

СИНТЕЗ СПЛАВА-ПОКРЫТИЯ НИКЕЛЬ-ПРАЗЕОДИМ В РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭКВИМОЛЬНОЙ СМЕСИ NaCl-KCl-PrCl_3

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

Вятский государственный университет, Киров, Россия

*e-mail: an_bushuev@vyatsu.ru

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 РЗМ [1]. Поэтому более перспективным является легирование поверхности металлов и сплавов в расплавленных солевых средах. На сегодняшний день имеется ряд работ, в которых изучались процессы поверхностного сплавообразования при катодном восстановлении на никеле таких металлов, как самарий, иттербий, тулий, эрбий, иттрий [2-6]. Получение интерметаллических соединений состава Ni-Pr рассмотрено лишь в работе [7], при этом эти сплавы представляют большой интерес в качестве магнитных материалов [8]. 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 заданного состава и толщины [2-4].

В работе изучено восстановление ионов празеодима на никелевом катоде в расплавленной эквимольной смеси хлоридов натрия и калия с добавлением трихлорида празеодима методом циклической вольтамперометрии, измерены потенциалы образования сплава никель-празеодим. Методом потенциостатического электролиза получено покрытие состава Ni_2Pr .

В работе использовались хлориды натрия, калия и празеодима квалификации ХЧ. Кристаллогидрат хлорида празеодима обезвоживали по методике, описанной в [9]. Исследования проводили в ячейке из оптического кварца в атмосфере очищенного от влаги и кислорода аргона. Рабочим электродом служили предварительно отполированные никелевые пластины, токоподводом являлся молибденовый подвес. Вспомогательный электрод был выполнен из стеклоглерида 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. Температурная функция потенциала относительно хлорного электрода [0]:

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

Для определения параметров электрохимического синтеза были проведены исследования восстановления ионов празеодима на никелевом электроде

методом циклической вольтамперометрии в расплаве $\text{NaCl-KCl}+3\text{масс.}\% \text{PrCl}_3$ при температуре 1073 К и скорости развертки потенциала 50 мВ/с. Хроновольтамперограмма представлена на рисунке 1.

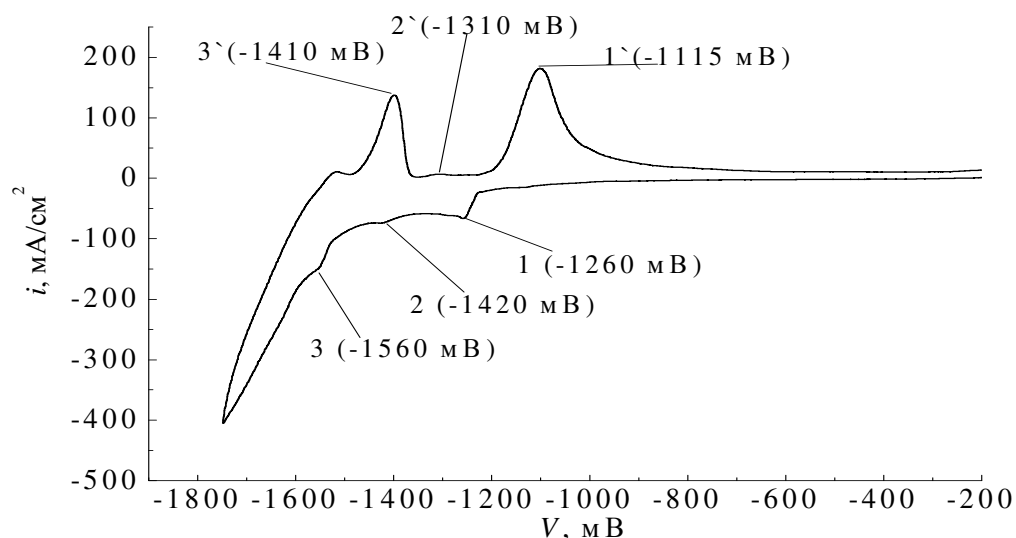


Рисунок 1. Циклическая вольтамперограмма расплава NaCl-KCl-PrCl_3 на никелевом катоде при скорости развертки потенциала 50 мВ/с, $T=1073$ К, электрод сравнения свинцовый.

При восстановлении ионов празеодима на никелевом катоде обнаружено три катодных волны восстановления и соответствующие им три анодных волны растворения катодных продуктов. В работах [4, 5, 6], посвященных изучению электрохимического поведения ионов самария, тулия и эрбия на различных катодах, объясняется, что волны восстановления, наблюдающиеся на вольтамперограммах при различных потенциалах, соответствуют процессам образования сплавов различного состава, при этом более богатым фазам соответствуют волны восстановления при более отрицательных потенциалах. Таким образом, электрохимический синтез сплава празеодима на никеле потенциостатическим электролизом проводился при потенциале, отвечающему наиболее отрицательному катодному пику, с целью получения фаз, более богатых по редкоземельному металлу. Электролиз проводили в течение часа.

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

Был проведен металлографический анализ полученных образцов методом сканирующей электронной микроскопии, измерена микротвердость полученного сплава-покрытия, которая составила 515 единиц, что в 4 раза выше, чем у чистого инкеля. Микрофотография среза покрытия, на котором указаны координаты точек химического анализа, представлена на рисунке 4.

Числовые значения соответствуют содержанию празеодима в покрытии в мольных процентах.

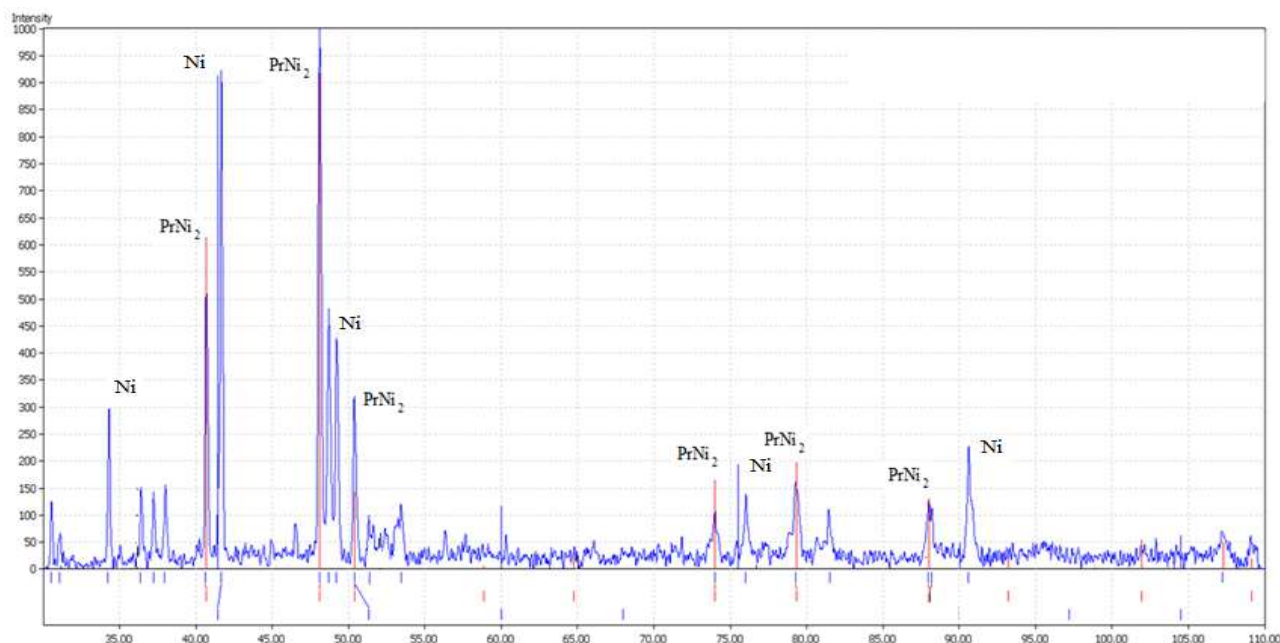


Рисунок 2. Рентгенограмма покрытия Ni-Pr, полученного методом потенциостатического электролиза.

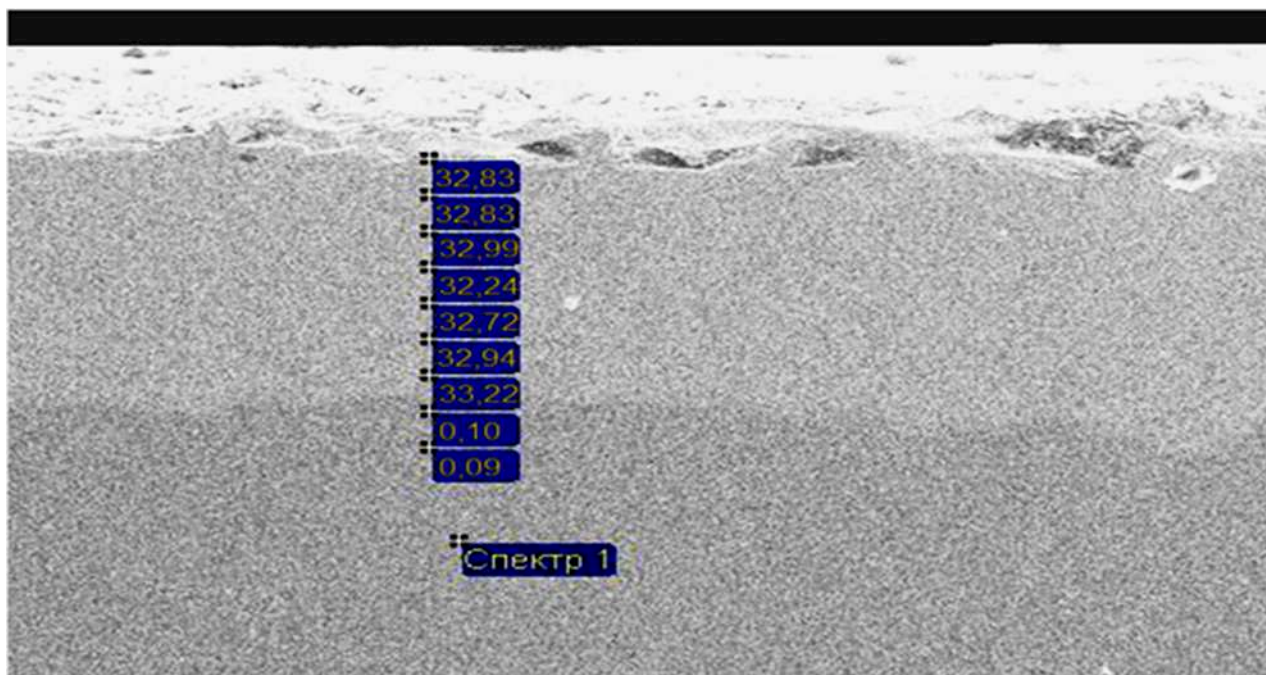


Рисунок 3. Микрофотография среза покрытия Ni-Pr, полученного методом потенциостатического электролиза (содержание празеодима в сплаве указано в мольных процентах).

Химический анализ показал постоянство состава сплава на разной глубине вплоть до металла-основы, из чего следует, что покрытие однофазное.

Содержание празеодима в сплаве соответствует фазе PrNi_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. Коровин С. С., Зимина Г. В., Резник А. М. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. Кн.1. М.: МИСИС, 1996. – 376 с.
2. Guankun L., Yexiang T., Quichan H., Hong H. // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 1998. Vol. 8. P. 516-519.
3. Sato Y., Hara M. // Materials transaction, JIM. 1996. Vol. 37. No 9. P. 1525-1528.
4. Castrillejo Y., Bermejo M.R., Barrado E., Martínez A.M. // Electrochimica Acta. 2006. Vol.51. № 10. С. 1941-1951.
5. Massot L, Chamelot P., Taxil P. // Electrochimica Acta. 2005. Vol. 50. № 28. С. 5510-5517.
6. Smolenski V., Novoselova A. // Electrochimica Acta. 2012. Vol. 63. P. 179-184.
7. LI Mei, LI Wei, Han Wei, Zhang Milin, Yan Yongde. // Kao teng hsueh hsiao hua heush hsueh pao. 2014. Vol. 35. No 12. P. 2662-2667.
8. Кудреватых Н. В., Волегов А.С. Магнетизм редкоземельных металлов и их интерметаллических соединений. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2015, 198 с.
9. Ревзин Г.Е. Безводные хлориды редкоземельных элементов и скандия. – Методы получения химических реактивов и препаратов: сборник. М.: ИРЕА, 1967, вып. 16, с. 124–129.
10. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973. 247 с.