

На правах рукописи

КОНДРАТЬЕВ Денис Андреевич

ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВОВ-ПОКРЫТИЙ И ПОРОШКОВ-ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ
ДИФФУЗИОННЫМ НАСЫЩЕНИЕМ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА НЕОДИМОМ,
ДИСПРОЗИЕМ И ЭРБИЕМ В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Специальность – 05.17.03
Технология электрохимических процессов
и защита от коррозии

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Киров – 2013

Работа выполнена на кафедре общей химии ФГБОУ ВПО «Вятский государственный университет»

Научный руководитель: **Ковалевский Александр Васильевич**
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Кудяков Владимир Яковлевич**
доктор химических наук, профессор, ФГБУН
Институт высокотемпературной электрохимии
Уральского отделения Российской академии наук,
главный научный сотрудник

Катышев Сергей Филиппович
доктор химических наук, профессор, ФГБОУ
ВПО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,
заведующий кафедрой

Ведущая организация: «Новомосковский институт (филиал) ФГБОУ ВПО
РХТУ им. Д.И. Менделеева»

Защита состоится 30 октября 2013 г. в 13.00 на заседании диссертационного совета Д 004.002.01 при Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, конференц-зал.

Ваши отзывы в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью просим высылать по адресу: 620990, Екатеринбург, ул. Академическая, 20. Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ученому секретарю диссертационного совета Кулик Нине Павловне E-mail N.P.Kulik@ihte.uran.ru. Факс +7(343)3745992

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке УрО РАН.

Автореферат разослан «1» октября 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук

Н.П. Кулик

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Новейшие отрасли промышленности, такие как атомная энергетика, авиационная и космическая техника, радиоэлектроника, нефтехимия, металлургия качественных сталей и сплавов являются основными потребителями материалов, изготовленных на основе или с использованием редкоземельных металлов (РЗМ).

Соединения РЗМ состава $LnNi_5$ и $LnNi_2$ широко используются в качестве катализаторов применяемых в химической и нефтеперерабатывающей промышленности, а также в водородной энергетике для обратимого сорбирования больших количеств водорода. Интерметаллиды на основе кобальта системы $Ln-Co$ открывают большие возможности в создании миниатюрных автономных источников постоянного магнитного поля, обладающих, на сегодняшний день, максимальными магнитными характеристиками среди всех известных магнитотвердых материалов. Формирование на поверхности изделий из никеля (кобальта) сплавов-покрытий систем $Ln-Ni$ ($Ln-Co$) существенно повышает их коррозионную стойкость и жаростойкость, что используется при производстве узлов газотурбинных установок и авиационных двигателей.

Интерметаллические соединения РЗМ на основе никеля и кобальта в солевых расплавах можно синтезировать различными методами (электрохимического восстановления, контактного обмена и т.д.), но использованный в настоящей работе метод жидкостного бестокового насыщения обладает относительной простотой технологического оформления, хорошей воспроизводимостью результатов и дает возможность получать равномерные по толщине сплавы-покрытия. Для его эффективного практического применения необходимы надежные сведения о коррозии РЗМ при контакте с солевым расплавом, о механизме их бестокового переноса, о влиянии температуры и продолжительности процесса на состав и толщину образующегося сплава-покрытия. Большо-

езначение имеет также информация о режимах получения порошков-интерметаллидов заданного состава.

Работа выполнена в рамках инициативной НИОКР «Физико-химические основы технологии получения диффузионных покрытий методом бестокового переноса редкоземельных элементов на никель и кобальт в галогенидных расплавах» (№ гос. регистрации 01201052846) на 2010 – 2015 годы и программы «У.М.Н.И.К. – 2011» Фонда содействию развития малых форм предприятий в научно-технической сфере.

Цель работы - установить закономерности взаимодействия неодима, диспрозия и эрбия с никелем и кобальтом в расплавленной эвтектической смеси хлоридов лития и калия с добавлением хлорида соответствующего редкоземельного металла и определить режимы получения сплавов-покрытий и порошковых интерметаллических соединений систем $Ln-Ni$ и $Ln-Co$ ($Ln - Nd, Dy, Er$).

Для достижения указанной цели были поставлены следующие задачи:

1. Количественно определить реакционную емкость (R) расплавленной эвтектической смеси $LiCl-KCl$, выдержанной в контакте с неодимом и диспрозием.

2. Исследовать кинетику бестокового диффузионного насыщения никеля и кобальта неодимом, диспрозием и эрбием в расплаве $LiCl-KCl+5$ масс.% $LnCl_3$ ($Ln - Nd, Dy, Er$).

3. Испытать жаростойкости полученные сплавы-покрытия систем $Ln-Ni$ и $Ln-Co$ ($Ln - Nd, Dy, Er$) при различных температурах в режиме термоциклирования.

4. Изучить влияние соотношения компонентов металлической фазы реакционной смеси (никеля или кобальта и РЗМ) на состав получаемого в ходе синтеза интерметаллидного порошкового продукта.

Научная новизна

Впервые исследованы влияние температуры и концентрации ионов неодима на величину реакционной емкости эвтектического расплава хлоридов лития и калия, выдержанного в контакте с неодимом. Расширены сведения о температурной и концентрационной зависимостях реакционной емкости эвтектического расплава хлоридов лития и калия, содержащего ионы диспрозия разных степеней окисления.

По величине реакционной емкости систем $LiCl-KCl-Ln$ ($Ln - Nd, Dy$) при различных температурах и концентрациях ионов РЗМ рассчитаны доля ионов низших степеней окисления Nd и Dy в изученных расплавах и условная константа равновесия реакции взаимодействия неодима и диспрозия с расплавленной эвтектической смесью хлоридов лития, калия и РЗМ.

Установлен механизм переноса неодима на никель в расплавленной солевой среде, основной вклад в который вносят ионы низшей степени окисления неодима по сравнению с переносом за счет восстановленных форм катионов щелочных металлов.

Методом гравиметрии, изучены закономерности образования сплавов-покрытий $Ln-Ni$ и $Ln-Co$ ($Ln - Nd, Dy, Er$) при бестоковом переносе ионов РЗМ на более электроположительные металлы в изученных хлоридных расплавах. Установлено, что лимитирующей стадией процесса является диффузия в твердой фазе.

Методом бестокового переноса в солевом расплаве $LiCl-KCl+LnCl_3$ получены порошки интерметаллических соединений заданного состава: $DyNi_2$, $ErNi_2$, $NdNi_5$, $DyCo_2$, $ErCo_2$, изучено влияние соотношения компонентов металлической фазы реакционной смеси (никеля или кобальта и РЗМ) на состав получаемого в ходе синтеза интерметаллидного порошкового продукта.

Теоретическая и практическая значимость

Определение реакционной емкости расплава $LiCl-KCl$, выдержанного в контакте с неодимом и диспрозием, позволило установить состав ионов этих

металлов, переходящих в расплав, установить механизм их бестокового переноса на более электроположительные металлы и, тем самым, внести вклад а развитие представлений о механизме коррозии редкоземельных металлов и их бестоковым переносе в хлоридных расплавах.

Экспериментальные данные о получении сплавов-покрытий систем $Ln-Ni$ и $Ln-Co$ ($Ln - Nd, Dy, Er$) в хлоридных расплавах и, рассчитанные на их основе, математические модели могут служить базой для разработки технологии получения поверхностных сплавов заданной толщины и определенного фазового состава.

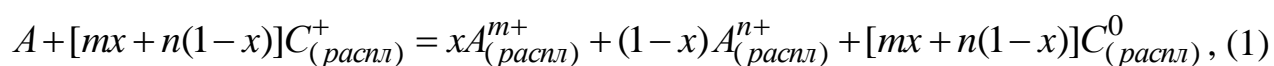
С использованием результатов исследований реакционной емкости, разработан новый способ получения порошков-интерметаллидов высокой чистоты и определены режимы синтеза порошков ИМС систем $LnNi_2$, $LnNi_5$, $LnCo_2$, имеющих важное практическое значение.

На использованный метод было подана заявка о выдаче патента Российской Федерации на изобретение: Кондратьев, Д.А. Способ синтеза порошка интерметаллида $NdNi_5$ в расплаве солей / Д.А. Кондратьев, А.В. Ковалевский, И.В. Толстобров, О.В. Елькин. – Уведомление ФИПС от 21.05.2013 о поступлении заявки №2013123322.

Методология и методы исследования

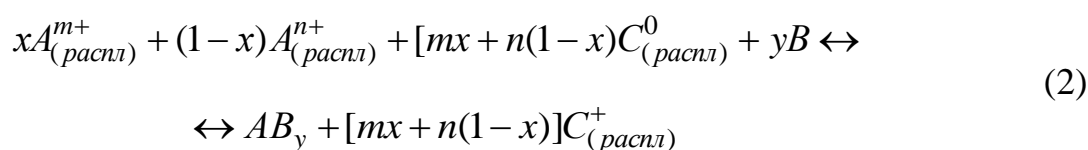
1) Для изучения электрохимических свойств систем $LiCl-KCl-Nd$ и $LiCl-KCl-Dy$ и конкретизации механизма бестокового переноса неодима и диспрозия на более электроположительные металлы (на примере никеля) использован метод экспериментального определения реакционной емкости, предложенный авторами в работы [1], основные положения которого заключены в следующем.

Взаимодействие металла (A), обладающего высшей (n) и низшей (m) степенями окисления, с расплавленными галогенидами щелочных металлов протекает по реакции:



Где C^+ - ионы щелочного металла, C^0 – восстановленная форма катионов щелочного металла, A^{m+} и A^{n+} – катионы низшей и высшей степени окисления взаимодействующего металла, x – доля ионов низшей степени окисления металла A^{m+} .

При нанесении защитных покрытий в результате бестокового переноса электроотрицательного металла A на металл B , обладающий более электроположительным потенциалом, оба металла находятся в контакте с расплавом. В этом случае наряду с реакцией (1), протекает реакция сплавообразования:

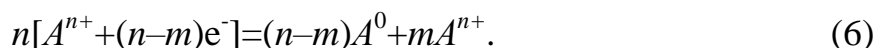


В основу используемого метода определения реакционной емкости для системы солевой расплав – металл положено осуществление реакций (1) и (2) в два этапа: сначала в контакте с расплавом в течение заданного времени выдерживается металл A , затем он извлекается и в расплав опускается металл B . При осуществлении реакции (2) до полного расходования восстановленных форм катионов щелочного и корродирующего металлов реакционная емкость системы определяется по результатам химического анализа сплава AB_y .

Катодный процесс реакции (2) можно представить схемами:

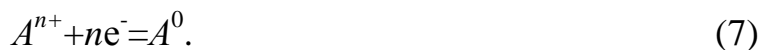


После замены в левой части равенств (3) и (4) соответственно C^0 на $(C^+ + e^-)$ и nA^{m+} на $n[A^{n+} + (n-m)e^-]$ уравнения катодного процесса принимают вид:



Из выражений (5) и (6) следует, что, независимо от вида восстановленных форм катионов металлов и наличия или отсутствия в расплаве ионов низшей степени окисления корродирующего металла, на восстановление одного моля металла A

по реакции (2) необходимо n молей электронов, т.е. число молей, отвечающее высшей степени окисления металла. Следовательно, катодный процесс реакции (2) можно описать одной основной схемой:



С учетом уравнения (7) по количеству восстановленного металла по реакции (2) можно, с одной стороны, судить об изменении концентрации ионов электроотрицательного металла в расплаве, а с другой – определить формальное содержание электронов, перешедших в расплав по реакции (1) за счет восстановленных форм катионов щелочного и корродирующего металлов. И та и другая характеристики расплава в равной мере определяют его реакционную емкость. В дальнейшем реакционной емкостью расплава R будем считать величину изменения концентрации ионов электроотрицательного металла в результате осуществления реакции (2) по описанной методике.

Если концентрация ионов низшей степени окисления взаимодействующего с расплавом металла значительно выше содержания восстановленных форм катионов щелочного металла, то, полагая, что катодный процесс протекает преимущественно по реакции (4), можно из экспериментальных данных о величине R оценить содержание в расплаве ионов низшей степени окисления:

$$C_{A^{m+}} = \frac{n}{n-m} R; \quad (8)$$

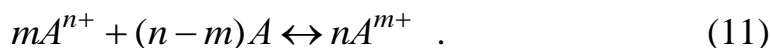
их долю

$$x = \frac{C_{A^{m+}}}{C_{A^{n+}} + C_{A^{m+}}}; \quad (9)$$

и условную константу равновесия

$$K^* = \frac{x^n}{(1-x)^m} (C_{A^{n+}} + C_{A^{m+}})^{n-m} \quad (10)$$

реакции



Общая концентрация ионов корродирующего металла ($C_{A^{n+}} + C_{A^{m+}}$) определяется химическим анализом расплава после осуществления реакции (1).

2) Кинетика сплавообразования при диффузионном насыщении никеля и кобальта неодимом, диспрозием и эрбием в расплаве $LiCl-KCl+5 \text{ масс.}\% LnCl_3$ (где $Ln - Nd, Dy$ или Er) была исследована методом гравиметрии. В качестве количественной характеристики диффузионного насыщения принимали изменение массы исследуемых образцов на единицу площади поверхности (P). Результаты экспериментов аппроксимировали уравнением вида:

$$P = k_m \tau^n, \quad (12)$$

где τ – продолжительность процесса, ч; k_m – константы скорости процесса; n – показатель степени. Рассеивание эмпирических значений P относительно кривой (12) описывающей экспериментальную зависимость оценивали величиной относительной ошибки $\Delta P/P_{расч}$ в процентах.

3) При изучении влияния соотношения компонентов металлической фазы реакционной смеси (никеля или кобальта и РЗМ) на состав получаемого в ходе синтеза интерметаллидного порошкового продукта, металл-подложку (Ni, Co) в реакционную смесь вводили в виде порошка, а легирующий компонент (РЗМ) в виде пластины и выдерживали время, рассчитанное на основании данных о коррозии Nd, Dy и Er в расплаве $LiCl-KCl$. Таким образом, постепенно увеличивая долю редкоземельного металла в реакционной системе на 1 % мы выявили соотношение компонентов металлической фазы ($Ln+Ni$ или Co), при котором, в условиях эксперимента, формируется порошок ИМС заданного состава, не содержащий примесей в виде не прореагировавшего никеля или кобальта, а так фазы ИМС, отличной от целевой. Синтезированный таким методом интерметаллидный порошок изучали с использованием энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-720, порошкового рентгенодифрактометра XRD-7000, сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6510 LV и химического анализа.

На защиту выносятся:

1. Результаты исследований реакционной емкости расплава эвтектики хлоридов лития и калия, выдержанного в контакте с металлическими неодимом и диспрозием.
2. Механизм переноса неодима и диспрозия на никель в расплавленной солевой среде.
3. Закономерности образования сплавов-покрытий $Ln-Ni$ и $Ln-Co$ ($Ln - Dy, Nd, Er$) при бестоковом переносе ионов РЗМ на более электроположительные металлы в изученных хлоридных расплавах.
4. Режимы получения порошковых интерметаллических соединений $DyNi_2, ErNi_2, NdNi_5, DyCo_2, ErCo_2$ в расплавленной смеси эвтектики $LiCl-KCl$ с $LnCl_3$.

Личный вклад соискателя

Непосредственное участие соискателя состоит в проведении экспериментов, обработке и анализе полученных результатов, а также анализе литературных данных. Постановка и обсуждение задачи осуществлялась научным руководителем, доктором технических наук, профессором Ковалевским А.В.

Апробация работы

Основные результаты работы изложены на XIV Всероссийском и XV Международном совещаниях «Совершенствование технологий гальванических покрытий» (Киров, 2009, 2012); XV Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (Нальчик, 2010), Всероссийских ежегодных научно-технических и научно-практических конференциях ВятГУ «Наука-производство-технология-экология» (Киров, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013), XVI Российской конференции (с международным участием) «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (Екатеринбург, 2013).

Публикации

Основное содержание диссертации отражено в 13 печатных работах, в том числе, в 3 статьях в научных журналах из списка ВАК и тезисах 10 докладов на Всероссийских и международных конференциях.

Объем и структура работы.

Диссертационная работа изложена на 125 страницах машинописного текста, включает 36 рисунков и 12 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 154 наименования. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка цитируемой литературы и приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается целесообразность и актуальность работы. Сформулированы цели и задачи исследования.

В **первой главе** представлен литературный обзор, в котором приведены общие сведения о различных областях применения редкоземельных металлов. Рассмотрены известные методы нанесения металлических покрытий в расплавах солей. Установлено, что при взаимодействии неодима и диспрозия с расплавленной эвтектической смесью хлоридов лития и калия в литературе очень мало сведений. Процессы, протекающие при диффузионном насыщении никеля и кобальта неодимом, диспрозием и эрбием, практически не изучены.

Во **второй главе** представлены методики подготовки исходных солей. Представлены устройства ячеек для изучения реакционной емкости, диффузионного насыщения и синтеза порошков ИМС. Описаны методики проведения экспериментов. Описаны методики определения жаростойкости и химического анализа сплавов-покрытий, полученных методом бестокового переноса.

В **третьей главе** изложены результаты определения реакционной емкости расплавленной эвтектической смеси хлоридов лития и калия, выдержанной в контакте с неодимом и диспрозием.

Сведения о реакционной емкости расплавов позволяют углубить представление о процессах, протекающих в солевых расплавах при коррозии дан-

ных металлов, об ионном состоянии металлов, о механизме бестокового переноса электроотрицательных металлов на более электроположительные.

Результаты опытов по определению реакционной емкости расплава $LiCl-KCl$, выдержанного в контакте с неодимом и диспрозием приведены на рис.1.

В каждой из исследованных систем (рис.1) наблюдается повышение реакционной емкости с ростом концентрации ионов редкоземельного металла в расплаве. Это объясняется тем, что в процессе коррозии неодима и диспрозия в расплав, наряду с ионами высшей степени окисления, переходят в заметных количествах и двухзарядные ионы Nd^{2+} и Dy^{2+} , которые, в дальнейшем, совместно с восстановленными формами катионов щелочных металлов, участвуют в реакции восстановления на поверхности электроположительного металла (в нашем случае на никеле).

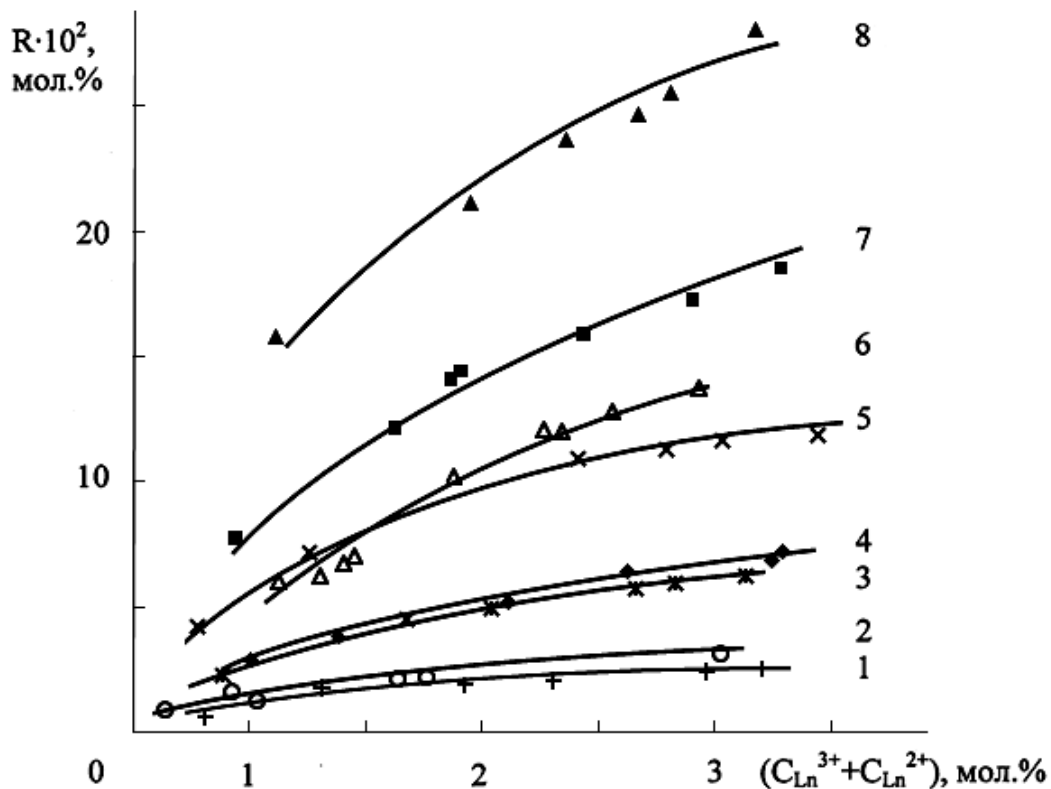


Рисунок 1 – Зависимость реакционной емкости (R) расплава $LiCl-KCl$, выдержанного в контакте с неодимом (1, 3, 5) и диспрозием (2, 4, 6, 7, 8) от содержания ионов корродирующего металла ($C_{Ln^{3+}} + C_{Ln^{2+}}$) при температурах 773 (1, 4); 873 (3, 7), 973 (5, 8), 750 (2) [2] и 850 К (6) [2].

Это обстоятельство позволило оценить содержание ионов Nd^{2+} и Dy^{2+} в расплаве $LiCl-KCl$ ($C_{Nd^{2+}}$ и $C_{Dy^{2+}}$), выдержанном в контакте с РЗМ, их долю (x) и условную константу равновесия (K^*) реакции (11), с использованием уравнений (8), (9) и (10) соответственно. Результаты расчета указанных характеристик для изученных систем приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Результаты расчета содержания ионов Nd^{2+} ($C_{Nd^{2+}}$), среднего заряда ионов неодима (z), доли ионов Nd^{2+} (x) и условной константы равновесия (K^*)

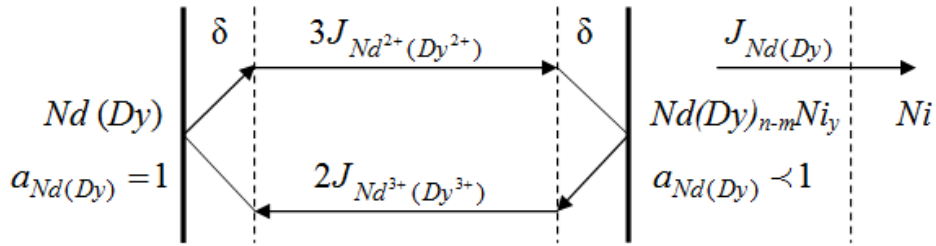
T, K	$(C_{Nd^{3+}} + C_{Nd^{2+}})$, мол. %	$R \cdot 10^2$, мол. %	$C_{Nd^{2+}}$, мол. %	z	x	K^*
773	0,80	0,6	0,02	2,97	0,03	$2,3 \cdot 10^{-5}$
	1,31	1,8	0,05	2,96	0,04	$9,1 \cdot 10^{-5}$
	1,94	1,9	0,06	2,97	0,03	$5,6 \cdot 10^{-5}$
	2,32	2,1	0,06	2,97	0,03	$6,7 \cdot 10^{-5}$
	2,96	2,4	0,07	2,98	0,02	$2,3 \cdot 10^{-5}$
	3,23	2,5	0,08	2,98	0,02	$2,7 \cdot 10^{-5}$
873	0,88	2,2	0,07	2,92	0,08	$6,3 \cdot 10^{-4}$
	1,67	4,5	0,14	2,92	0,08	$9,1 \cdot 10^{-4}$
	2,04	4,9	0,15	2,93	0,07	$8,0 \cdot 10^{-4}$
	2,66	5,7	0,17	2,94	0,06	$6,5 \cdot 10^{-4}$
	2,83	5,9	0,18	2,94	0,06	$6,9 \cdot 10^{-4}$
	3,13	6,2	0,19	2,94	0,06	$7,7 \cdot 10^{-4}$
973	0,76	4,2	0,13	2,83	0,17	$6,6 \cdot 10^{-3}$
	1,25	7,1	0,21	2,83	0,17	$9,2 \cdot 10^{-3}$
	2,41	10,9	0,33	2,86	0,14	$8,9 \cdot 10^{-3}$
	2,79	11,3	0,34	2,88	0,12	$6,3 \cdot 10^{-3}$
	3,03	11,6	0,35	2,88	0,12	$6,8 \cdot 10^{-3}$
	3,44	11,8	0,35	2,90	0,10	$6,5 \cdot 10^{-3}$

Таблица 2

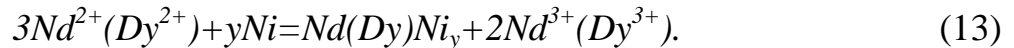
Результаты расчета содержания ионов Dy^{2+} (C_{Dy}^{2+}), среднего заряда ионов диспрозия (z), доли ионов Dy^{2+} (x) и условной константы равновесия (K^*)

T, K	$(C_{Dy}^{3+} + C_{Dy}^{2+}),$ мол. %	$R \cdot 10^2,$ мол. %	$C_{Dy}^{2+},$ мол. %	z	x	K^*
773	1,00	2,9	0,09	2,91	0,09	$7,5 \cdot 10^{-4}$
	1,38	3,8	0,11	2,92	0,08	$9,1 \cdot 10^{-4}$
	2,11	5,1	0,15	2,93	0,07	$8,3 \cdot 10^{-4}$
	2,62	6,4	0,19	2,93	0,07	$11,9 \cdot 10^{-4}$
	3,24	6,8	0,20	2,93	0,07	$9,2 \cdot 10^{-4}$
	3,29	7,2	0,22	2,93	0,07	$10,8 \cdot 10^{-4}$
873	0,94	7,7	0,23	2,75	0,25	$2,5 \cdot 10^{-2}$
	1,62	12,1	0,33	2,78	0,22	$3,0 \cdot 10^{-2}$
	1,86	14,0	0,42	2,77	0,23	$3,6 \cdot 10^{-2}$
	1,91	14,5	0,43	2,77	0,23	$3,8 \cdot 10^{-2}$
	2,39	15,8	0,48	2,80	0,20	$2,9 \cdot 10^{-2}$
	2,91	17,2	0,52	2,83	0,17	$2,4 \cdot 10^{-2}$
	3,28	18,6	0,56	2,83	0,17	$2,3 \cdot 10^{-2}$
973	1,11	16,9	0,51	2,54	0,46	$10,0 \cdot 10^{-2}$
	1,95	20,2	0,61	2,69	0,31	$12,1 \cdot 10^{-2}$
	2,36	22,9	0,69	2,71	0,29	$11,6 \cdot 10^{-2}$
	2,67	23,6	0,71	2,73	0,27	$9,2 \cdot 10^{-2}$
	2,81	24,8	0,74	2,74	0,26	$9,6 \cdot 10^{-2}$
	3,17	28,4	0,85	2,74	0,26	$10,3 \cdot 10^{-2}$

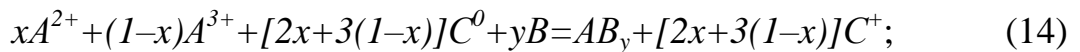
Наличие двух устойчивых степеней окисления Nd и Dy определяет механизм диффузионного насыщения никеля данными металлами. Бестоковый перенос обоих изученных металлов на никель протекает по схеме:



Сплавообразование никеля с неодимом или диспрозием осуществляется преимущественно по реакции диспропорционирования:

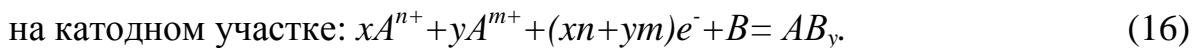
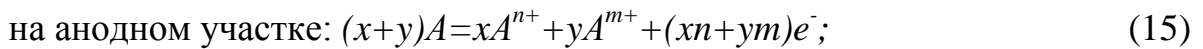


В **четвертой главе** установлено, что при нанесении защитных покрытий за счет бестокового переноса электроотрицательного металла (*Nd*, *Dy* или *Er*) на более электроположительный металл (*Ni* или *Co*) протекает реакция сплавообразования:



где *A* – *Nd*, *Dy*, *Er*, *B* – *Ni*, *Co*, а *C* – *Li*⁺ (*K*⁺).

Электродные процессы реакции (14) можно представить схемами:



В ходе расчетов определено, что показатель степени *n* уравнения (12) для всех исследованных систем близок к 0,5, что характерно для процессов ХТО, лимитирующей стадией которых является диффузия в поверхностном слое образца, а процесс переноса РЗМ через солевую фазу протекает с достаточно большой скоростью. Следовательно, выполняется условие получения гладких покрытий $\beta \gg D$ (где β – коэффициент массопереноса в солевой среде; *D* – коэффициент диффузии в сплаве).

Как показано в главе 5 настоящей работы, при диффузионном насыщении никеля неодимом, диспрозием и эрбием в расплаве *LiCl–KCl–LnCl₃* при всех исследованных условиях образуются однофазные диффузионные слои, состоящие из фаз Лавеса *LnNi₂*, имеющих узкую область гомогенности. Предполагая, что полученный при бестоковом переносе диффузионный слой

мог быть сформирован и при гальванодиффузионном насыщении в потенциостатическом режиме, по данным о кинетике сплавообразования нами были рассчитаны коэффициенты реакционной диффузии \tilde{D} в фазах Лавеса по уравнению:

$$\tilde{D} = \left(\frac{P}{M}\right)^2 \cdot \frac{V_c^2 \cdot \pi}{\tau \cdot N_1^2}, \quad (17)$$

где M – молярная масса лантаноида, кг/моль; N_1 – мольная доля диффузанта; V_c – мольный объем сплава, см³/моль.

Правомерность такого подхода к расчету подтверждается тем, что бестоковый перенос РЗМ на более электроположительные металлы носит электрохимический характер (уравнения 15 и 16). То есть на катодном участке (в нашем случае на никеле) протекают те же процессы, что и при гальванодиффузионном насыщении поверхности металла.

Результаты расчета коэффициентов реакционной диффузии для ИМС $NdNi_2$, $DyNi_2$ и $ErNi_2$ представлены в таблице 3. Там же приведены энергия активации реакционной диффузии (E_a) и предэкспоненциальные множители (\tilde{D}_0) уравнения

$$\tilde{D} = \tilde{D}_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right). \quad (18)$$

В данной главе также представлены результаты опытов по разработке режимов получения порошковых сплавов состава $Ln-Ni$ и $Ln-Co$ ($Ln - Nd, Dy, Er$) методом диффузионного насыщения порошков никеля и кобальта неодимом, диспрозием и эрбием в расплаве $LiCl(60 \text{ мол.}\%) - KCl$ при температуре 1170 К. Было установлено, что даже при задании компонентов металлической фазы из стехиометрического расчета, с избытком по лантаноиду на коррозионные потери, в получаемом порошковом продукте возможно наличие более бедных или более богатых по содержанию РЗМ фаз, в сравнении с целевыми $DyNi_2$, $ErNi_2$, $NdNi_5$, $DyCo_2$, $ErCo_2$. Увеличение доли РЗМ менее чем

на 5 масс. %, по отношению к стехиометрическому соотношению компонентов в заданной к синтезу фазе, приводило к наличию в получаемом порошке заметного количества непрореагировавшего металла-основы (*Ni*, *Co*). На основании рентгенофазового анализа полученных в ходе исследования порошков ИМС, был выявлен диапазон соотношений компонентов металлической фазы, при котором происходит образование однофазного порошка ИМС заданного состава. Содержание непрореагировавшего никеля в образцах, рентгенограммы которых представлены на рисунке 2, находится на уровне сотых долей процента, а содержание эрбия и неодима в синтезированных порошках ИМС составляет 58,3 масс. % и 33,3 масс. % соответственно.

Таблица 3
Параметры реакционной диффузии в ИМС $LnNi_2$

$LnNi_2$	T, K	$\tilde{D}, \text{cm}^2/\text{c}$	$\tilde{D}_0, \text{cm}^2/\text{c}$	$E_a, \text{kJ/mol}$
$NdNi_2$	773	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-8}$	$(5,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	$68,8 \pm 3$
	823	$(2,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-8}$		
	873	$(4,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-8}$		
	923	$(6,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-8}$		
	973	$(9,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-8}$		
$DyNi_2$	773	$(3,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-8}$	$(5,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	$62,6 \pm 2$
	823	$(6,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-8}$		
	873	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-7}$		
	923	$(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$		
	973	$(2,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-7}$		
$ErNi_2$	773	$(2,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-8}$	$(2,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	$59,8 \pm 2$
	823	$(3,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-8}$		
	873	$(6,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-8}$		
	923	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-7}$		
	973	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-7}$		

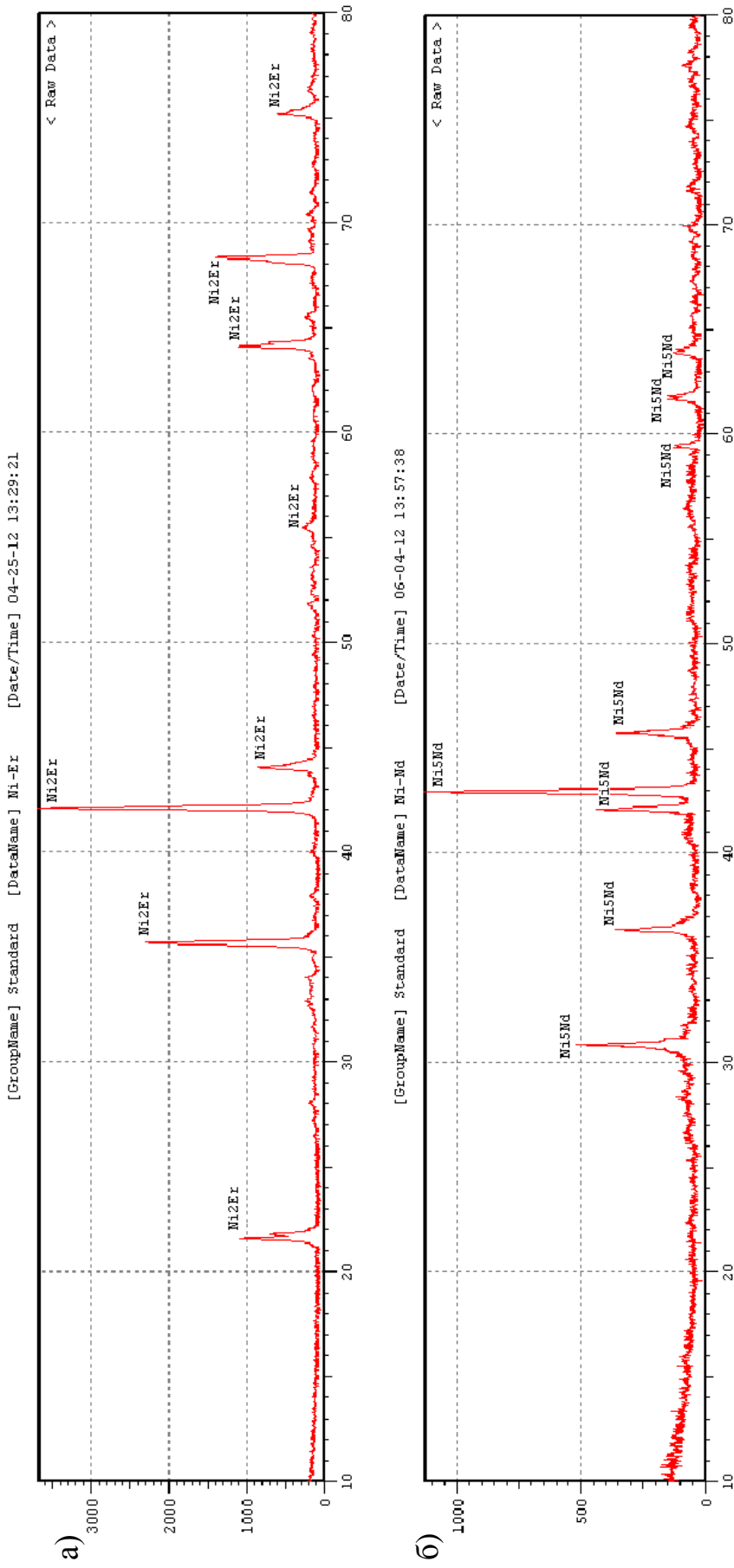


Рисунок 2 – Рентгенограмма порошкового ИМС, полученного при диффузионном насыщении порошка никеля

- а) эрбием при составе реакционной смеси: солевая фаза – 38 масс. %, Ni – 23 масс. %, Er – 39 масс. %;
- б) неодимом при составе реакционной смеси: солевая фаза – 51 масс. %, Ni – 23 масс. %, Nd – 26 масс. %.

В пятой главе приведены сведения о строении и жаростойкости полученных сплавов-покрытий при диффузионном насыщении никеля и кобальта неодимом, диспрозием и эрбием.

Строение и фазовый состав полученных покрытий РЗМ-никель и РЗМ-кобальт изучали с использованием энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-720, сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6510 LV и химического анализа. Было обнаружено, что покрытия *Nd-Ni*, *Dy-Ni* и *Er-Ni* состоят из одной структурной зоны, которая представляет собой фазу Лавеса типа $LnNi_2$ (где $Ln - Nd, Dy, Er$). Что касается полученных сплавов-покрытий на кобальте, то неодимсодержащий сплав также представляет фазу Лавеса $NdCo_2$. В случае диспрозий- и эрбийсодержащих систем при условиях эксперимента образуется несколько структурных зон, различающихся по составу.

На представленной микрофотографии (рисунок 3) четко различимы две структурные зоны диффузионного покрытия. Исследование данного образца с использованием рентгеноспектрального микроанализатора JSM-5900LV показало различное соотношение кобальта и диспрозия в выявленных структурных зонах. В то же время содержание насыщающего элемента (*Dy*), в пределах размеров каждого из слоев полученного сплава-покрытия, практически одинаково (см. рисунок 4).

Испытания на жаростойкость проводили на образцах из никеля и кобальта, диффузионно-насыщенных неодимом, диспрозием и эрбием с удельным привесом $0,28 - 0,42 \text{ кг/м}^2$ в режиме термоциклирования на воздухе: 10 циклов пяти- или двухчасовой выдержки при 1073 К с последующим охлаждением до комнатной температуры. Уже через два цикла скорость их окисления достигла предельных значений в результате образования защитной оксидной пленки. Скорость окисления непокрытых металлов росла непрерывно в течение всего эксперимента.

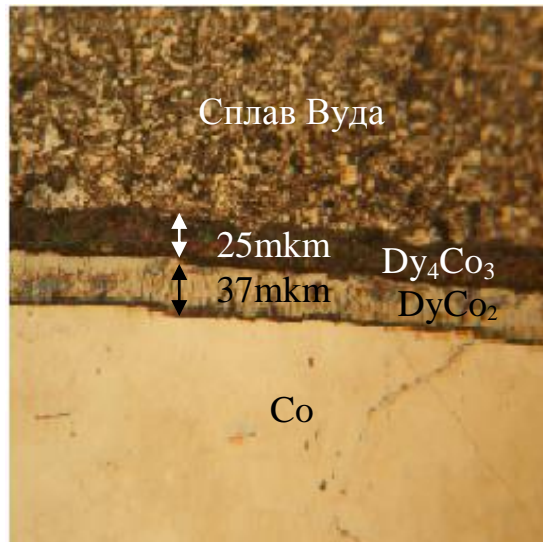


Рисунок 3 – Микрофотография диффузионного покрытия Dy-Co ($T=973\text{K}$, $\tau=6\text{ч}$) толщиной 75 мкм, $\times 250$.

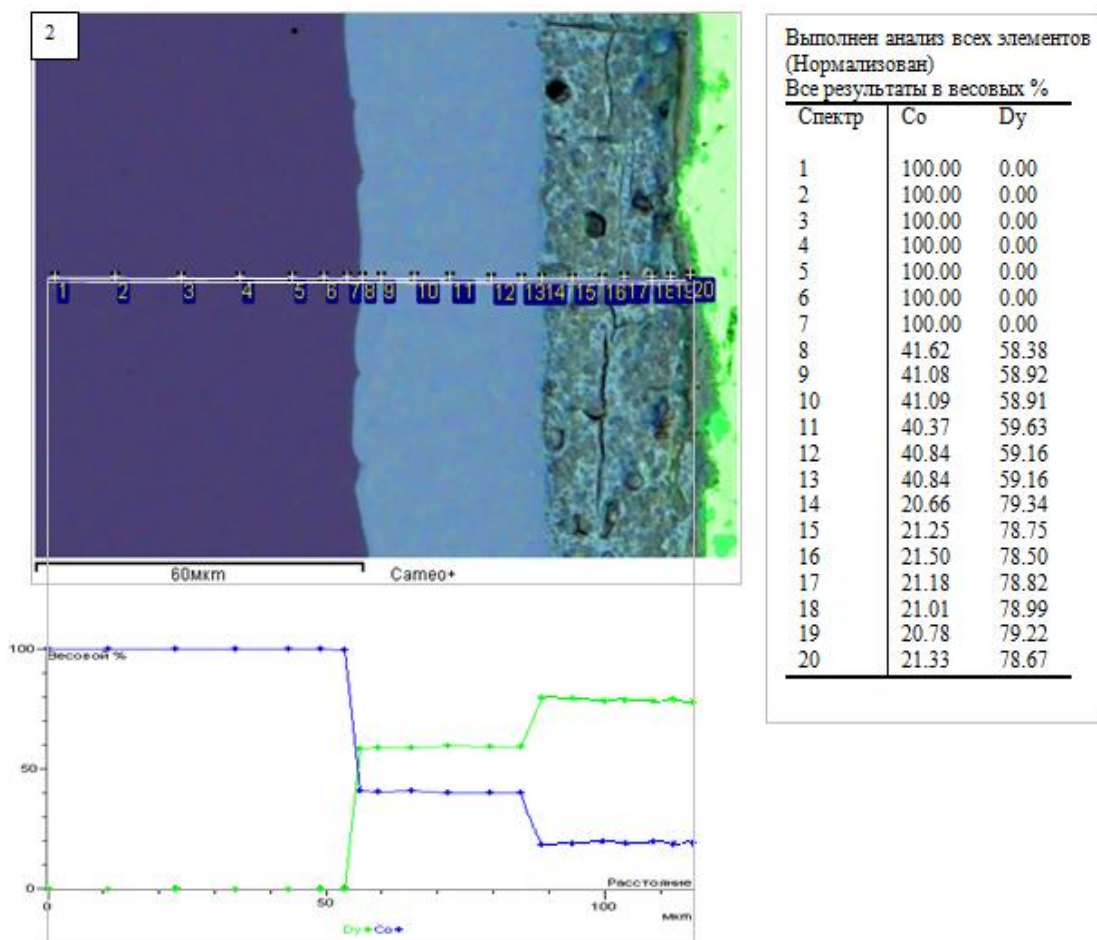


Рисунок 4 – Результаты микрорентгеноспектрального анализа сплава-покрытия Dy-Co ($\tau=6\text{ч}$, $T=973\text{K}$, $P=0,69\text{ кг/м}^2$).

Заключение

1. Изучена реакционная емкость систем $LiCl-KCl-Ln$ (где $Ln - Nd, Dy$) в интервале температур 773-973 К при различном содержании в расплаве ионов редкоземельных металлов. Установлено, что с повышением температуры и ростом концентрации ионов РЗМ в изученных системах, их реакционная емкость повышается вследствие перехода в расплав, наряду с восстановленными формами катионов щелочных металлов, ионов низшей степени окисления Ln^{2+} . Оценена доля этих ионов, которая в среднем составляет 9% для неодим-содержащей и 20% для диспрозий-содержащей систем, от общего числа ионов РЗМ перешедших в расплав.

2. Информация о реакционной емкости позволяет сделать вывод о механизме бестокового переноса изученных РЗМ на более электроположительные металлы: ионы Ln^{2+} , переходящие в расплав за счет их коррозии, диффундируют от редкоземельного металла к металлу-подложке, на поверхности которого протекает реакция диспропорционирования $3Ln^{2+} \leftrightarrow 2Ln^{3+} + Ln$ и в дальнейшем идет процесс сплавообразования за счет диффузии атомов лантаноида вглубь подложки.

3. Скорость диффузионного насыщения никеля и кобальта неодимом, диспрозием и эрбием в интервале температур 773 – 973 К аппроксимирована параболическими уравнениями, указывающими на то, что лимитирующей стадией процесса является диффузия в твердой фазе. Насыщение редкоземельными металлами никеля происходит в 1,5–3,0 раза быстрее, чем кобальта, обладающего более плотной кристаллической решеткой.

4. Показано, что в условиях эксперимента при диффузионном насыщении никеля неодимом, диспрозием и эрбием, а также кобальта неодимом образуются однослойные сплавы-покрытия состава $NdNi_2$, $DyNi_2$, $ErNi_2$ и $NdCo_2$, соответственно. При насыщении кобальта диспрозием и эрбием формируются сплавы-покрытия, состоящие из двух однородных по структуре зон, состав которых лежит в пределах ± 1 масс. % вблизи составов интерметаллидов Ln_4Co_3 на по-

верхности и $LnCo_2$ в глубине покрытия. Это означает, что в данном случае доставка РЗМ из объема расплава осуществляется с более высокой скоростью, чем их диффузия в поверхностном слое.

5. Испытания жаростойкости показали, что в начальный момент скорость окисления всех исследованных покрытий близка к скорости окисления непокрытого никеля или кобальта, а затем уменьшается в 2 – 4 раза вследствие образования защитной оксидной пленки на поверхности.

6. Предложен новый способ синтеза порошков интерметаллических соединений в расплавленной смеси эвтектики $LiCl-KCl$ с $LnCl_3$ ($Ln - Nd, Dy, Er$), основанный на методе диффузионного насыщения, при котором металл-подложка вводится в расплав в виде порошка, а насыщающий элемент в виде компактного металла. Определено, что для получения интерметаллидов $DyNi_2$, $ErNi_2$, $NdNi_5$, $DyCo_2$, $ErCo_2$ количество РЗМ, введенного в систему, должно превышать его стехиометрическое значение в соответствующих соединениях, не менее чем на 4 масс. %.

7. Показана целесообразность применения метода бестокового диффузионного насыщения в хлоридных расплавах для формирования сплавов-покрытий и порошков-интерметаллидов систем $Ln-Ni(Co)$. Дальнейшие исследования могут быть направлены на комплексное изучение свойств полученных соединений и синтез востребованных современной промышленностью ИМС другого состава предложенным методом.

Цитируемая литература:

1. Ковалевский, А.В. Реакционная емкость галогенидных расплавов, выдержанных в контакте с металлами / А.В. Ковалевский, В.В. Сорока // Расплавы. – 1988. – № 6. – С. 28–32.

2. Ковалевский, А.В. Реакционная емкость расплава $LiCl-KCl$, выдержанного в контакте с празеодимом и диспрозием / А.В. Ковалевский, В.В. Сорока // V Уральская конференция по высокотемпературной физической химии и электрохимии: Тез. докл. – Свердловск. –1989. – Т. 1. – С. 112–113.

Основное содержание диссертации отражено в следующих публикациях:

1. Ковалевский, А.В. Реакционная емкость и электрохимические свойства расплава LiCl-KCl, выдержанного в контакте с диспрозием и неодимом / А.В. Ковалевский, Д.А. Кондратьев, В.В. Чебыкин // Расплавы.–2013.–№ 2.–С.77–82.

2. Кондратьев, Д.А. Получение жаростойких сплавов-покрытий методом бестокового диффузионного насыщения никеля диспрозием в расплаве LiCl-KCl-DyCl₃ / Д.А. Кондратьев, А.В. Ковалевский // Перспективы науки. – 2013. – № 5, С. 53–59.

3. Кондратьев, Д.А. Взаимодействие неодима и диспрозия с расплавленной эвтектической смесью хлоридов лития и калия / Д.А. Кондратьев, А.В. Ковалевский // Перспективы науки. – 2013. – № 6, С. 66–71.

4. Ковалевский, А.В. Исследование процесса диффузионного насыщения никеля неодимом в галогенидных расплавах / А.В. Ковалевский, Д.А. Кондратьев, К.А. Луппов // Всероссийская научно-техническая конференция «Наука – производство – технология – экология»: Тез. докл. – Киров. – 2008. –С. 44–46.

5. Кондратьев, Д.А. Реакционная емкость расплава LiCl-KCl, выдержанного в контакте с диспрозием / Д.А. Кондратьев, А.В. Ковалевский, А.Н. Бушуев // Всероссийская научно-техническая конференция «Наука – производство – технология – экология»: Тез. докл. – Киров. – 2009. – С. 5–6.

6. Ковалевский, А.В. Исследование реакционной емкости системы LiCl-KCl-Dy / А.В. Ковалевский, Д.А. Кондратьев, А.Н. Бушуев [и др.] // XIV Всероссийское совещание «Совершенствование технологии гальванических покрытий»: Тез. докл. – Киров. – 2009. – С. 45.

7. Кондратьев, Д.А. Реакционная емкость расплавленной эвтектической смеси хлоридов лития и калия, выдержанной в контакте с диспрозием / Д.А.

Кондратьев, А.В. Ковалевский // Деп. ВИНТИ 11.03.2010, №139-B2010. – Киров. – 2010. – 50 с.

8. Кондратьев, Д.А. Электрохимические свойства расплава эвтектической смеси хлоридов лития и калия, выдержанного в контакте с диспрозием / Д.А. Кондратьев, А.В. Ковалевский // XV Российская конференция по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов: Тез. докл. – Нальчик. – 2010. – С. 164–166.

9. Ковалевский, А.В. Исследование процесса диффузионного насыщения никеля диспрозием в галогенидных расплавах / А.В. Ковалевский, Д.А. Кондратьев, А.Д. Домрачев // Общество, наука, инновации (НТК-2011): ежегод. открыт. всерос. науч.-технич. конф., 18-29 апр. 2011.: сб. материалов / Вят. гос. ун-т.; отв. ред. С.Г. Литвинец. – Киров, 2011. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). (Химический факультет. Секция «Прикладная электрохимия». Статья №2)

10. Кондратьев, Д.А. Реакционная емкость расплава LiCl-KCl, выдержанного в контакте с неодимом / Д.А. Кондратьев, А.В. Ковалевский // Всероссийская ежегодная научно-техническая конференция «Общество, наука, инновации» (НТК-2012). ХФ: 16-27 апр. 2012 г. : сб. материалов / Вят. гос. ун-т ; отв. ред. С. Г. Литвинец. – Киров, 2012. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – (ХФ, ст. 2).

11. Ковалевский, А.В. Исследование процесса диффузионного насыщения никеля эрбием в галогенидных расплавах / А.В. Ковалевский, Д.А. Кондратьев // XV Международное совещание «Совершенствование технологии гальванических покрытий»: Тез. докл. – Киров. – 2012. – С. 47–48.

12. Ковалевский, А.В. Исследование процесса диффузионного насыщения кобальта неодимом в расплаве LiCl-KCl-NdCl₃ / А.В. Ковалевский, Д.А. Кондратьев // Всероссийская ежегодная научно-практическая конференция «Общество, наука, инновации» (НПК-2013). ХФ: 22-26 апр. 2013 г. : сб. материалов /

Вят. гос. ун-т ; отв. ред. С. Г. Литвинец. – Киров, 2013. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – (ХФ, ст. 4).

13. Кондратьев, Д.А. Сплавообразование при бестоковом переносе неодима на кобальт в хлоридном расплаве / Д.А. Кондратьев, А.В. Ковалевский, В.В. Чебыкин // XVI Российская конференция (с международным участием) «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов»: Тез. докл. – Екатеринбург. – 2013. – С. 149–150.

Автор выражает глубокую благодарность за консультацию и помощь при обсуждении результатов эксперимента кандидату химических наук, в.н.с. Чебыкину В.В.

Подписано в печать 30.09. 2013 г. Формат 60×84 1/16
Бумага писчая. Плоская печать. Усл. печ. л. 1,0
Уч.-изд. л. 1,0. Тираж 200 экз. Заказ № 9/13-2410

ПРИП ФГБОУ ВПО «ВятГУ»
610000, Киров, ул. Московская, 36