Разработка полупромышленных технологий получения боридов переходных металлов». Киев, ИПМАНУССР, 1973.
45. Peshev P., Bliznakov G., Leyarova L. On the Preparation of some Chromium, Molybdenum and Borides. – «J. Less. - Common. Met. », 1967, v. 13, p. 241.
46. Наплавочные сплавы на основе тугоплавких соединений. Волгоград, 1972, с. 116, 121. (Волгоградский пединститут им. А.С. Серафимовича).
47. Орешкин В.Д., Светлополянский В.И., Серебрякова Т.И. Исследование износостойкости поверхностей, наплавленных боридами. – «Порошковая металлургия», 1971, № 3, с. 78.
48. Безырконов А.И., Богомолов Н.И., Ковальченко М.С. Исследование геометрии и прочности зерен порошков тугоплавких соединений. – «Порошковая металлургия», 1969, №6, с. 65-70.
49. Туманов А.Г., Портной К.И. Тугоплавкие материалы в машиностроении. Справочник М., «Машиностроение», 1967.
50. Карев В.Н. и др. Получение и исследование боридных покрытий на молибдене. – «Изв. АН СССР. Неорганические материалы», 1967, т.3, №9, с. 1676.
51. Самсонов Г.В. Физические свойства некоторых фаз внедрения. – «Докл. АН СССР », 1953, т.93, с. 689.
52. Udy M. The Reactor Handbook. USA, v/ 3, Sect. I, AEC- 3647, March, 1955.

- 53.Эспе В. Технология электровакуумных материалов. Пер. с нем. М., «Энергия», 1965. 148 с., сил.
- 54.WeissG., L. AndrieuxBull. Soc. Chim., France, 1948, v. 15. P. 598.
- 55.Бор, егосоединенияисплавы. Киев, изд. АН УССР, 1960. Авт. Г.В, Самсонов, Л. Я, Марковский, А.Ф. Жигач, М. Г. Валяшко и др.
- 56.L. Andrieux. Chim. et ind., 25, 1053(1931).
- 57.Функе В. Ф., Юдковский С. М, Получение борида циркония. «Порошковая металлургия», 1963, №4, с.49.
- 58.Меерсон Г. А., Кипарисов С.С., Гуревич Б. Д. о получении карбида бора в графито-трубчатых печах. \_ «Тугоплавкие металлы», 1968, с. 115 -120.
- 59.ArmasB., TrombeF. Depot'senphaseVapeur, sur «frontchaudsolairedeborures», v. 272, p.286.
- 60.Жунковский Г.Л. Самсонов Г.В. Вакуумноеборирование переходных металлов IV – VI группы периодической системы элементов. «Физика и химия обработки металлов», 1968, №4, стр. 132.
- 61.Минкевич А. Н. Диффузионные боридные слои на металлах. - Киев, 1961, №8, с. 9 – 15.
- 62.Andrieux L. Boron obtaining by borate malts electrolysis // Ann.Chim. 1929.-V.12.-P.423-426.
- 63.Andrieux M. Su rune method deelectrolyseignee des composes oxygenes. Application a la preparation dun certainnombre de metaux et de borures //Comptesrendus Acad. Sci.Paris.- 1927.-V.184.-P.91-92.
- 64.Andrieux M.L., Su la preparation et les propriete des borures de tantale et de columbium // ibid. 1929.-V.189.-P.129-1278.
- 65.Andrieux L., Blum P. Preparation des borures par electrolyseignee // Comptesrendus Acad.Sci.Paris.-1949.-V.229.-P.210-213.
- 66.Andrieux L., Weiss G. Preporation des composes et du Tungstene par electrolyseignee // Bull.Soc. Chim France.- 1948.-V.15, №5-6.-P598-601.

67. Andrieux J.-L., Marion S. Preparation des borures de chrome par electrolyse ignee // Comptes rendus Acad. Sci. Paris.- 1953/- V/236. –P/805-809.
68. Aleonard S. Electrolyse des oxides de molybdene et de tungsten dans des melanges fondus a base de fluoborate de potassium // Bull. Soc. Chim. France. – 1960.- V.4. – P.653-655.
69. Marion S. Preparation des borures de nickel par electrolyse ignee // Bull. Soc. Chim. France.- 1957.- № 4.-P. 522-525.
70. Schlain D., McCawley F.X., Wyche C. Electrodeposition of titanium diboride coatings // J. Electrochem. Soc.- 1969.- V.16, № 9.- P.1227-1228.
71. Schain D., McCawley F.X., Smith G.R. Electrodeposition of titanium diboride coatings from molten salts // US Bureau of Mines, Report Invest. 8146. 1976. 22 p.
72. Пат. 50-99931 Япония C1C23D / Kamatsu N., Arai T., Sugimoto Y.
73. Пат. 49-003845 Япония C1C23D / Kamatsu N., Arai T., Sugimoto Y.
74. Пат. 2936268 США / Stern D.R., McKenna Q.H.
75. Пат. 3880729 США C1.204-39, C23b / Kellner J.D.
76. Пат. 2214633 Германия C1 C23b / Giess H.
77. Ramen J. Contribution a l'etude de la formation du tantale et des borures de tantale par electrolyse ignee // Rev. Int. Hautes Temp. Refract.- 1971.- V.8.- N 1.- P.59-63.
78. Меерсон Г.А., Смирнов М.П. Электрохимическое разложение диоксида титана в боратно-фторидных расплавах // Химия редких элементов.- 1955.- Т.2. - №3 – с.160-165.
79. Пат. 3775271 США C1204/71 / Gomes J.M., Uchida K.
80. Gomes J.M., Uchida K., Wong M. Electrolytic preparation of titanium and zirconium diborides from their oxides and mineral concentrates // Us Bureau of Mines, Report Invest 8053. 1975. 29 p.

81. Mellors G.W., Senderoff S. Electrodeposition of Coherent Coatings of Refractory metals VII Zirconium diboride // J. Electrochem.Soc.-1971.- V. 118.-P.220-225.
82. Antony K.E. Welch B.J. Electrodeposition of Zirconium Diboride from oxides Dissolved in Fused Salts // Aust.J. Chem.- 1969.- V.22.- P.1593-1597.
83. Frazer E.J., Antony K.E., Welch B.J. zirconium diboride synthesis from fluoride-oxide melt // Electrodeposition Surface Treatment – 1975.- V.3. – P.169-173.
84. Mellors G.W., Senderof S., The electrodeposition of coherent deposits of refractory metals. III. Zirconium // J.Electrochem.Soc. – 1966.- V.113.- P.60-66.
85. Ramean J.-J. Tantalum diboride synthesis from chloride-fluoride melts // Rev.Int.Hautes. Temper et Refract.- 1971.-V.8.- P.59-68.
86. Miller G. Electrolytic Production of Boron // Electrochem.Soc.-1959.- V.106, № 9.-P.815-818.
87. Малышев В.В., Романенко А.Н., Ускова Н.Н., Шаповал В.И. Изучение электровосстановления фторцинка калия на фоне хлоридных и хлоридно-фторидных расплавов. // Укр.хим. журн.- 1995.- Т.61, №11/12.-С115-120.
88. Ускова Н.Н., Сарычев С.Ю., Малышев В.В., Шаповал В.И. ВЭС диборида циркония в галогенидных расплавах // Журн.прикл. химии.- 2000.- Т.73, №9.- С.1456-1461.
89. Заруцкий И.В., Малышев В.В., Шаповал В.И. Высокотемпературный электрохимический синтез диборида титана в галогенидных расплавах // Журн.прикл. химии.- 1997.- Т.70, №9.- С.1475- 1482.
90. Шаповал В.И., Малышев В.В. Электрохимический синтез диборида титана в дисперсном состоянии из галогенидных расплавов // Порошковая металлургия.- 1999.- № 11/12. С.27-30.

91. Шаповал В.И., Заруцкий И.В., Малышев В.В. Механизм образования и разряда ЭХАЧ при электрохимическом синтезе диборида титана в хлоридно-фторидном расплаве // Электрохими.-1998.-Т.34, №10.- С.1107-1113.
92. Шаповал В.И., Заруцкий И.В., Малышев В.В., Ускова Н.Н. Современные проблемы электрохимии титана и бора, синтеза диборида титана и его интерметаллидов в ионных расплавах // Успехи химии.- 1999.- Т.68, №11.-С.015-1028.
93. Шаповал В.И., Коробка Ю.В., Зарубицкая Л.И. Электрохимический синтез интерметаллических соединений на основе титана из хлоридных расплавов. // Укр. Хим.журнал. 1993.- Т.59.- №4.- С.378-381.
94. Зарубицкая Л.И., Коробка Ю.В., Шаповал В.И. Комплексообразование в расплавленных хлоридных смесях, содержащих ионы титана и никеля. // Укр. Хим.журнал. 1995.- Т.61.- №4.- С.42-47.
95. Коробка Ю.В., Зарубицкая Л.И., Шаповал В.И. Совместное восстановление соединений титана и кобальта в хлоридных расплавах. // Укр. Хим.журнал. 1994.- Т.60.- №7.- С.521-523.
96. Frankwicz, P.S.; Perepezko, J.H., Phase stability of MoSi<sub>2</sub> in the C1 Ib and C40 structures at high temperatures, Materials Science and Engineering A, 1998, vol.A246, no. 1-2, p. 199-206
97. G.B. Cherniack, A.G. Elliot, High-temperature behavior of MoSi<sub>2</sub> and Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Journal of The American Ceramic Society, 1965, v.47, N3, p. 136-141.
98. Fu-Gao Wei; Kimura, Y.; Mishima, Y.; Microstructure and phase stability in MoSi<sub>2</sub> -TSi<sub>2</sub> (T=Cr, V, Nb, Ta, Ti) pseudo-binary systems, Materials Transactions, 2001, vol.42, no.7.
99. Villars P., Calvert L. D. —"Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases", American Society for Metals, Metals Park, Oh 44073; Sept. 1986.

100. Martin, T. L.; Mahan, J. E.; Electronic transport and microstructure in MoSi<sub>2</sub> thin films; Journal of Materials Research, Volume 1, Issue 3, May 1986.
101. Гладышевский Е.И., Кристаллохимия силицидов и германидов, М., Metallurgia, 1971, 296 стр.
102. Дубровская Л.Б., Гельд П. В. — ЖНХ, 1963, т. 8, №7, с. 1639-1644.
103. Свечников В. Н., Кочержинский Ю. А., Юпко Л. М., Диаграмма состояния системы молибден-кремний, в кн. Диаграммы состояния металлических систем, Москва, Наука, 1971.
104. Ed. Massalski V. Binary Alloy Phase Diagram — Metals Park: Am. Soc. Met., 1986, V. 1,2.
105. Лахтин Ю.М. Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov. М.: Metallurgia, 1977. 498 с.
106. Krontiras, Ch; Suni, I; d'Heurle, F. M.; LeGoues, F. K.; Joshi, R.; Electronic transport properties of thin films of WSi<sub>2</sub> and MoSi<sub>2</sub>; Journal of Physics F: Metal Physics, 1987, Volume 17, Issue 9.
107. Самсонов Г. В. — Силициды и их использование в технике. Киев, Изд-во АН УССР, 1959.
108. Wirkus C.D., Winder D.R.; High-Temperature Oxidation of Molybdenum Disilicide "J. Amer. Ceram.Soc.", 1966, v. 49, №4.
109. Yan, Jian-hui; Li, Yi-min; Zhang, Hou-an; Effect of relative density on cyclic oxidation resistance properties of MoSi<sub>2</sub> ; Journal of Central South University of Technology (English Edition), 2008, v. 15, №3.
110. Kuchino Jyunichi, Kurokawa Kazuya, Shibayama Tamaki, TAKAHASHI Heishichiro; Effect of microstructure on oxidation resistance of MoSi<sub>2</sub> fabricated by spark plasma sintering; Vacuum, 2004, vol. 73, № 3-4.
111. Гнесин Г. Г., Дубок В. А. И др. — «Спеченные материалы для электротехники и электроники». М., Metallurgia, 1981.

112. Кипарисов С. С., Либенсон Г. А. Порошковая металлургия — М.: Металлургия, 1991.
113. Смирнов А.А. Молекулярно-кинетическая теория металлов. М.: Наука, 1966.
114. Лившиц Б.Г. Металлография. М.: Металлургия, 1990.
115. Малышев В.В., Кушхов Х.Б., Гасвиани С.Т., Шаповал В.И. // Укр. хим. журн. 1993. Т. 59, № 7.
116. 219. Кушхов Х.Б., Малышев В.В., Шаповал В.И., Гасвиани С.Т. // Там же. 1991. Т. 57, № 4.
117. Кушхов Х.Б., Шаповал В.И., Гасвиани С.Т., Тараненко В.Т. // Электрохимия. 1992. Т. 8. № 2.
118. Кушхов Х.Б., Малышев В.В., Гасвиани С.Т., Шаповал В.И. // Укр. хим. журн. 1991. Т. 57.
119. Малышев В.В., Кушхов Х.Б., Шаповал В.И., Гасвиани С.Т. // Порошковая металлургия. 1993. № 1.
120. Малышев В.В., Куприна Р.В., Новоселова И.А. и др. // Журн. неорганической химии. 1996. Т. 41.
121. Справочник по электрохимии, под ред. А.М. Сухотина – Л.: Химия, 1981.
122. Frazer E.L. Welch V.T. A. galvanostatic study of the electronic reduction of silica molten cryolite – electrochim. Acta, 1977. 22. №10.
123. Прутцков Д.В., Андрийко А.А., Делимарский Ю.К., Чернов Р.В. Электровосстановление соединений кремния в расплаве  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-SiO}_2$  – Укр. хим. журнал, 1985, 51 №8.
124. Кушхов Х.Б., Шаповал В.И., Новоселова И.А., Термодинамическое обоснование электрохимического синтеза металлоподобных тугоплавких соединений.
125. Беляев А.И. Физико-химические процессы при электролизе алюминия – М. Металлург, издательство 1947.

126. Самсонов Г.В., Дворина Л.А., Рудь Б.М. Силициды, М.: Металлургия, 1979 г., 253 с.
127. Хаганиуллер П. Препаративные методы в химии твердого тела – М, Мир, 1976.
128. Doderо M. // Bull. Soc. Chim. Fr. 1950.V.17.
129. Чернов Р.В., Низов А.П., Делимарский Ю.К. // Укр.хим. журн. 1971. Т. 31.
130. Pat. 4662998 (USA). 1988.
131. Малышев В.В., Кушхов Х.Б., Гасвиани С.Г., Шаповал В.И. //Укр.хим.журн. 1993. Т. 9. № 7.
132. Кушхов Х.Б., Малышев В.В., Гасвиани С.Г. и др. // Укр. хим. журн. 1993. Т. 59№ 10.
133. Малышев В.В., Ускова Н.Н., Шаповал В.И. // Порошковая металлургия. 1997. № 5-6.
134. Хуцишвили М.Ш., Гасвиани Н.А., Дзапаридзе Ш.Т. // Тез.докл. VII Кольского сем.по электрохимии редких и цветных металлов (Апатиты, 1992). Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 1992.
135. Шаповал В.И., Малышев В.В., Новоселова И.А., Кушхов Х.Б. //Тез.докл. XVI Менделеевск. съезда по общ.иприкл. химии, М., 1994, Т.II. С.531.
136. Бучаченко А.Л. // Успехи химии. 1999. Т. 68. Т. 2.
137. Гурин В.Н. // Успехи химии. 1972. Т. 41, № 4.
138. Malyshev V.V., Novoselova I.A., Shapoval V.I. // Molten Salts Bulletin Sels Fondus.1997. №63, P. 2-8.
139. Andrieux L.// Ann. Chim. 1929. Vol. 12.
140. Andrieux L., Barletry //C.R.Acad. Sci. 1932.V.194.
141. МалышевВ.В., КушховХ.Б., ГасвианиС.Г., ШаповалВ.И. //Укр. хим. журн. 1993. Т. 59. №7.
142. КушховХ.Б., МалышевВ.В., ШаповалВ.Н., ГасвианиС.Г. //Укр. хим. журн. 1991. Т. 57. № 4.

143. DoderоM. // Bull. Soc. Chim. 1950. Vol. 17.
144. Чернов Р.В., Низов А.П., Делимарский Ю.К. // Укр.хим. журн. 1971. Т. 31.
145. Pat. 4662998 (USA). 1988.
146. МалышевВ.В., КушховХ.Б.,ГасвианиС.Т., ШаповалВ.И. // Укр. хим. журн. 1993. Т. 59, № 7.
147. Кушхов Х.Б., Малышев В.В., Гасвиани С.Г. и др. // Укр. хим. журн. 1993. Т. 59, № 10.
148. Малышев В.В., Ускова Н.Н., Шаповал В.И. // Порошковая металлургия. 1997. № 5-6.
149. Хуцишвили М.Ш., Гасвиани Н.А., Дзапаридзе Ш.Т. // Тез.докл. VII Кольского сем.по электрохимии редких и цветных металлов (Апатиты, 1992). Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 1992.
150. Малышев В.В., Кушхов Х.Б., Гасвиани С.Т., Шаповал В.И. // Укр. хим. журн. 1993. Т. 59, № 7.
151. Малышев В.В., Писаненко А.Д., Шаповал В.И. // Расплавы. 1997. № 5.
152. Кушхов Х.Б., Малышев В.В., Гасвиани С.Г. и др. // Расплавы. 1997. № 10.
153. Малышев В.В., Ускова Н.Н., Шаповал В.И. // Порошковая металлургия. 1997. № 5-6.
154. DevyatkinS.V.,MalyshevV. K, KuznetsovS.A. // J. Mater. Proc and Manufacturing Sci. 1998. Vol. 7, №11.
155. Крещановский Н.С., Сидоренко В.П. Модификаторы стали. – М.: Металлургия, 1970. –296 с.
156. Приданцев М.В., Остапенко Г.В. Влияние редкоземельных металлов на структуру и свойства сталей X18H10T, X17H13M2T, OOX17H11//Металлы. – 1974. – № 3. – С. 136- 140.
157. Потапов А.И.Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург. Журнал «Расплавы» Академиздатцентр

- «Наука»РАН . 2005г. С. 15-28.
158. Потапов А.М., Хохлов В.А., Sato Y. Вязкость расплавленных хлоридов тяжелых редкоземельных элементов // Материалы II Международной конф. “Металлургия цветных и редких металлов”. В 2-х томах (9-12 сент. 2003) - Красноярск: ИХХТ СО РАН, 2003. Т. 2. С. 176 - 178.
159. Potapov A.M., Rycerz L., Gaune-Escard M. Electrical conductivity of the melts, containing rare earth halides. I. MCl - NdCl<sub>3</sub> (Li, Na, K, Rb, Cs) // Z. Naturforsch. 2007. V. 62A. N 7/8. S. 431 - 440.
160. Potapov A., Khokhlov V., Korosteleva N. The Molar Volume of Molten Mixtures of MCl-LnCl<sub>2</sub> (M = Alkali Metals, Ln = Lanthanoides) // Z. Naturforsch. 2008. V.63a. N 3-4. S. 203 - 209.
161. Потапов А.М. Электропроводность индивидуальных расплавленных трихлоридов редкоземельных элементов. I. Экспериментальные данные // Расплавы. 2008. № 1. С. 20 - 32.
162. Белов С. Ф., Середина Г. Д., Игумнов М. С.. Исследование возможности получения сплавов олово-редкоземельный металл электролизом галогенидного расплава. // VI Кольский семинар по электрохимии редких и цветных металлов. Апатиты. 1989. с. 40.
163. Papatheodorou G. N. Structure of molten rare-earth halides. – In: Progress in Molten Salt Chemistry. V. 1. – Elsevier, 2000, - P. 65-70.
164. Papatheodorou G.N. et al. Vibrational Modes and Structure of Rare Earth Fluorides and Bromides in Binary Melts: LnX<sub>3</sub> - KX (X = F, Br; Ln = Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb) // Electrochemical Society Proceedings Volume 96.
165. Toshimasa Uemura, Yoshiaki Chiba, Satoru Kunii, Mitsuo Kasaya, Tadao Kasuya and Muneyuki Date Higher harmonic electron spin resonance of Eu<sup>2+</sup> in SmB<sub>6</sub> // J. Phys. Soc. Jap., 1986, Vol. 55, pp. 43-46.
166. Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 292 с.

167. Сирота Н.Н., Новиков В.В., Винокуров В.А., Падерно Ю.Б. Температурная зависимость теплоемкости и постоянной решетки гексаборидов лантана и самария // Физика твердого тела, 1998, Т. 40, №11, с. 2051-2053.
168. Berchmans L. John, Visuvasam A., Angappan S., Subramanian C., Suri A. K. Electrosynthesis of samarium hexaboride using tetra borate melt // Ionics, 2010, Vol. 16, pp. 833-838.
169. Korsukova M. M., Gurin V. N. In: Current Topics in Materials Science, v. 11/Ed. by Kaldis E. Amsterdam — New York — Oxford — Tokyo, 1984, p. 389.
170. Andrieux L. Ann. Chim., 1929, t. 12, p. 423.
171. Johnson K., Daane A. N. J. Phys. Chem., 1961, v. 65, p. 909.
172. Spear K. E. In: Boron and Refractory Borides/Ed. by Matkovich V. I. Berlin - Heidelberg- New York: Springer Verlag, 1977, p. 439.
173. Storms E., Mueller B.J. Phys. Chem., 1978, v. 82, p. 51.
174. McKelvy M. J., Eyring L., Storms E. K. Ibid., 1984, v. 88, p. 1785.
175. Hafner P. V. Thesis D. Sci., ETH, Zurich, 1976, Publ. 46; РЖХим., 1978, 9Б324.
176. Flachbart K., Reiffers M., Molokac S., Belling A., Bischof J., Konovalova E., Paderno Y. M. Reiffers, Physica B: Thermal conductivity of LaB<sub>6</sub>: the role of phonons. // Condensed Matter 1999
177. Попов П. А., Новиков В. В., Сидоров А. А., Максименко Е. В. Брянский. Теплопроводность LaB<sub>6</sub> и SmB<sub>6</sub> в интервале 6–300 К. // Неорганические материалы 2007
178. Паустовский А. В., Рудь Б. М., Шелудько В. Е., Тельников Е. Я., Кременицкий В. В., Смертенко П. С., Захарченко И. В., Рогозинская А. А. Лазерная обработка резистивных толстых плёнок на основе LaB<sub>6</sub> // Порошковая металлургия 2008
179. Климова О. Г., Кайдаш Е. А., Ползик Л. К., Семенча А. В., Толочко О. Структура и оптические свойства наночастиц гексаборида

- лантана и их применение для создания теплозащитных материалов. // Журнал Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета 2008.
180. Ормонт Б.Ф. «Труды конференции по химии бора и его соединений» Превращение 4f-состояний в  $CeB_6$  термическим возбуждением при 430 К Р. Makita, К. Танака, Ю. Onuki и Н. Tatewaki 2007г.
181. Coleman P., Anderson P.W., Ramakrishnan T.V., Theory of the anomalous Hall constant of mixed-valence systems. // Phys. Rev. Lett., v. 55, pp. 414-417 (1985).
182. F. Lapiere, P. Haen, A. Briggs, M. Sera, High field magnetoresistance and Hall effect of  $CeAl_2$  at low temperatures. // J. Magn. Magn. Mat., v. 63-64, pp. 76-78 (1987).
183. Случанко Н.Е., Богач А.В., Глушков В.В., Демишев С.В., Иванов В.Ю., Шицевалова Н.Ю., Филипов В.Б. 2008г. Журнал экспериментальной и теоретической физики № 5-6, с. 366-369
184. Падерно Ю.Б., Коновалова Е.С. Валентность металлов и свойства их гексаборидных фаз // 8 Международный симпозиум по бору, боридам, нитридам и родственными соединениям. Тезисы докл. Тбилиси, 1984. -с. 64-65.
185. Peysson Y., Ayache C., J. Rossat-Mignod, S. Kunii, T. Kasuya. J. Physique 47, 1, 113 (1986).
186. Segawa K., Tomita A, Iwashita K., Kasaya M., Suzuki T., Kunii T.. J. Magn. Magn. Mater. 104.107, 1233 (1992).
187. [http://metallischekiyportal.ru/articles/nayka/tygopl\\_redkozem/boridi/1](http://metallischekiyportal.ru/articles/nayka/tygopl_redkozem/boridi/1)
188. Iwashita K., Matsumura T., Segawa K., S. Kunii. Phys. B 186. 188, 636 (1993).
189. Sera M., Kobayashi S., Hiroi M., Kobayashi N., Kunii S.. Phys. Rev. B 54, 8, 5207 (1996).

190. Giorgi L., Felder E., Ott H.R., Sarrao J.L., Fisk Z.. Phys. Rev. Lett. 79, 25, 5134 (1977).
191. Период идентичности и коэффициент термического расширения гексаборидов редкоземельных элементов при температурах 5-320 К. Н.Н. Сирота, В.В. Новиков, А.В. Новиков. Журнал Физика твердого тела. 2000г. Вып. 11.
192. Новиков С.И.. Тепловое расширение твердых тел. Наука, М. (1974). 291 с.
193. Berchmans L. John, Visuvasam A., Angappan S., Subramanian C., Suri A. K. Electrosynthesis of samarium hexaboride using tetra borate melt // Ionics, 2010, Vol. 16, pp. 833-838.
194. Brauer G., Haag H., Ztschr. anorg. Chem., 267, 196 (1952).
195. Perri J., Binder J., Post B., J. Phys. Chem., 63, 616 (1959).
196. Vogel R., Ztschr. anorg. Chem., 61, 46 (1909).
197. Sterba J., C. r., 135, 172 (1902).
198. Zachariasen W., Там же, 2, 94 (1949).
199. Brewer L., Krikorian O., J. Electrochem. Soc., 103, 38 (1956).
200. F. Parthe, Acta Cryst. 12, 559 (1959).
201. Perri J., Banks E., Post B., J. Phys. Chem., 63, 2073 (1959).
202. Хансен М., Андерко К., Структуры двойных сплавов, Металлургиздат, 1962. стр. 489.
203. McDonald, сб. Физика низких температур, под ред. А.И. Шальникова, ИЛ, М. 1959
204. Binder J., J. Am. Chem. Soc., 43, 287 (1960).
205. Parthe E., Acta Cryst., 13, 878 (1960).
206. Doderо M., C. r., 199, 566 (1934); Bull. Soc. Chim. France, 17, 545 (1950).
207. Sandler E., Diss. Techn. Hochschule Miinchen, 1911