

УДК 546.74

*А. Н. Бушуев, О. В. Елькин,
И. В. Толстобров, Д. А. Кондратьев*

ПОЛУЧЕНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ НИКЕЛЬ-НЕОДИМ В ЭКВИМОЛЬНОМ РАСПЛАВЕ NaCl-KCl

В настоящей работе изучено электровосстановление ионов неодима на никелевом катоде в расплавленной эквимольной смеси хлоридов натрия и калия с добавлением 3 масс.% трихлорида неодима методом циклической вольтамперометрии при температуре 1073 К и скорости развертки потенциала 50 мВ/с. На вольтамперограмме обнаружены три катодных волны образования интерметаллических соединений и соответствующие им три анодных волны растворения образовавшихся сплавов. На основании измеренных потенциалов образования сплавов методом потенциостатического электролиза при потенциале -1680 мВ получено ИМС состава NdNi₂, что было подтверждено рентгенофазовым анализом. Проведен металлографический анализ шлифов полученных образцов методом сканирующей электронной микроскопии, показано, что в изученных условиях получены сплавы-покрытия, состоящие из единственной фазы состава NdNi₂. Измерена микротвердость полученного сплава-покрытия, которая составила 515 единиц.

Ключевые слова: редкоземельные металлы (РЗМ), циклическая вольтамперометрия, неодим, расплав, интерметаллическое соединение (ИМС).

Покрытия с использованием редкоземельных металлов перспективны для использования в современной технике, так как обладают высокоэффективными каталитическими, сорбционными свойствами, высокой жаростойкостью, жаропрочностью и коррозионной стойкостью. Цель данного исследования состоит в изучении восстановления ионов неодима и процесса сплавообразования на никелевом катоде в эквимольном расплаве хлоридов натрия и калия. Используются

методы циклической вольтамперометрии и потенциостатического электролиза. Анализ полученных образцов выполнялся с помощью рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии. Получены однофазные покрытия на никеле состава NdNi_2 .

В последние годы множество исследований направлено на разработку и совершенствование технологий получения сплавов редких металлов с никелем. Это обусловлено многими уникальными физическими и химическими свойствами РЗМ и их соединений, таких как высокая каталитическая и сорбционная активность, сверхпроводимость, эффективные магнитные характеристики, повышенная жаростойкость [10, 6, 8, 7, 4].

Одним из перспективных методов получения интерметаллических соединений РЗМ-никель является использование солевых расплавов в качестве реакционных сред для осуществления технологических процессов. Как известно, объемное легирование редкоземельными металлами ухудшает стойкость к усталостным разрушениям, прочность, а также значительно повышает стоимость сплавов за счет высокой цены стоимости РЗМ [5]. Поэтому более перспективным является легирование поверхности металлов и сплавов в расплавленных солевых средах. Одним из наиболее простых методов получения сплавов-покрытий является потенциостатический электролиз, который обеспечивает надежный контроль режимов нанесения легирующего компонента, высокую воспроизводимость результатов и позволяет получать ИМС с заранее заданными параметрами.

В работе методом циклической вольтамперометрии изучено электровосстановление ионов неодима на никелевом катоде в расплавленной эквимольной смеси хлоридов натрия и калия, измерены потенциалы образования ИМС никель-неодим. Методом потенциостатического электролиза получено ИМС состава NdNi_2 .

В работе использовались хлориды натрия, калия и неодима квалификации ХЧ. Кристаллогидрат хлорида гольмия обезвоживали по методике, описанной в [9]. Исследования проводили в кварцевой ячейке в атмосфере очищенного от

влаги и кислорода аргона (рисунок 1). Рабочим электродом служили предварительно отполированные никелевые пластины размером $6 \times 4 \times 1$ мм, токоподводом выступал молибденовый подвес. Вспомогательный электрод был выполнен из стеклоуглерода марки СУ-2000. Электродом сравнения служил свинцовый электрод, представляющий из себя молибденовую проволоку, запаянную в кварцевый чехол с расплавом $\text{NaCl-KCl} + 2,56 \text{ мол. \% PbCl}_2$ над расплавленным свинцом. Конструкция и температурная функция потенциала относительно хлорного электрода взята из [11]:

$$E = 1,768 - 3,9 \cdot 10^{-4} \cdot T$$

Для определения параметров электрохимического синтеза были проведены исследования восстановления ионов неодима на никелевом электроде методом циклической вольтамперометрии в расплаве $\text{NaCl-KCl} + 3 \text{ масс. \% NdCl}_3$ при температуре 1073 К. Типичная хроновольтамперограмма представлена на рисунке 2.

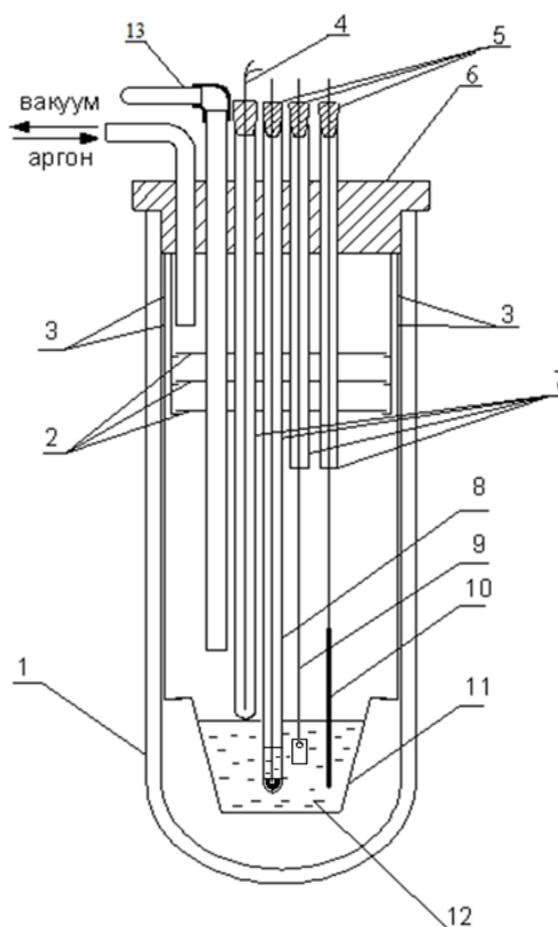


Рис. 1. Рабочая ячейка

1 – пробирка из оптического кварца; 2 – экраны молибденовые; 3 – держатели молибденовые; 4 – термопара (хромель-алюмель); 5 – токоподводы молибденовые; 6 – пробка из вакуумной резины; 7 – кварцевые трубки; 8 – электрод сравнения свинцовый; 9 – рабочий электрод (никель); 10 – вспомогательный электрод (стеклоуглерод); 11 – тигель из стеклоуглерода; 12 – расплав; 13 – устройство для загрузки соли РЗМ

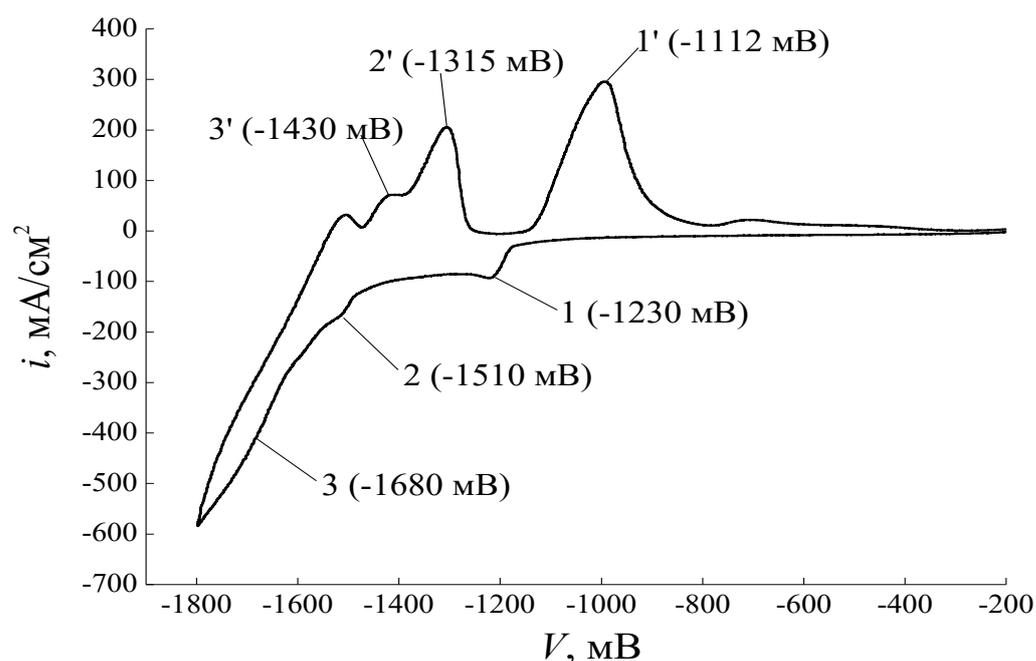


Рис. 2. Циклическая вольтамперограмма расплава NaCl-KCl-NdCl₃ на никелевом катоде при скорости развертки потенциала 50 мВ/с, T=1073 К, электрод сравнения свинцовый.

При восстановлении ионов неодима на никеле имеется три катодных волны восстановления и соответствующие им три анодных волны растворения сплавов. Как известно из работ [1-3], посвященных изучению электрохимического поведения ионов тулия, самария и эрбия на различных катодах, волны восстановления, наблюдающиеся на вольтамперограммах при различных потенциалах, соответствуют процессам образования сплавов различного состава, причем более богатым фазам соответствуют волны восстановления при более отрицательных потенциалах. Таким образом, электрохимический синтез ИМС неодима

на никеле потенциостатическим электролизом проводился при потенциале, отвечающему наиболее отрицательной катодной волне восстановления (пик 3, рисунок 2), для получения фаз, наиболее богатых по редкоземельному металлу. Электролиз проводили в течение часа.

Состав полученных покрытий определялся методом рентгенофазового анализа. Рентгенограмма образца ИМС неодима, полученного методом электролиза при потенциале -1680 мВ относительно свинцового электрода сравнения представлена на рисунке 3.

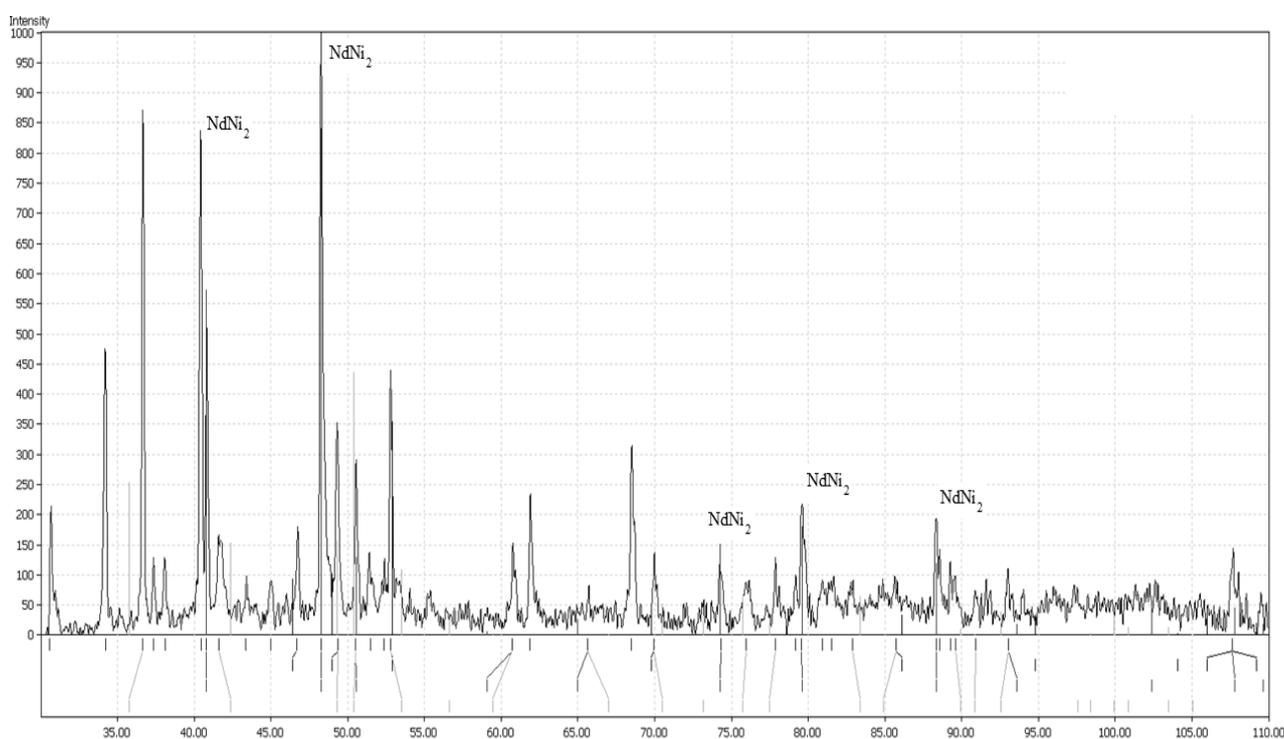


Рис. 3. Рентгенограмма покрытия Ni-Nd, полученного методом потенциостатического электролиза

Также был проведен металлографический анализ полученных образцов методом сканирующей электронной микроскопии, измерена микротвердость полученного сплава-покрытия, которая составила 515 единиц. Микрофотография шлифа, на котором указаны координаты точек химического анализа, представлена на рисунок 4. Числовые значения на точках соответствуют содержанию неодима в сплаве в мольных процентах.

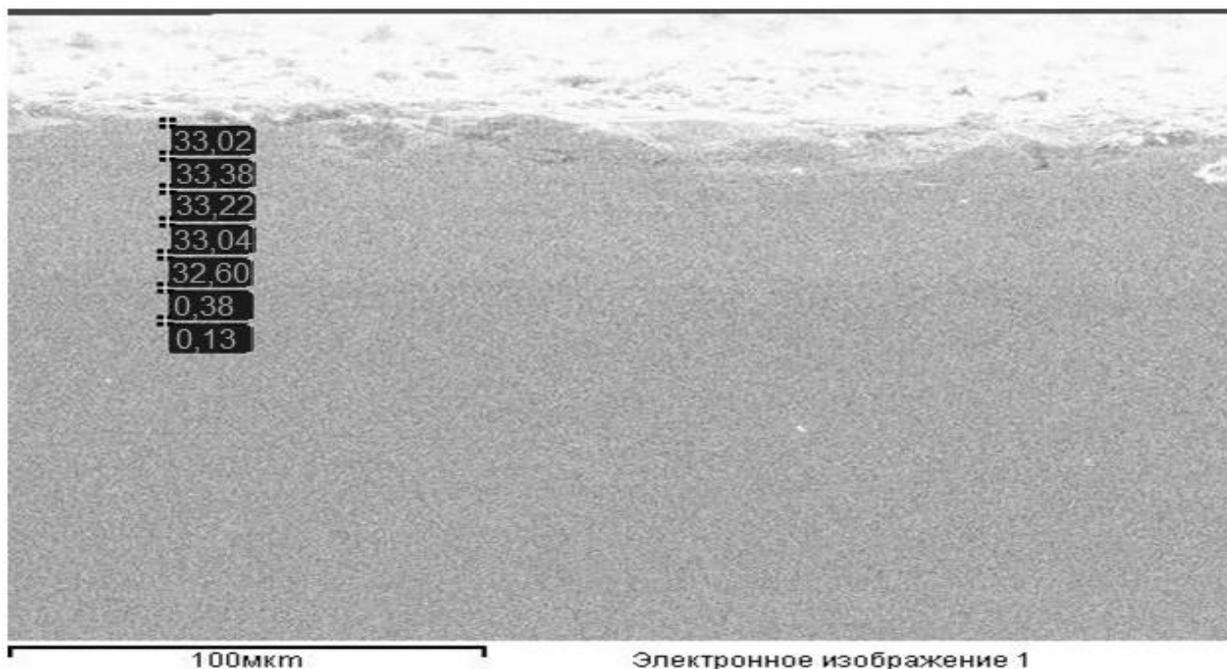


Рис. 4. Микрофотография среза покрытия Ni-Nd, полученного методом потенциостатического электролиза (содержание неодима в сплаве указано в мольных процентах)

Химический анализ показал постоянство состава сплава на разной глубине вплоть до металла-основы, из чего можно сделать вывод, что покрытие однофазное. Содержание неодима в покрытии соответствует фазе NdNi_2 , что согласуется с данными рентгенофазового анализа.

Из вышесказанного можно сделать вывод о том, что в условиях потенциостатического электролиза можно получать однофазные интерметаллические покрытия РЗМ-никель заданной толщины и состава.

Список литературы

1. Castrillejo Y., Bermejo M.R., Barrado E., Martínez A.M. Electrochemical behaviour of erbium in the eutectic LiCl-KCl at W and Al electrodes // *ElectrochimicaActa*. 2006. Vol. 51. № 10. С. 1941–1951.
2. Massot L, Chamelot P., Taxil P. Cathodic behaviour of samarium (III) in LiF-CaF₂ media on molybdenum and nickel electrodes // *ElectrochimicaActa*. 2005. № 28. С. 5510–5517.
3. Smolenski V., Novoselova A. Electrochemistry of redox potential of the couple $\text{Tm}^{3+}/\text{Tm}^{2+}$ and the formation of a Tm-Al alloy in fused NaCl-2CsCl eutectic // *Electrochim. Acta*. 2012. Vol. 63. P. 179–184.

4. Ганченкова М. Г., Бородин В. А., Бинюкова С. Ю., Гонзалез Е. А., Ясен П. В., Хуан А. Перспективные материалы на основе интерметаллических соединений железа-палладия для водородного хранения // Перспективные материалы. 2010. № 6.
5. Дощечкина И. В., Ефименко Н. Г. Оценка конструкционной прочности иттрийсодержащей литой малоуглеродистой стали // Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета: сб. науч. тр. Вып. 46. Харьков, 2009.
6. Ильин А. А., Ильин А. П., Курочкин В. Ю. Исследование физико-химических свойств железнооксидных катализаторов, промотированных лантаноидами // Химия и химическая технология. 2010. Т. 53. № 5. С. 90–93.
7. Михайлин С. В., Житковский В. Д. Изготовление постоянных магнитов из магнито-пластов // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2006. № 7. С. 39–40.
8. Плетнев С. В. Магнитное поле: свойства, применение: науч. и учеб.-метод. справочное пособие. СПб.: Гуманистика, 2004. 624 с.
9. Ревзин Г. Е. Безводные хлориды редкоземельных элементов и скандия // Методы получения химических реактивов и препаратов: сб. М.: ИРЕА, 1967. Вып. 16. С. 124–129.
10. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология / под ред. С. С. Коровина. Кн. 1. М.: МИСИС, 1996. 376 с.
11. Смирнов М. В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973. 246 с.

БУШУЕВ Андрей Николаевич – старший преподаватель кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических производств, Вятский государственный университет. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: an_bushuev@vyatsu.ru

ЕЛЬКИН Олег Валентинович – кандидат химических наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических производств, Вятский государственный университет. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: ov_elkin@vyatsu.ru

ТОЛСТОБРОВ Иван Владимирович – ассистент технологии неорганических веществ и электрохимических производств, Вятский государственный университет. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: usr08669@vyatsu.ru

КОНДРАТЬЕВ Денис Андреевич – кандидат химических наук, доцент технологии неорганических веществ и электрохимических производств, Вятский государственный университет. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: usr06935@vyatsu.ru