

**Габ Ангеліна Іванівна**, доцент, кандидат хімічних наук, доцент, Приватний заклад вищої освіти Міжнародний Європейський університет, м. Київ, ORCID: 0000-0003-3162-7159

**Шахнін Дмитро Борисович**, доцент, кандидат хімічних наук, доцент, Приватний заклад вищої освіти Міжнародний Європейський університет, м. Київ, ORCID: 0000-0001-9657-8621

**Малишев Віктор Володимирович**, професор, доктор хімічних наук, Приватний заклад вищої освіти Міжнародний Європейський університет, м. Київ, ORCID: 0000-0003-2756-3236

**Нестеренко Тетяна Миколаївна**, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0001-7900-8512

**Воляр Роман Миколайович**, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0003-3182-2536

## ТЕРМОДИНАМІЧНІ РОЗРАХУНКИ ВЗАЄМОДІЇ КАРБІДІВ КРЕМНІЮ ТА БОРУ З ІОННИМИ РОЗПЛАВАМИ

Для підтвердження концепції виникнення власного електрохімічного потенціалу та поверхневої провідності в карбідах силіцію та бору в результаті окисно-відновних процесів, які відбуваються на міжфазній межі напівпровідник-іонний розплав, виконано термодинамічне та корозійне вивчення поведінки дисперсних матеріалів карбідів силіцію і бору в йонних розплавах. Виконано термодинамічний аналіз можливих реакцій взаємодії карбідів силіцію та бору з оксигеновмісними сполуками елементів IV–VI груп. Розрахунки показали, що найбільш енергетично вигідним процесом буде окиснення силіцій карбїду до метасилікату чи оксиду силіцію та окиснення бор карбїду до метаборату або оксиду бору. Відновлення сполуки елемента VI групи і Карбону переважно відбуватиметься до виділення цього елемента у вільному стані або у вигляді оксиду елемента у проміжному ступені окиснення. За температур 900–1100 К карбіди силіцію та бору повинні активно взаємодіяти з усіма розглянутими сполуками. Оцінено значення корозії SiC дисперсності 400/315 та B<sub>4</sub>C дисперсності 315/250 у розплавах різного складу. Результати термодинамічного аналізу та вивчення хімічної поведінки карбідів кремнію та бору в різних розплавах показують, що при контакті з «м'якими» окисниками на межі поділу напівпровідник-розплав відбуваються редокс-процеси, виникає електрохімічна рівновага та просторовий поділ зарядів. При контакті із «сильними» окисниками спостерігається помітна корозія. Результати виконаних термодинамічних розрахунків дають змогу прогнозувати можливість керування потенціалами карбідів силіцію та бору в йонних розплавах та здійснення процесів електрохімічної металізації цих діелектриків тугоплавкими металами та їх карбідами. Зокрема, отримані результати використовуються для обґрунтування електроосадження гальванічних покриттів молібдену, вольфраму та їх карбідів з йонних розплавів.

Ключові слова: силіцій карбїд, бор карбїд, термодинамічні розрахунки, йонні розплави, корозія

*Вступ.* Карбіди силіцію та бору являють собою бінарні неорганічні сполуки силіцію та бору з карбоном. Одним з важливих застосувань цих карбідів є виробництво абразивних матеріалів та інструменту [1; 2]. Однією з переваг електроосадження тугоплавких металів та їх сполук з йонних розплавів є можливість нанесення покриттів на виробі складної конфігурації та дисперсні матеріали [3–5]. Відомо, що електроосадження металовмісних сполук на поверхню електропровідних абразивних матеріалів (зокрема, карбідів силіцію та бору) є ефективним засобом підвищення їх працездатності. Завдяки металізації значно покращуються такі експлуатаційні параметри

абразивних матеріалів, як коефіцієнт руйнівального навантаження, різальна здатність, електростатична активність, капілярність (змочуваність зв'язкою) та знижується їх питома витрата при виготовленні абразивного інструменту. Особливо помітним є цей ефект при осадженні покривів тугоплавких металів і їх карбідів [1; 2; 5].

Раніше було виявлено, що кристали алмазів при контакті з розплавами на основі вольфраматів, молібдатів, карбонатів лужних металів набувають властивостей, які уможливають нанесення на них гальванічних покривів [6]. В роботі [6] розвивається концепція виникнення власного електрохімічного потенціалу та поверхневої провідності в алмазу в результаті окисно-відновних процесів, які відбуваються на міжфазній межі діелектрик-іонний розплав. Природно було припустити, що виявлене явище не пов'язане зі структурними особливостями елемента Карбону, а носить загальний характер для багатьох діелектриків і напівпровідників. Для підтвердження цього припущення слід виконати термодинамічне, та корозійне вивчення поведінки дисперсних матеріалів карбідів силіцію і бору в йонних розплавах.

Дані про хімічну поведінку карбідів силіцію та бору в йонних розплавах дуже обмежені. Силіцій карбід окиснюється киснем за температури вище 1273 К, розкладається розплавами карбонатів, сульфатів, гідрокарбонатів лужних металів [7]. Бор карбід окиснюється киснем за температури вище 1373 К. При нагріванні  $B_4C$  з оксидами тугоплавких металів IV і VI груп вони відновлюються з утворенням відповідних боридів [7]. Враховуючи вищевикладене, перед проведенням корозійних і потенціометричних досліджень напівпровідникових матеріалів карбідів кремнію і бору в розплавах необхідно виконати термодинамічний аналіз можливих реакцій їх взаємодії з компонентами розплаву.

*Методика експерименту.* У виконаних дослідженнях використовували розрахунок вільної енергії Гіббса можливих реакцій взаємодії напівпровідників із компонентами іонного розплаву. Для знаходження  $\Delta G^\circ_T$  реакцій використовували дані щодо термодинамічних властивостей сполук [8–11].

Корозію дисперсних матеріалів карбідів силіцію та бору в розплавах різного складу оцінювали гравіметричним методом за втратою маси.

*Результати та їх обговорення.* Виконано термодинамічний аналіз можливих реакцій взаємодії силіцій карбиду з оксигеновмісними сполуками елементів IV–VI груп, які зазвичай використовують для зміни кислотно-основних властивостей розплаву, електроосадження молібдену і вольфраму, синтезу їх карбідів, боридів, силіцидів і сульфідів [12] (табл. 1).

Таблиця 1 – Реакції взаємодії силіцій карбиду SiC з оксигеновмісними сполуками елементів IV і VI груп

№ реакції	Реакція
1	$SiC + 3Na_2O = SiO_2 + CO + 6Na$
2	$SiC + 3CO_2 = SiO_2 + 4CO$
3	$SiC + 2CO_2 = SiO_2 + C + 2CO$
4	$SiC + CO_2 = SiO_2 + 2C$
5	$2SiC + 3CO_2 = 2SiO_2 + 3C + 2CO$
6	$SiC + Na_2CO_3 = Na_2SiO_3 + 2C$
7	$3SiC + 4Na_2WO_4 = 3Na_2SiO_3 + 3CO_2 + 4W + Na_2O$
8	$SiC + 4Na_2W_2O_7 = SiO_2 + CO_2 + 4WO_2 + 4Na_2WO_4$
9	$3SiC + 4Na_2W_2O_7 = 3SiO_2 + 3CO_2 + 4W + 4Na_2WO_4$
10	$3SiC + 2Na_2W_2O_7 = 2Na_2SiO_3 + SiO_2 + 3CO_2 + 4W$
11	$SiC + 4WO_3 = SiO_2 + 4WO_2 + CO_2$

Закінчення таблиці 1

№ реакції	Реакція
12	$3\text{SiC} + 4\text{WO}_3 = 3\text{SiO}_2 + 4\text{W} + 3\text{CO}_2$
13	$3\text{SiC} + 4\text{Na}_2\text{MoO}_4 = 3\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 3\text{CO}_2 + 4\text{Mo} + \text{Na}_2\text{O}$
14	$\text{SiC} + 4\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 = \text{SiO}_2 + \text{CO}_2 + 4\text{MoO}_2 + 4\text{Na}_2\text{MoO}_4$
15	$3\text{SiC} + 4\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 = 3\text{SiO}_2 + 3\text{CO}_2 + 4\text{Mo} + 4\text{Na}_2\text{MoO}_4$
16	$3\text{SiC} + 2\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 = 2\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{SiO}_2 + 3\text{CO}_2 + 4\text{Mo}$
17	$\text{SiC} + 4\text{MoO}_3 = \text{SiO}_2 + 4\text{MoO}_2 + \text{CO}_2$
18	$3\text{SiC} + 4\text{MoO}_3 = 3\text{SiO}_2 + 4\text{Mo} + 3\text{CO}_2$
19	$3\text{SiC} + 4\text{Na}_2\text{SO}_4 = 3\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 4\text{S} + 3\text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{O}$
20	$3\text{SiC} + 4\text{Na}_2\text{CrO}_4 = 3\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 3\text{CO}_2 + 4\text{Cr} + \text{Na}_2\text{O}$
21	$3\text{SiC} + 8\text{Na}_2\text{CrO}_4 = 3\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 3\text{CO}_2 + 4\text{Cr}_2\text{O}_3 + 5\text{Na}_2\text{O}$
22	$\text{SiC} + 4\text{SO}_3 = \text{SiO}_2 + 4\text{SO}_2 + \text{CO}_2$
23	$3\text{SiC} + 4\text{SO}_3 = 3\text{SiO}_2 + 4\text{S} + 3\text{CO}_2$
24	$3\text{SiC} + 4\text{CrO}_3 = 3\text{SiO}_2 + 4\text{Cr} + 3\text{CO}_2$
25	$3\text{SiC} + 8\text{CrO}_3 = 3\text{SiO}_2 + 4\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}_2$

Розрахунки показали, що найбільш енергетично вигідним процесом буде окиснення силіцій карбїду до метасилікату чи оксиду силіцію. Відновлення сполуки елемента VI групи і карбону переважно відбуватиметься до виділення цього елемента у вільному стані або у вигляді оксиду елемента у проміжному ступені окиснення. З табл. 2 випливає, що за температур 900–1100 К силіцій карбїд повинен активно взаємодіяти з усіма розглянутими сполуками, тобто. кородувати. Тому для застосування розплавлених систем з метою електроосадження та синтезу необхідний підбір порівняно «м'яких» окисників, для яких, з одного боку, корозія практично не спостерігається ( $|\Delta G|$  дуже мале), з іншого боку, повинні відбуватися редокс-процеси на межі поділу. За даними табл. 1 та 2 можна скласти ряд за зростанням окисної здатності розглянутих сполук по відношенню до силіцій карбїду:  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{CrO}_3$ .

Таблиця 2 – Температурна залежність стандартної вільної енергії Гіббса ( $\Delta G^\circ$ ) реакцій взаємодії силіцій карбїду SiC з оксигеновмісними сполуками елементів IV і VI груп

№ реакції	$\Delta G^\circ$ , кДж				
	298 К	900 К	1000 К	1100 К	1200 К
1	217,35	9,90	-23,34	-55,58	-101,96
2	-148,25	-259,65	-278,06	-296,37	-327,68
3	-268,32	-272,65	-273,50	-274,34	-281,73
4	-388,40	-285,66	-268,94	-252,30	-235,78
5	-656,72	-558,31	-542,43	-526,64	-517,51
6	-348,44	-325,32	-320,75	-316,02	-307,56
7	-32,46	-307,54	-330,87	-346,61	-365,71
8	-163,36	-206,10	-239,50	-263,50	-271,63
9	-382,22	-661,16	-731,38	-791,67	-835,65
10	-324,64	-599,17	-645,57	-683,16	-714,29
11	-256,35	-335,36	-347,53	-359,26	-370,66
12	-475,20	-790,43	-839,41	-887,43	-934,68
13	-331,90	-592,48	-616,16	-632,91	-652,92
14	-494,95	-544,90	-576,29	-616,24	-638,99
15	-716,95	-995,11	-1061,98	-1136,82	-1193,79
16	-641,73	-908,62	-953,51	-998,89	-1036,96

Закінчення таблиці 2

№ реакції	$\Delta G^\circ$ , кДж				
	298 К	900 К	1000 К	1100 К	1200 К
17	-637,11	-709,93	-721,01	-727,04	-718,95
18	-859,11	-1160,15	-1206,70	-1247,61	-1273,75
19	-674,45	-1019,25	-1099,56	-1179,06	-1192,20
20	-812,69	-1014,23	-1039,19	-1060,75	-1110,78
21	-1625,81	-1714,72	-1715,29	-1709,56	-1760,79
22	-893,57	-953,54	-1040,88	-1061,47	-1081,99
23	-2047,33	-1922,74	-2006,48	-2023,51	-2040,55
24	-1511,60				
25	-3727,43				

Оцінено значення корозії SiC дисперсності 400/315 у розплаві NaCl-KCl-CO<sub>2</sub> (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>) при 1023 К. У розплавах NaCl-KCl, NaCl-KCl-CO<sub>2</sub>, NaCl-KCl-10 мол.% Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>) корозії, зміни зовнішнього вигляду та хімічного складу поверхні не спостерігали. При додаванні до розплаву сильніших окисників Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>) > 10 мол.%, Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> навіть у кількості до 5 мол. % спостерігається або корозія SiC (у випадку Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 1.67–1.99 г·м<sup>-2</sup>·год<sup>-1</sup>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 3.43–3.93 г·м<sup>-2</sup>·год<sup>-1</sup>), або взаємодія SiC з утворенням Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (при взаємодії з Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) або металізація зерна діелектрика тугоплавким металом (при вмісті Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>) в розплаві NaCl-KCl-10 мол.% або в розплаві Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>).

Виконано термодинамічний аналіз можливих реакцій взаємодії бор карбїду з оксигеновмісними сполуками елементів IV–VI груп (табл. 3), які зазвичай використовують для зміни кислотно-основних властивостей розплаву, електроосадження та синтезу карбїдів і боридів тугоплавких металів [12].

Таблиця 3 - Реакції взаємодії бор карбїду B<sub>4</sub>C з оксигеновмісними сполуками елементів IV і VI груп

№ реакції	Реакція
1	$3B_4C + 8Cr_2O_3 = 6B_2O_3 + 16Cr + 3CO_2$
2	$3B_4C + 16CrO_3 = 6B_2O_3 + 8Cr_2O_3 + 3CO_2$
3	$3B_4C + 8Na_2CrO_4 = 12NaBO_2 + 8Cr + 3CO_2 + 2Na_2O$
4	$3B_4C + 16Na_2CrO_4 = 12NaBO_2 + 8Cr_2O_3 + 3CO_2 + 10Na_2O$
5	$B_4C + 8Na_2MoO_4 = 4NaBO_2 + 8MoO_2 + CO_2 + 6Na_2O$
6	$3B_4C + 8Na_2MoO_4 = 12NaBO_2 + 8Mo + 3CO_2 + 2Na_2O$
7	$B_4C + 4Na_2Mo_2O_7 = 4NaBO_2 + 8MoO_2 + CO_2 + 2Na_2O$
8	$B_4C + 8Na_2Mo_2O_7 = 8Na_2MoO_4 + 8MoO_2 + CO_2 + 2B_2O_3$
9	$3B_4C + 4Na_2Mo_2O_7 = 8NaBO_2 + 8Mo + 3CO_2 + 2B_2O_3$
10	$3B_4C + 8Na_2Mo_2O_7 = 8Na_2MoO_4 + 8Mo + 3CO_2 + 6B_2O_3$
11	$B_4C + 8MoO_3 = 8MoO_2 + CO_2 + 2B_2O_3$
12	$3B_4C + 8MoO_3 = 8Mo + 3CO_2 + 6B_2O_3$
13	$B_4C + 8Na_2WO_4 = 4NaBO_2 + 8WO_2 + CO_2 + 6Na_2O$
14	$3B_4C + 8Na_2WO_4 = 12NaBO_2 + 8W + 3CO_2 + 2Na_2O$
15	$B_4C + 4Na_2W_2O_7 = 4NaBO_2 + 8WO_2 + CO_2 + 2Na_2O$
16	$B_4C + 8Na_2W_2O_7 = 8Na_2WO_4 + 8WO_2 + CO_2 + 2B_2O_3$
17	$3B_4C + 4Na_2W_2O_7 = 8NaBO_2 + 8W + 3CO_2 + 2B_2O_3$
18	$3B_4C + 8Na_2W_2O_7 = 8Na_2WO_4 + 8W + 3CO_2 + 6B_2O_3$
19	$B_4C + 8WO_3 = 8WO_2 + CO_2 + 2B_2O_3$
20	$3B_4C + 8WO_3 = 8W + 3CO_2 + 6B_2O_3$

Закінчення таблиці 3

№ реакції	Реакція
21	$B_4C + 7Na_2CO_3 = 8CO + 4NaBO_2 + 5Na_2O$
22	$B_4C + 4Na_2CO_3 = 4C + CO_2 + 4NaBO_2 + 2Na_2O$
23	$B_4C + 3Na_2CO_3 = 4C + 4NaBO_2 + Na_2O$
24	$B_4C + 6CO_2 = 2B_2O_3 + C + 6CO$
25	$B_4C + 8Na_2SO_4 = 4NaBO_2 + CO_2 + 8SO_2 + 6Na_2O$
26	$3B_4C + 8Na_2SO_4 = 12NaBO_2 + CO_2 + 8S + 2Na_2O$
27	$B_4C + 8SO_3 = 2B_2O_3 + CO_2 + 8SO_2$
28	$3B_4C + 8SO_3 = 6B_2O_3 + CO_2 + 8S$

У таблиці наведено реакції у порядку збільшення термодинамічної ймовірності їхнього перебігу. Розрахунки показали, що найбільш енергетично вигідним є процес окиснення карбіду бору до метаборату або оксиду бору. Відновлення сполуки карбону та елемента VI групи переважно відбуватиметься до виділення цього елемента у вільному стані або у вигляді оксиду елемента у проміжному ступені окиснення.

Таблиця 4 – Температурна залежність стандартної вільної енергії Гіббса ( $\Delta G^\circ$ ) реакцій взаємодії бор карбіду  $B_4C$  з оксигеновмісними сполуками елементів IV і VI груп

№ реакції	$\Delta G^\circ/\text{кДж}$				
	298 К	900 К	1000 К	1100 К	1200 К
1	255,64	-58,95	-109,65	-161,88	-216,06
2	-8607,68				
3	-3242,70	-3152,73	-3155,25	-3151,06	-3204,35
4	-4868,94	-4553,70	-4507,45	-4448,67	-4504,37
5	179,51	259,30	295,67	344,31	385,05
6	-2281,12	-2309,24	-2309,18	-2295,38	-2288,62
7	-909,35	-832,28	-836,83	-843,72	-837,48
8	-1374,18	-1359,58	-1404,85	-1467,94	-1497,26
9	-2745,94	-2836,54	-2877,20	-2919,59	-2948,39
10	-2586,20	-2799,57	-2880,77	-2979,98	-3045,41
11	-1658,49	-1689,65	-1694,29	-1689,52	-1657,19
12	-2871,04	-3129,64	-3170,20	-3201,56	-3205,34
13	772,10	838,90	878,61	932,12	977,91
14	-1682,24	-1739,34	-1738,61	-1722,78	-1705,17
15	-281,47	-203,67	-208,62	-197,08	-173,70
16	-711,00	-681,97	-731,33	-762,45	-762,55
17	-2111,77	-2217,64	-2261,32	-2288,14	-2297,03
18	-1917,26	-2131,67	-2219,56	-2289,68	-2329,15
19	-896,97	-940,51	-947,32	-953,97	-960,60
20	-2103,23	-2390,21	-2435,62	-2481,21	-2527,20
21	617,13	-23,44	-133,29	-241,70	-358,92
22	-686,86	-645,42	-646,29	-646,56	-631,83
23	-1340,53	-1129,66	-1103,95	-1078,16	-1037,61
24	-800,85	-802,09	-803,82	-806,15	-809,04
25	1357,93	443,73	288,67	134,95	113,99
26	-2177,41	-2371,19	-2484,13	-2595,57	-2574,90
27	-2171,41	-2176,86	-2334,04	-2358,39	-2383,26
28	-5247,49	-4654,82	-4769,76	-4753,36	-4738,93

З таблиці 4 випливає, що за 900...1200 К бор карбід повинен активно взаємодіяти майже з усіма сполуками. Порівняння з даними, отриманими для силіцій карбиду, показує його більшу хімічну активність. Тому підбір «м'яких» окисників з  $G \rightarrow 0$  та обов'язковим перебігом редокс-процесів межі поділу фаз напівпровідник-розплав буде у цьому разі складнішим. Оцінено величини корозії  $B_4C$  дисперсності 315/250 у розплавах  $NaCl-KCl-CO_2$  ( $Na_2CO_3$ ,  $Na_2WO_4$ ,  $Na_2MoO_4$ ,  $Na_2SO_4$ ) при 1023 К. В розплавах  $NaCl-KCl$ ,  $NaCl-KCl-CO_2$  (барботаж),  $NaCl-KCl-5\%$  (мол.)  $Na_2WO_4$  ( $Na_2MoO_4$ ) зміни зовнішнього вигляду та хімічного складу поверхні зерен не спостерігали, маса зразка в контейнері лишається сталою. При введенні в розплав сильніших окисників  $Na_2CO_3$ ,  $Na_2WO_4(Na_2MoO_4) > 5\%$  (мол.),  $Na_2CrO_4$ ,  $Na_2SO_4$  навіть у кількості до 2.5% (мол.) спостерігається або корозія  $B_4C$  (у разі використання  $Na_2CO_3$  вона становила  $5.03-5.97 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$ ,  $Na_2SO_4 - 7.41-7.86 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$ ), або взаємодія  $B_4C$  з утворенням  $Cr_2O_3$  (при взаємодії з  $Na_2CrO_4$ ) або металізація зерна вольфрамом (молібденом) (при вмісті  $Na_2WO_4$  ( $Na_2MoO_4$ ) в розплаві  $> 5\%$  (мол.)).

#### Висновки.

1. Результати термодинамічного аналізу та вивчення хімічної поведінки карбідів кремнію та бору в різних розплавах показують, що при контакті з «м'якими» окисниками на межі поділу напівпровідник-розплав відбуваються редокс-процеси, виникає електрохімічна рівновага та просторовий поділ зарядів. При контакті із «сильними» окисниками спостерігається помітна корозія.

2. Результати виконаних термодинамічних розрахунків дають змогу прогнозувати можливість керування потенціалами карбідів силіцію та бору в йонних розплавах та здійснення процесів електрохімічної металізації цих діелектриків тугоплавкими металами та їх карбідами.

#### Бібліографічний перелік

1. Швець С.В. Металорізальні інструменти. Суми: СДУ, 2019. 272 с. ISBN 978-966-657-780-4.
2. Клименко В.М., Шиліна О.П., Осадчук А.Ю., Клименко В.М. Технологія конструкційних матеріалів. Вінниця: Універсум, 2008. 173 с. ISBN 978-966-641-260-0.
3. Janz G.J. Molten salts Handbook. Elsevier Science. 2013. 602 p. ISBN 978-0-323-14483-4.
4. Малишев В.В. Високотемпературна електрохімія та електроосадження металів IV-VIA груп і їх сполук в йонних розплавах. Київ: Університет «Україна», 2004. 326 с. ISBN 966-7979-52-0.
5. Malyshev V.V., Kushkhov H.B., Shapoval V.I. High-temperature electrochemical synthesis of carbides, silicides, and borides of VI-B group metals in ionic melts. *J. Appl. Electrochemistry*. 2002. Vol. 32. No. 5. P. 573–579. DOI: 10.1023/A:1016544524468
6. Shapoval V.I., Kushkhov K.B., Malyshev V.V. et al. Deposition of molybdenum carbide on the surface of diamonds by electrolysis of ionic melts. *Powder Metall. Met. Ceram.* 1986. Vol. 25. P. 567–569. DOI: 10.1007/BF00792362
7. Cheremisinoff N.P. Industrial Solvents Handbook, Revised and Expanded. Boca Raton: CRC Press, 2003. 344 p. ISBN 978042921357. DOI: 10.1201/9780203911334
8. NIST-JANAF Thermochemical Tables / Malcolm W. Chase Jr. (ed.). *Anal. Chem.* 1999. Vol. 71. Iss. 5. 218A. 1952 p. DOI: 10.1021/ac991732g
9. Lucke C.E. Handbook of Thermodynamic Tables and Diagrams. Forgotten Books. 256 p. ISBN: 978-0484660105.
10. Воловик Л.С., Ковалевська Є.І., Манк В.В. та ін. Фізична хімія. Київ: ІНКОС, 2007. 496 с.
11. Волков А.І. Довідник з фізичної хімії. Таблиці термічних констант. Київ: Академія, 2016. 362 с. ISBN 978-985-7139-47-7.
12. Onischenko V.A., Soloviev V.V., Chernenko L.A., Malyshev V.V. Acidic-basic interactions of tungstate melts based on tungsten electroplating out of them. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik (Materials Science and Engineering Technology)*. 2014. Vol. 45. No. 11. P. 1030–1038. doi: 10.1002/mawe.201400222

### References

1. Shvets S.V. Metalorizalny tools. Sumi : SDU, 2019. 272 p. ISBN 978-966-657-780-4.
2. Klimenko V.M., Shilina O.P., Osadchuk A.Yu., Klimenko V.M. Technology of construction materials. Vinnitsa : Universum, 2008. 173 p. ISBN 978-966-641-260-0.
3. Janz G.J. Molten salts Handbook. Elsevier Science. 2013. 602 p. ISBN 978-0-323-14483-4.
4. Malishev V.V. High-temperature electrochemistry and electrodeposition of metals IV-VIA groups and spoluk in ionic melts. Kiev : University "Ukraine", 2004. 326 p. ISBN 966-7979-52-0.
5. Malyshev V.V., Kushkhov H.B., Shapoval V.I. High-temperature electrochemical synthesis of carbides, silicides, and borides of VI-B group metals in ionic melts. *J. Appl. Electrochemistry*. 2002. Vol. 32. No. 5. P. 573–579. DOI: 10.1023/A:1016544524468.
6. Shapoval V.I., Kushkhov K.B., Malyshev V.V. et al. Deposition of molybdenum carbide on the surface of diamonds by electrolysis of ionic melts. *Powder Metall. Met. Ceram.* 1986. Vol. 25. P. 567–569. DOI: 10.1007/BF00792362
7. Cheremisinoff N.P. Industrial Solvents Handbook, Revised and Expanded. Boca Raton : CRC Press, 2003. 344 p. ISBN 978042921357. DOI: 10.1201/9780203911334
8. NIST-JANAF Thermochemical Tables / Malcolm W. Chase Jr. (ed.). *Anal. Chem.* 1999. Vol. 71. Iss. 5. 218A. 1952 p. DOI: 10.1021/ac991732g
9. Lucke C.E. Handbook of Thermodynamic Tables and Diagrams. Forgotten Books. 256 p. ISBN: 978-0484660105.
10. Volovik L.S., Kovalevska E.I., Mank V.V. and others. Physical chemistry. Kiev : INKOS, 2007. 496 p.
11. Volkov A.I. Doctor of Physical Chemistry. Tables of thermal constants. Kiev : Academy, 2016. 362 p. ISBN 978-985-7139-47-7.
12. Onischenko V.A., Soloviev V.V., Chernenko L.A., Malyshev V.V. Acidic-basic interactions of tungstate melts based on tungsten electroplating out of them. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik (Materials Science and Engineering Technology)*. 2014. Vol. 45. No. 11. P. 1030–1038. DOI: 10.1002/mawe.201400222

**Gab Angelina**, associate professor, candidate of chemical sciences, associate professor, International European University, Kyiv, ORCID: 0000-0003-3162-7159

**Shakhnin Dmytro**, associate professor, candidate of chemical sciences, associate professor, International European University, Kyiv, ORCID: 0000-0001-9657-8621

**Malyshev Viktor**, professor, doctor of chemical sciences, International European University, Kyiv, International European University, Kyiv, ORCID: 0000-0003-2756-3236

**Nesterenko Tetiana**, associate professor, candidate of technical sciences, Zaporizhzhia National University, ORCID: 0000-0001-7900-8512

**Volyar Roman**, associate professor, candidate of technical sciences, Zaporizhzhia National University, ORCID: 0000-0003-3182-2536

### HERMODYNAMIC CALCULATIONS OF THE INTERACTION OF SILICON AND BORON CARBIDES WITH IONIC MELTS

To confirm the concept of the occurrence of intrinsic electrochemical potential and surface conductivity in silicon and boron carbides as a result of redox processes occurring at the semiconductor-ionic melt interface, a thermodynamic and corrosion study of the behavior of dispersed silicon and boron carbides materials in ionic melts was performed. A thermodynamic analysis of possible reactions of the interaction of silicon and boron carbides with oxygen-containing compounds of groups IV–VI elements was performed. Calculations showed that the most energetically beneficial process will be the oxidation of silicon carbide to metasilicate or silicon oxide, as well as the oxidation of boron carbide to metaborate or boron oxide. The reduction of the compound of the VI group element and Carbon will preferably take place before the release of this element in the free state or in the form of an oxide of the element in an intermediate state of oxidation. At temperatures of 900–1100 K,

---

silicon and boron carbides should actively interact with all the considered compounds. The rate of corrosion of SiC of 400/315 dispersion value and of B<sub>4</sub>C of 315/250 dispersion value in melts of different composition was evaluated. The results of thermodynamic analysis and of the study of the chemical behavior of silicon and boron carbides in various melts show that, at the semiconductor-melt interface in contact with “soft” oxidants, redox processes take place, as well as electrochemical equilibrium and spatial separation of charges occur. In contact with “strong” oxidants, noticeable corrosion is observed. The results of the performed thermodynamic calculations make it possible to predict the possibility of controlling the potentials of silicon and boron carbides in ionic melts and of the implementation of processes of electrochemical metallization of these dielectrics with refractory metals and their carbides. In particular, the obtained results are used to substantiate the electrodeposition of galvanic coatings of molybdenum, tungsten and their carbides from ionic melts.

Keywords: silicon carbide, boron carbide, thermodynamic calculations, ionic melts, corrosion

Стаття надійшла до редакції 09.05.2023 р.