

На правах рукописи

БУШУЕВ АНДРЕЙ НИКОЛАЕВИЧ

**Электровосстановление ионов неодима, празеодима, гольмия и тербия в
эквимольном расплаве NaCl-KCl**

Специальность 05.17.03 - Технология электрохимических процессов и защита от
коррозии

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Киров – 2016

Работа выполнена на кафедре технологии электрохимических производств ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет»

Научный руководитель: **Елькин Олег Валентинович,**
кандидат химических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Новоселова Алена Владимировна,**
доктор химических наук, профессор РАН,
ФГБУН Институт высокотемпературной
электрохимии Уральского отделения
РАН, ведущий научный сотрудник группы
радиоактивных исследований

Волкович Владимир Анатольевич,
кандидат химических наук, доцент,
Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б.Н.
Ельцина, доцент кафедры редких металлов
и наноматериалов Физико-
технологического института

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский
государственный университет
им. Х.М. Бербекова»

Защита состоится 15 июня 2016 г. в 15.30 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: 620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ученому секретарю диссертационного совета Кулик Нине Павловне.

E-mail: N.P.Kulik@ihite.uran.ru. Факс +7 (343) 3745992.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке УрО РАН, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 20 и на сайте института по адресу http://www.ihite.uran.ru/?page_id=6280.

Автореферат разослан _____ 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук



Кулик Н.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В последние годы усилия многих исследователей направлены на разработку и совершенствование технологии получения сплавов редкоземельных металлов (РЗМ) с никелем, обладающих высокоэффективными каталитическими, магнитными и сорбционными свойствами, повышенной жаростойкостью, сверхпроводимостью. Одним из путей решения этих задач является использование в качестве реакционных сред для осуществления химических и электрохимических процессов солевых расплавов. В связи с тем, что объемное легирование редкоземельными металлами, улучшая отдельные характеристики сплавов, зачастую ухудшает их прочностные возможности, как более перспективное следует рассматривать поверхностное легирование металлов и сплавов, которое в расплавленных солевых средах может быть осуществлено электровосстановлением. Методы электровосстановления в расплавленных солях, благодаря простоте оформления технологического процесса, хорошей воспроизводимости результатов и высокой равномерности покрытий, находят все более широкое применение в практике получения сплавов-покрытий и порошковых сплавов.

Необходимой предпосылкой создания технологии получения интерметаллических соединений (ИМС) никель-РЗМ является наличие развитой теории, базирующейся на достоверной информации о физико-химических свойствах расплавленных смесей, в первую очередь, перспективных с точки зрения их практического применения, о процессах, протекающих при их взаимодействии с металлами, об ионном состоянии, о механизмах переноса, катодного восстановления металлов в расплавах и процессах образования ИМС.

Однако, имеющаяся информация о механизме катодного восстановления ионов РЗМ в расплаве зачастую неполна, в частности для таких металлов, как празеодим, неодим, тербий и гольмий.

Целью работы явилось установление закономерностей электрохимического восстановления ионов неодима, празеодима, тербия и гольмия в хлоридных расплавах и разработка методов электрохимического синтеза интерметаллических соединений празеодима, неодима и тербия с никелем.

В связи с этим были сформулированы следующие **задачи**:

- исследование методами циклической вольтамперометрии и хронопотенциометрии восстановления неодима, празеодима, тербия и гольмия на инертном катоде в эквимольном расплаве хлоридов натрия и калия в диапазоне температур 1073-1173 К;

- изучение методом циклической вольтамперометрии восстановления неодима, празеодима и гольмия на никелевом электроде в эквимольном расплаве хлоридов натрия и калия;

- синтез в хлоридном расплаве интерметаллических соединений Ni-Ln (где Ln – Ho, Pr, Nd) с использованием потенциостатического электролиза;

- разработка способа получения сплавов-покрытий Ni-Ln (где Ln – Ho, Pr, Nd) методом короткозамкнутого гальванического элемента.

Научная новизна:

1. Определен механизм электровосстановления ионов неодима, празеодима, тербия и гольмия в эквимольном расплаве хлоридов натрия и калия.

2. Установлены закономерности катодного восстановления ионов неодима, празеодима и гольмия на никелевом электроде.

3. Разработаны научные основы синтеза интерметаллических соединений никеля с редкоземельными металлами (Ho, Pr, Nd) методами потенциостатического электролиза и короткозамкнутого элемента.

Практическая ценность работы. Результаты исследований могут быть использованы при разработке технологии электрохимического высокотемпературного синтеза ИМС Ni-Ln в хлоридных расплавах.

Методы исследований

При решении поставленных в работе задач были использованы следующие методы: циклическая вольтамперометрия, хронопотенциометрия, потенциостатический электролиз, метод короткозамкнутого элемента, рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия.

На защиту выносятся:

1. Закономерности процессов электровосстановления ионов неодима, празеодима, гольмия и тербия на молибденовом и никелевом катоде в эквимольном расплаве NaCl-KCl.

2. Результаты расчета коэффициентов диффузии ионов празеодима, гольмия, неодима и тербия в расплаве NaCl-KCl.

3. Метод синтеза интерметаллических сплавов-покрытий никель-неодим, никель-празеодим, никель-гольмий с помощью потенциостатического электролиза.

4. Результаты расчета коэффициентов реакционной диффузии в твердой фазе при образовании ИМС неодима, празеодима и гольмия с никелем.

5. Способ получения диффузионного бестокового покрытия на основе редкоземельного металла на никеле или никелевом сплаве.

6. Механизмы восстановления неодима, празеодима и гольмия на никелевой подложке в хлоридном расплаве.

Личный вклад автора заключается в анализе литературных данных, подготовке и проведении экспериментов, обработке результатов. Постановка цели и задач исследований, обсуждение и обобщение полученных данных проводились совместно с научным руководителем доцентом, кандидатом химических наук Елькиным О.В. Микрофотографии методом электронной микроскопии получены на оборудовании НОЦ «Нанотехнологии» ФГБОУ ВО «ВятГУ» ассистентом кафедры Неорганической и физической химии Ананченко Б.А.

Публикации. Основное содержание диссертационной работы изложено в 2 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, в 1 монографии, депонированной в ВИНТИ, в 16 тезисах докладов российских и международных конференций. Зарегистрирован патент № RU2547585 на способ получения сплавов-покрытий.

Апробация работы.

Результаты работы доложены и обсуждены на XIV Всероссийском научном совещании «Совершенствование технологии гальванических покрытий» – г. Киров, 2009 г; на XV Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов, г. Нальчик, 2010 г; на Всероссийской научно-технической конференции «Общество-наука-инновации», г. Киров, 2010 г; на XLIX Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс», г. Новосибирск, 2011 г; на XV Всероссийском научном совещании «Совершенствование технологии гальванических покрытий» – г. Киров, 2012 г; на XVI Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов, г. Екатеринбург, 2013 г.; на II научно-технической конференции магистрантов и аспирантов ведущих университетов России «Химия в федеральных университетах», г. Екатеринбург, 2014 г; на Всероссийской ежегодной научно-практической конференции «ОБЩЕСТВО, НАУКА, ИННОВАЦИИ», г. Киров, 2015 г.; на VII Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології», г. Днепропетровск, Украина, 2015 г.; на Второй Всероссийской конференции с международным участием «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов», г. Апатиты, 2015 г..

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы и 4 приложений. Материал работы изложен на 147 страницах, включая 162 рисунка, 8 таблиц, список литературы из 138 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** представлено обоснование выбранной темы, отражены актуальность и научная новизна диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования.

Первая глава содержит аналитический обзор литературы. Приведены сведения о применении редкоземельных металлов и их соединений. Собраны данные об исследованиях электрохимического поведения ионов РЗМ в ионных расплавах. Отмечается отсутствие полноты сведений, имеющих в литературе, о процессах получения ИМС неодима, празеодима и гольмия с переходными металлами из расплавленных солей.

Во **второй главе** описаны аналитические и электрохимические методы исследования, приведены методики проведения экспериментов и подготовки реактивов, дано описание конструкций электрохимической ячейки и электрода сравнения. В работе использовались следующие методы: циклическая вольтамперометрия (ЦВА), хронопотенциометрия (ХП), потенциостатический электролиз, метод короткозамкнутого элемента. В качестве фонового электролита была использована эквимольная смесь NaCl–KCl; исходные соли предварительно перекристаллизовывались и затем сплавлялись в атмосфере очищенного от кислорода и влаги аргона. Обезвоживание кристаллогидратов хлоридов до чистого безводного хлорида проводилось в токе паров тетрахлорида углерода по известной методике. Электрохимические исследования проводились с помощью потенциостата-гальваностата Р-150I фирмы «Elins». В работе также использовался рентгенофазовый анализ (РФА) на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (Япония), в CuK_α – излучении при комнатной температуре. Исследования микроструктуры полученных образцов покрытий проводились методом сканирующей электронной микроскопии на приборе JSM-6510 LV (Япония).

В качестве рабочих были использованы молибденовый и никелевый электроды. Электродом сравнения служил свинцовый электрод, калиброванный по хлорному электроду. Контейнер для расплава и

вспомогательный электрод были выполнены из стеклоуглерода марки СУ-2000. Точную концентрацию соли РЗМ в расплаве после опыта определяли методом комплексонометрического титрования.

Третья глава посвящена изучению электрохимического поведения ионов Ho^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+} и Nd^{3+} на инертном электроде в расплавленной эквимольной смеси хлоридов натрия и калия.

В данной главе описаны экспериментальные данные по изучению механизма восстановления ионов лантаноидов методом циклической вольтамперометрии. Отсутствие посторонних пиков на вольтамперограмме растворителя до потенциала восстановления щелочного металла и совпадение катодной и анодной ветви вольтамперограммы свидетельствует об отсутствии примесей в фоновом электролите.

При введении в расплав трихлорида гольмия, празеодима или тербия на циклических вольтамперограммах фиксируются по одному катодному пику тока и соответствующие им анодные пики тока (рисунки 1-3). Вольтамперограмма расплава, содержащего трихлорид неодима имеет один катодный и два анодных пика тока (рисунок 4).

На основе таких диагностических критериев, как разность потенциалов пика и полупика, разность потенциалов анодного и катодного пиков, а также зависимости плотности тока пика от квадратного корня из скорости развертки потенциала (график для процесса восстановления ионов гольмия представлен на рисунке 5, зависимости для празеодима, тербия и неодима имеют аналогичный характер) по теории циклической вольтамперометрии электродные процессы восстановления ионов Ho^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+} и Nd^{3+} являются обратимыми при скоростях развертки потенциала до 250 мВ/с в изученном интервале температур и контролируются диффузией ионов РЗМ в расплаве.

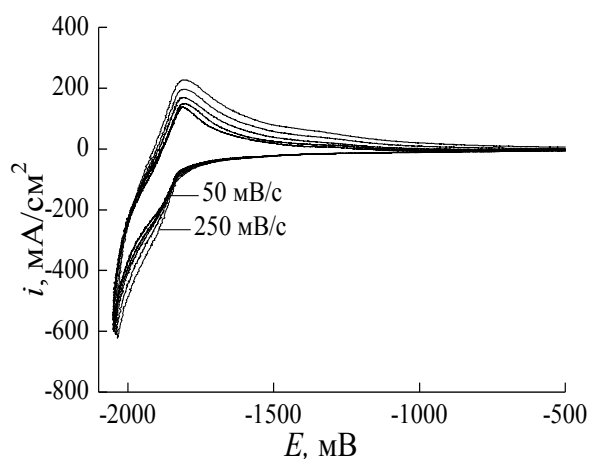


Рисунок 1 – Циклическая вольтамперная кривая расплава NaCl-KCl-NbCl₃ при скоростях развертки потенциала от 50 до 250 мВ/с, T=1073 К, ω(NbCl₃)=3%, электрод сравнения свинцовый

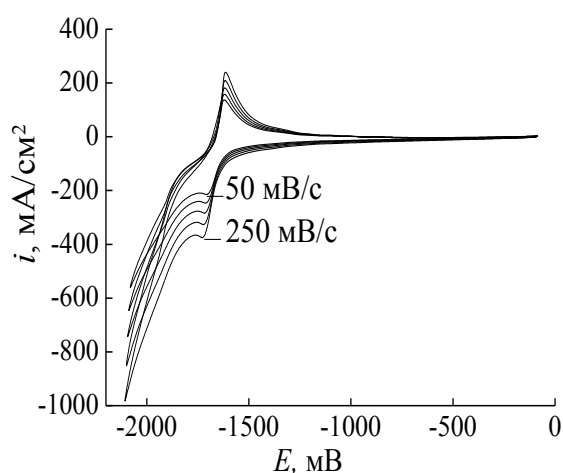


Рисунок 2 – Циклическая вольтамперная кривая расплава NaCl-KCl-PrCl₃ при скоростях развертки потенциала от 50 до 250 мВ/с, T=1073 К, ω(PrCl₃)=3%, электрод сравнения свинцовый

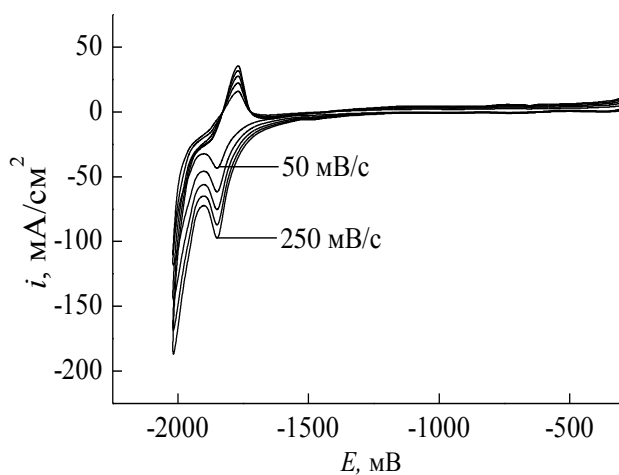


Рисунок 3 – Циклическая вольтамперная кривая расплава NaCl-KCl-TbCl₃ при скоростях развертки потенциала от 50 до 250 мВ/с, T=1073 К, ω(TbCl₃)=3%, электрод сравнения свинцовый

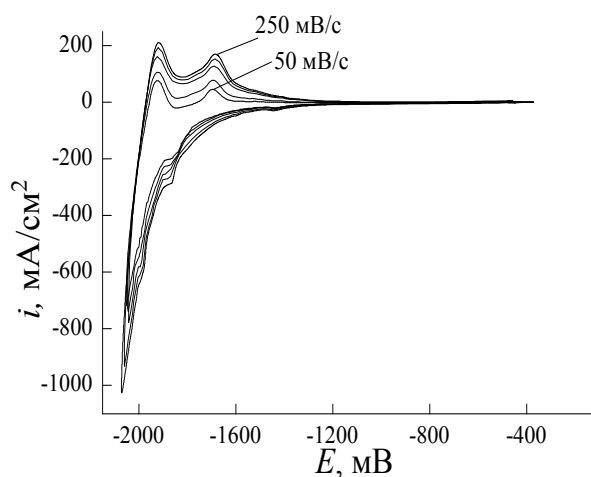


Рисунок 4 – Циклическая вольтамперная кривая расплава NaCl-KCl-NdCl₃ при скоростях развертки потенциала от 50 до 250 мВ/с, T=1073 К, ω(NdCl₃)=3%, электрод сравнения свинцовый

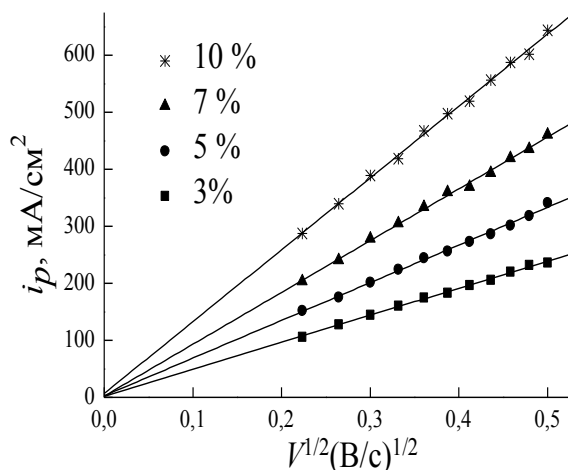


Рисунок 5 – Зависимость плотности тока пика от квадратного корня из скорости развертки потенциала при восстановлении ионов гольмия из расплава NaCl-KCl-GaCl₃ при T=1073 К в диапазоне содержания хлорида гольмия в расплаве 3-10 масс.%

Таким образом, коэффициенты диффузии ионов празеодима, гольмия и тербия рассчитывали по уравнению Рендлса-Шевчика для случая образования твердой восстановленной фазы на катоде:

$$I_p = 0,610 \cdot (nF)^{3/2} C_0 S \cdot \left(\frac{Dv}{RT} \right)^{1/2} \quad (1)$$

Расчет коэффициентов диффузии ионов неодима вели по уравнению:

$$I_p = 0,446 \cdot (nF)^{3/2} C_0 S \cdot \left(\frac{Dv}{RT} \right)^{1/2} \quad (2)$$

Результаты расчетов приведены в таблице 1. По температурным зависимостям коэффициентов диффузии были рассчитаны энергии активации лимитирующей стадии доставки.

Также в данной главе описаны экспериментальные данные по изучению механизма восстановления ионов лантаноидов методом хронопотенциометрии. На рисунке 6 представлена хронопотенциограмма расплава, содержащего трихлорид гольмия. На фоновой кривой отсутствуют площадки вплоть до потенциала восстановления щелочного металла, что говорит об отсутствии примесей. На хронопотенциограммах, снятых в расплаве с добавлением трихлорида гольмия имеется одна площадка восстановления. На хронопотенциограммах, снятых в расплавах, содержащих

трихлориды празеодима, неодима и тербия, также было зафиксировано по одной площадке восстановления лантаноида.

В соответствии с известными диагностическими критериями теории хронопотенциометрии были построены графики зависимостей полризации катода от величин $\ln(1-(t^{1/2})/\tau^{1/2})$ и $\ln((\tau^{1/2}-t^{1/2})/t^{1/2})$, а также зависимости $i \cdot \tau^{1/2}$ от плотности тока на катоде. Данные зависимости для процесса восстановления ионов гольмия представлены на рисунках 7-9 соответственно.

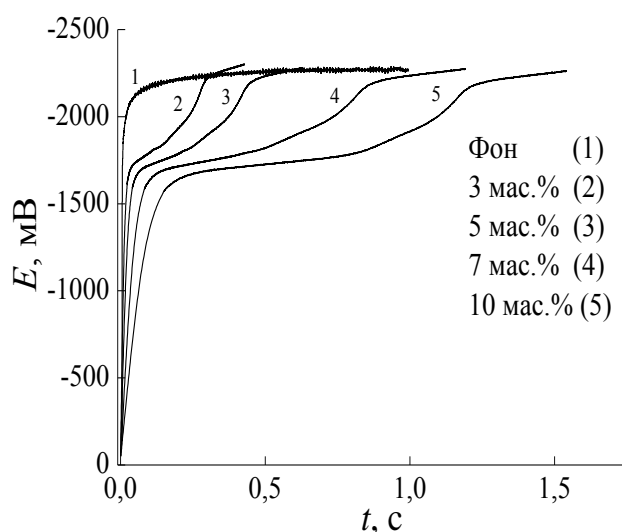


Рисунок 6 – Хронопотенциограмма расплава NaCl-KCl-HoCl₃, T=1073 К, диапазон содержания хлорида гольмия 3-10 масс.%, электрод сравнения свинцовый

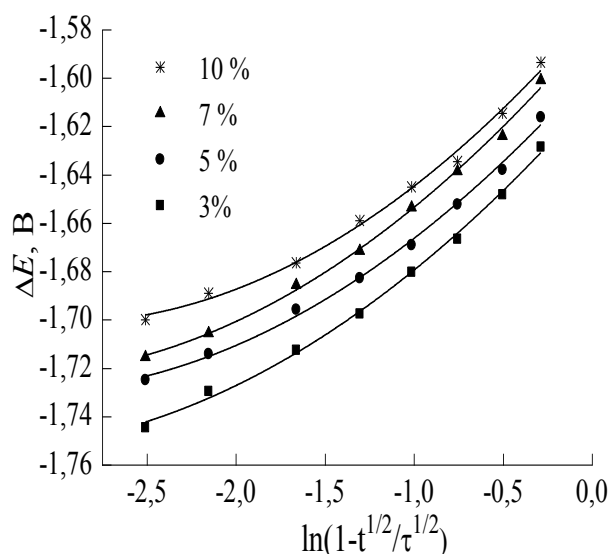


Рисунок 7 – Зависимость ΔE от $\ln(1-t^{1/2}/\tau^{1/2})$ для процесса электровосстановления гольмия при $\omega(\text{HoCl}_3) = 3-10 \%$, T=1073 К

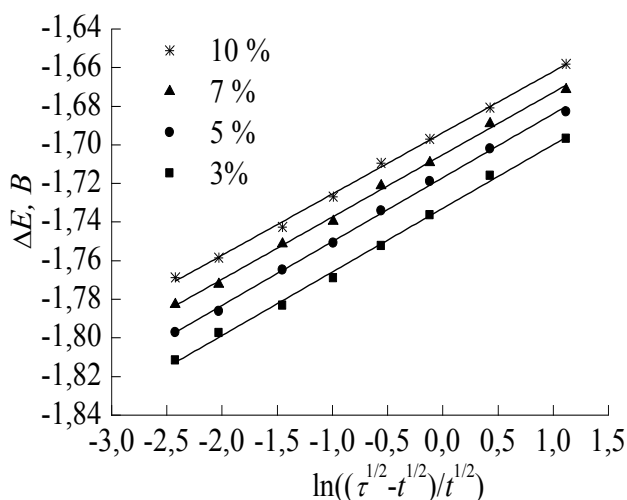


Рисунок 8 – Зависимость ΔE от $\ln((\tau^{1/2} - t^{1/2})/t^{1/2})$ для процесса электровосстановления гольмия при $\omega(\text{HoCl}_3) = 3-10 \%$, $T=1073 \text{ K}$

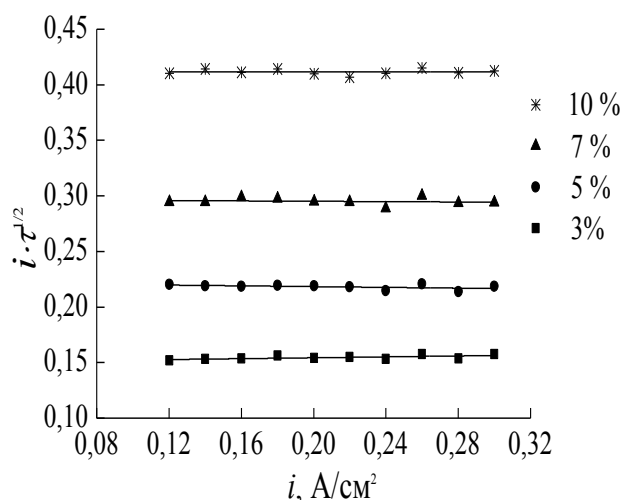
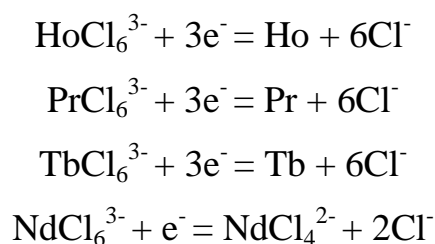


Рисунок 9 – Зависимость $i \cdot \tau^{1/2}$ от плотности тока для процесса электровосстановления гольмия при $\omega(\text{HoCl}_3) = 3-10 \%$, $T=1073 \text{ K}$

Зависимости на рисунках 8 и 9 имеют линейный характер (аналогичные зависимости получены для празеодима, тербия и неодима), что, в соответствии с теорией хронопотенциометрии, указывает на обратимость исследуемых процессов катодного восстановления. Число электронов, участвующих в реакции восстановления, рассчитывали по уравнению:

$$E = \varphi_{\tau/4} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln\left(\frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{t^{1/2}}\right) \quad (3)$$

Количества электронов, рассчитанные по уравнению (3), в пределах погрешности измерений составили 3 для ионов празеодима, тербия и гольмия, и 1 для ионов неодима. Исходя из этого, механизм катодного восстановления ионов изученных металлов можно представить схемами:



Коэффициенты диффузии ионов РЗМ в расплаве рассчитывали по уравнению Санда для обратимых процессов:

$$i \cdot \tau^{1/2} = \frac{\pi^{1/2}}{2} \cdot C \cdot n \cdot F \cdot D^{1/2} \quad (4)$$

По температурным зависимостям коэффициентов диффузии были рассчитаны величины энергии активации диффузии в расплаве. Результаты расчетов коэффициентов диффузии и величин энергии активации приведены в таблице 1.

Коэффициенты диффузии ионов гольмия и тербия выше коэффициента диффузии ионов неодима и празеодима, что объясняется различиями эффективных радиусов ионов вследствие лантаноидного сжатия. Наблюдается рост величины энергии активации в ряду Tb-Ho-Pr-Nd, что можно объяснить затруднением подвижности комплексных группировок LnCl_6^{3-} с увеличением их размеров в данном ряду.

В главе 4 приведены результаты исследования процессов катодного восстановления ионов празеодима, гольмия и неодима на никеле. Глава состоит из 3 разделов. В разделе 4.1 приведены данные циклической вольтамперометрии расплава NaCl-KCl, содержащего ионы празеодима, гольмия и неодима на никелевом катоде (рис. 10-12).

Таблица 1 – Коэффициенты диффузии ионов LnCl_6^{3-} в расплаве NaCl-KCl в зависимости от температуры и концентрации ($D \cdot 10^5$, cm^2/c)

ω , %	$C \cdot 10^4$, моль/см ³	Температура, К										E_a , кДж/моль	
		1073		1098		1123		1148		1173			
		ЦВА	ХП	ЦВА	ХП	ЦВА	ХП	ЦВА	ХП	ЦВА	ХП	ЦВА	ХП
HoCl_6^{3-}													
3	1,43	1,84	1,89	1,97	2,03	2,09	2,15	2,31	2,28	2,60	2,53	27,4	28,9
5	2,37	1,48	1,33	1,50	1,35	1,62	1,45	1,72	1,51	1,81	1,67	22,4	23,0
7	3,33	1,40	1,26	1,45	1,31	1,57	1,41	1,57	1,41	1,65	1,51	20,6	22,2
10	4,75	1,34	1,20	1,40	1,26	1,46	1,31	1,51	1,36	1,57	1,41	14,5	20,3
PrCl_6^{3-}													
3	1,65	1,55	1,46	1,75	1,65	1,90	1,79	1,98	1,86	2,23	2,10	33,3	34,1
5	2,75	1,22	1,15	1,29	1,21	1,39	1,31	1,52	1,43	1,74	1,64	29,1	30,6
7	3,85	1,14	1,07	1,19	1,12	1,29	1,21	1,43	1,34	1,54	1,45	26,0	28,1
10	5,49	1,12	1,05	1,16	1,09	1,23	1,16	1,38	1,30	1,47	1,38	25,7	26,4
TbCl_6^{3-}													
3	1,7	1,89	1,80	2,03	1,93	2,15	2,04	2,28	2,17	2,53	2,40	29,2	31,4
5	2,83	1,33	1,26	1,35	1,28	1,45	1,38	1,51	1,43	1,67	1,59	24,4	26,4
7	3,96	1,26	1,20	1,31	1,24	1,41	1,34	1,41	1,34	1,51	1,43	23,0	24,6
10	5,65	1,20	1,14	1,26	1,20	1,31	1,24	1,36	1,29	1,41	1,34	22,4	23,5
NdCl_6^{3-}													
3	1,63	1,65	1,56	1,85	1,76	2,02	1,91	2,09	1,99	2,36	2,24	35,3	38,3
5	2,72	1,29	1,23	1,36	1,29	1,47	1,40	1,61	1,53	1,85	1,75	32,7	34,1
7	3,81	1,21	1,15	1,26	1,20	1,37	1,30	1,52	1,44	1,63	1,55	27,3	32,2
10	5,44	1,19	1,13	1,23	1,17	1,30	1,24	1,46	1,39	1,56	1,48	26,2	28,8

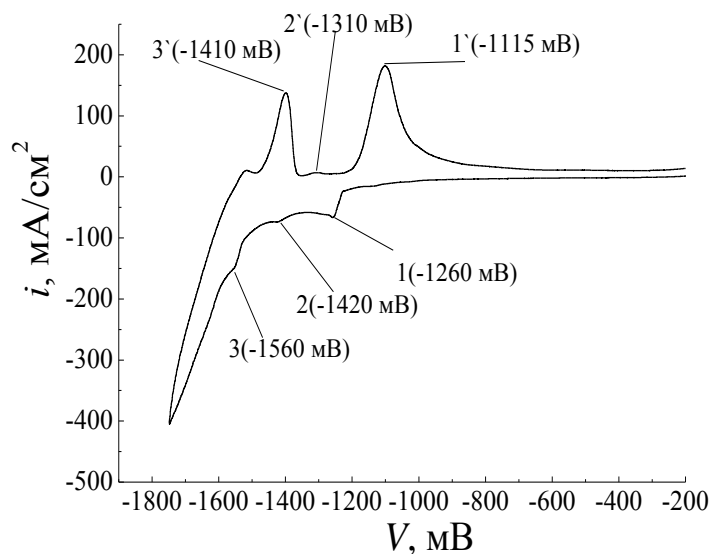


Рисунок 10 – Циклическая вольтамперная кривая расплава NaCl-KCl-PrCl₃ на никелевом катоде при скорости развертки потенциала 50 мВ/с, T=1073 К, ω(PrCl₃)=3%, электрод сравнения свинцовый

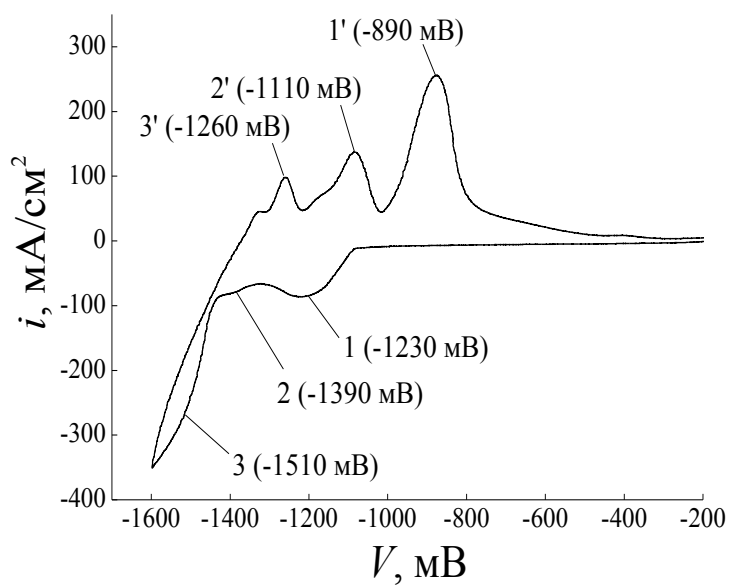
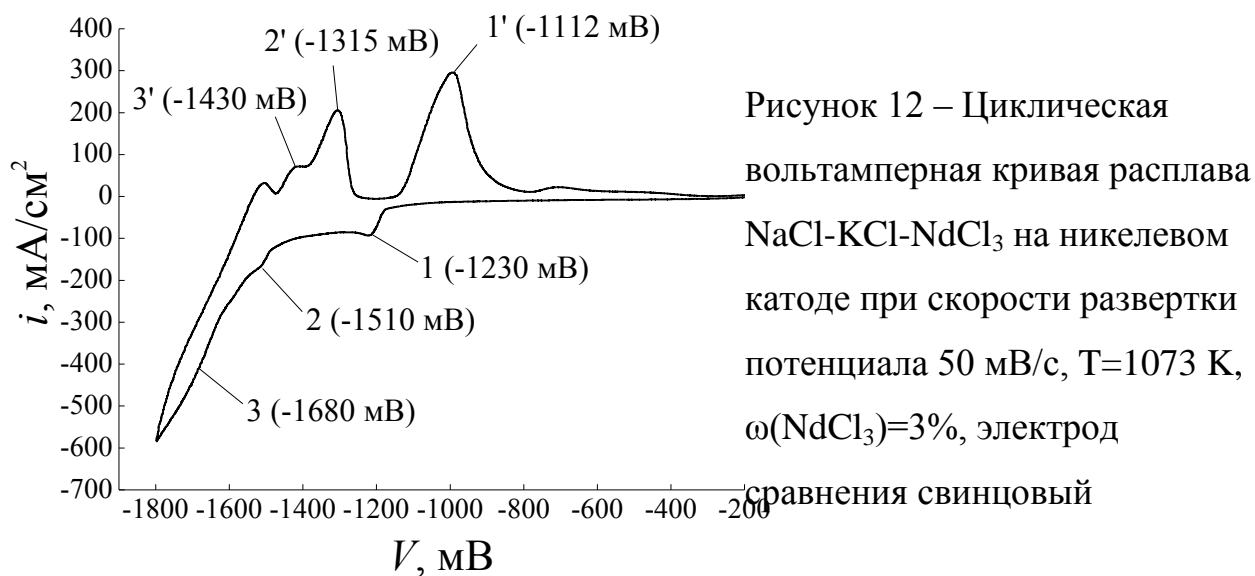


Рисунок 11 – Циклическая вольтамперная кривая расплава NaCl-KCl-HoCl₃ на никелевом катоде при скорости развертки потенциала 50 мВ/с, T=1073 К, ω(HoCl₃)=3%, электрод сравнения свинцовый.



Для каждого из трех изученных лантаноидов на циклических кривых фиксируется по три катодных и три анодных пика тока, соответствующих интерметаллическим соединениям различного состава. Деполяризация электрода, в сравнении с инертным катодом, достигает при этом 0,7 В, что объясняется пониженной активностью редкоземельного металла в сплаве. На основании этих данных можно сделать вывод о возможности синтеза ИМС на никеле с электроотрицательными металлами, в том числе, тех, которые не выделяются из расплавов в металлическом виде. В качестве рабочих потенциалов электролиза выбирались наиболее отрицательные из тех, что были получены на циклических вольтамперограммах, с целью получения наиболее богатых по редкоземельному металлу фаз и для ускорения процесса. Таким образом, электролиз проводили при $E_{Pt} = -1560$ мВ, $E_{Ho} = -1510$ мВ, $E_{Nd} = -1680$ мВ в течение часа.

Зависимость плотности катодного тока от времени при получении покрытия никель-гольмий представлена на рисунке 13.

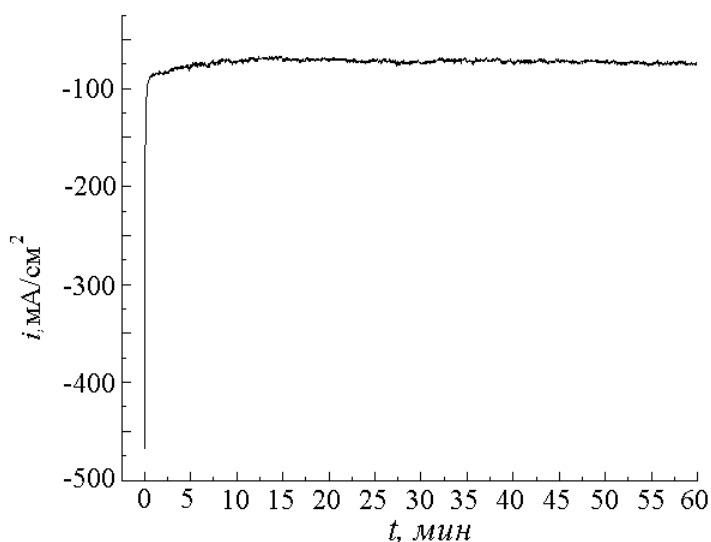


Рисунок 13 – Зависимость плотности тока электролиза от времени при получении покрытия Ni-Ho, $\tau=1$ час, $T=1073$ К, $E=-1510$ мВ относительно свинцового электрода сравнения, $\omega(\text{HoCl}_3)=3\%$.

Как видно, в начальный момент времени катодная плотность тока весьма высока и достигает 460 mA/cm^2 , но быстро падает до 75 mA/cm^2 , затем незначительно увеличивается до 85 mA/cm^2 в течение следующего часа электролиза, с выходом на стационарный процесс образования ИМС. Строение и фазовый состав полученных покрытий Ni-Ln проводили методами РФА, металлографического анализа, сканирующей электронной микроскопии. Была измерена микротвердость полученных покрытий. Результаты анализов представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты металлографического анализа образцов покрытий Ni-Ho, Ni-Pr и Ni-Nd.

Образец	Т, К	Привес, кг/м^2	Толщина покрытия, мкм	Состав по РФА	Микротвердость	
					Покрытие	Основа (Ni)
Ni-Ho	1073	0,15	100	HoNi_2	557,4	114,1
Ni-Pr	1073	0,11	80	PrNi_2	499,4	
Ni-Nd	1073	0,10	75	NdNi_2	515,4	

Для всех систем в результате потенциостатического электролиза были получены однофазные покрытия состава LnNi_2 (где Ln – Pr, Ho, Nd). Таким образом, можно сделать вывод о том, что в условиях потенциостатического электролиза при потенциалах, соответствующих пикам восстановления РЗМ на никелевом катоде на циклических вольтамперных кривых, можно получать однофазные интерметаллические покрытия заданной толщины.

Были рассчитаны коэффициенты реакционной диффузии в твердой фазе при образовании ИМС неодима, празеодима и гольмия с никелем по уравнению:

$$\tilde{D} = \left(\frac{P}{M} \right)^2 \cdot \left(\frac{V_c \cdot 3\pi}{\tau \cdot N^2} \right) \quad (5)$$

Данные расчета приведены в таблице 3. По температурным зависимостям коэффициента реакционной диффузии были рассчитаны величины энергии активации реакционной диффузии в твердой фазе.

Таблица 3 – Коэффициенты реакционной диффузии в твердой фазе празеодима, гольмия и неодима в никеле

Т, К	$\tilde{D} \cdot 10^8, \text{ см}^2/\text{с}$		
	Ni-Ho	Ni-Pr	Ni-Nd
1073	0,44	0,31	0,30
1098	0,93	0,64	0,57
1123	1,90	1,35	1,21
1148	3,76	2,78	2,52
1173	7,22	5,53	5,06
$E_a, \text{ кДж/моль}$	146,3	154,1	156,4

В разделе 4.2 приведены данные экспериментов по получению интерметаллических соединений гольмия, празеодима и неодима на никеле методом короткозамкнутого элемента. Суть метода заключается в том, что для осуществления процесса катодного восстановления ионов РЗМ из расплава, вместо внешнего источника тока, используется гальванический элемент, составленный из жидкометаллического свинцового анода, содержащего растворенный щелочной металл и никелевого катода, электролитом служит расплав NaCl-KCl, содержащий соответствующие хлориды РЗМ. Получение сплавов-покрытий осуществляется в два этапа. Вначале проводится насыщение расплавленного свинцового электрода щелочным металлом при помощи гальваностатического электролиза, при этом образец из никеля находится над расплавом. Насыщение ведется до выхода стационарного потенциала свинцового электрода на постоянное значение, свидетельствующее о достижении предела растворимости щелочного металла в свинце в условиях эксперимента. Постоянное значение стационарного потенциала катода достигалось за время от 15 до 30 минут, в зависимости от массы свинца (30-45 г), величина тока электролиза составляла 700 мА (рисунок14).

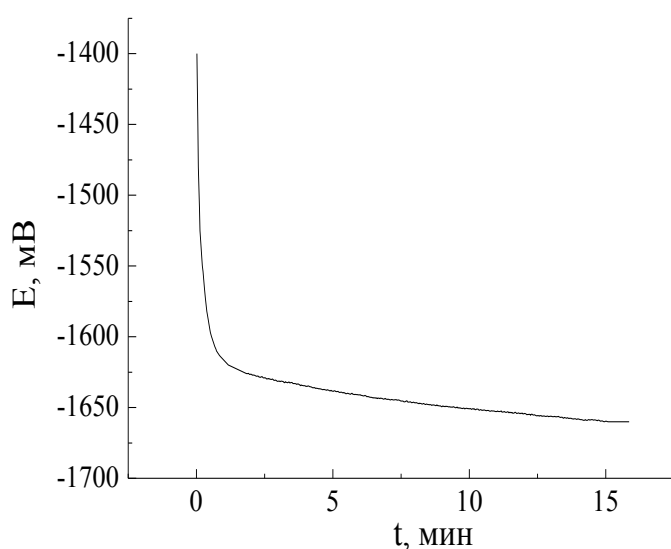


Рисунок 14 – Зависимость потенциала свинцового электрода при ведении гальваностатического процесса насыщения свинца щелочным металлом, электрод сравнения свинцовый.

По достижении постоянного потенциала свинцового катода электролиз прекращали, в расплав вносили хлорид редкоземельного металла, опускали в расплав никелевый образец и замыкали его со свинцовым электродом.

Процесс ведется с контролем потенциала замкнутой системы электродов (свинцовый анод – никелевый образец) и прекращается, когда данный потенциал перестает меняться с течением времени (рисунок 15).

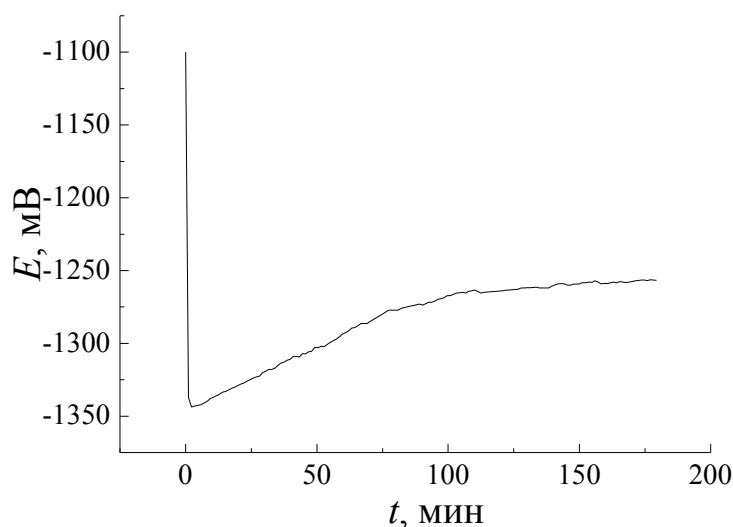


Рисунок 15 – Зависимость разности потенциалов между электродами свинцовый анод – никелевый образец и электрода сравнения от времени (t) при получении покрытия Ni-Pr

Преимущество метода заключается в том, что скорость образования интерметаллида не контролируется принудительно внешним источником тока и процесс протекает максимально приближенно к равновесным условиям. Это позволяет избежать дендритообразования, покрытия имеют гладкую поверхность.

Строение и фазовый состав покрытий Ni-Ln, полученных методом короткозамкнутого элемента, проводили методами РФА, металлографического анализа, сканирующей электронной микроскопии, а также была измерена микротвердость полученных сплавов. Для всех систем в результате потенциостатического электролиза были получены однофазные

покрытия состава LnNi_5 (где Ln – Ho, Pr, Nd). Результаты анализов представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Результаты анализа образцов покрытий Ni-Ho, Ni-Pr и Ni-Nd.

Образец	Т, К	Привес, кг/м ²	Толщина покрытия, мкм	Состав по РФА	Микротвердость	
					Покрытие	Основа (Ni)
Ni-Ho	1073	0,051	60	HoNi_5	577,0	114,1
Ni-Pr	1073	0,038	50	PrNi_5	481,8	
Ni-Nd	1073	0,036	45	NdNi_5	396,9	

Таким образом, метод короткозамкнутого элемента позволяет получать на никелевом катоде однофазные интерметаллические покрытия в условиях, более приближенных к равновесным, чем методом потенциостатического электролиза.

Исходя из данных циклических вольтамперограмм на никелевом электроде и данных по кинетике восстановления неодима, празеодима и гольмия на инертном электроде, а также сведений о склонности ионов Nd^{2+} к реакции диспропорционирования при температурах выше 700 К, механизм получения покрытий ИМС на основе никеля можно представить схемами, изображенными на рисунках 16, 17.

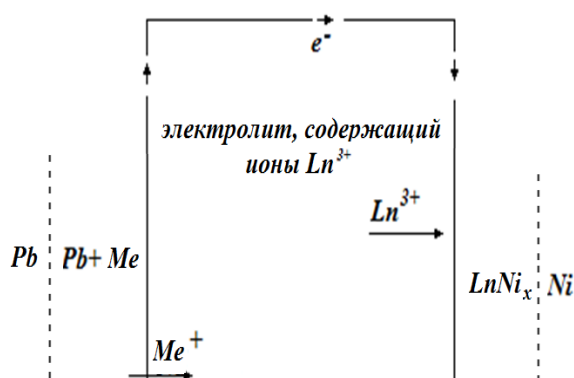


Рисунок 16 – Механизм образования интерметаллических соединений в эквимольном расплаве NaCl-KCl на никелевом электроде (Ln – Ho, Pr; Me – Na, K)

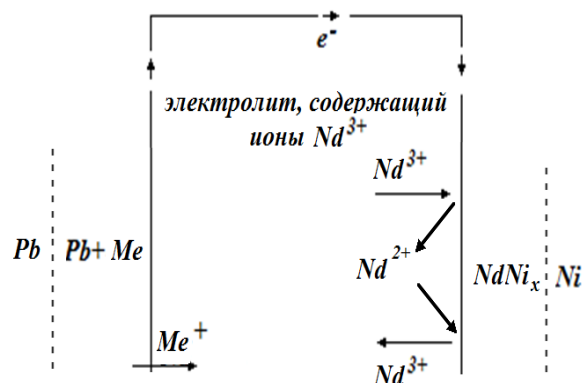
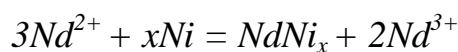
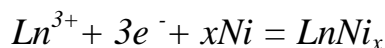


Рисунок 17 – Механизм образования интерметаллических соединений в эквимольном расплаве NaCl-KCl на никелевом электроде на основе неодима (Me – Na, K)

Таким образом, сплавообразование никеля с неодимом осуществляется по реакции диспропорционирования:



а сплавообразование никеля с гольмием и празеодимом по реакции:



ВЫВОДЫ

1. Установлено, что процесс восстановления ионов гольмия, празеодима, тербия и неодима из эквимольного расплава NaCl-KCl при температурах 1073-1173 К протекает обратимо в изученных условиях.

2. Показано, что ионы гольмия, празеодима и тербия разряжаются на инертном электроде по 3^x -электронному механизму, а для ионов неодима наблюдается перезаряд до 2^x -валентного состояния.

3. Найдены коэффициенты диффузии ионов празеодима, гольмия, неодима и тербия в расплавленной эквимольной смеси хлоридов натрия и калия, которые составили $(1,19-2,60) \cdot 10^{-5}$ см²/с, что согласовывается с данными, полученными в других фоновых электролитах. Наблюдается рост коэффициентов диффузии в ряду Nd-Pr-Tb-No, что объясняется различием эффективных ионных радиусов группировок LnCl_6^{3-} , вследствие лантаноидного сжатия. Наблюдается рост величины энергии активации в ряду Tb-No-Pr-Nd, что можно объяснить затруднением подвижности комплексных группировок LnCl_6^{3-} с увеличением их размеров.

4. Впервые методом циклической вольтамперометрии найдены потенциалы образования интерметаллических соединений неодима, празеодима и гольмия на никеле.

5. Впервые с помощью высокотемпературного электрохимического синтеза получены однофазные сплавы-покрытия состава HoNi_2 , PrNi_2 и NdNi_2 .

6. Впервые методом короткозамкнутого элемента было произведено диффузионное насыщение никеля празеодимом, гольмием и неодимом, в результате чего получены однофазные сплавы-покрытия состава LnNi_5 (где Ln – Ho, Pr, Nd).

7. Определен механизм сплавообразования ИМС Ni-Ln (где Ln – Ho, Pr, Nd) реализующийся в методе короткозамкнутого элемента и заключающийся в том, что празеодим и гольмий образуют ИМС Ni-Ln в одну стадию, тогда как неодим образует ИМС с никелем по реакции диспропорционирования с предшествующим восстановлением ионов Nd^{3+} до 2^x -валентного состояния.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Бушуев А.Н.**, Жуковин С.В., Чернова О.В., Кондратьев Д.А. Электровосстановление ионов тербия в эквимольной расплавленной смеси NaCl-KCl. // Перспективы науки. – 2015. – № 6(69) . – С. 172-178.
2. Чернова О.В., Жуковин С.В., **Бушуев А.Н.** Кинетика восстановления хлорида неодима в эквимольном расплаве NaCl-KCl // Расплавы. – 2015. – № 2. – с. 65-73.
3. Патент РФ. 2015 (RU 2547585). Способ получения диффузионного бестокового покрытия на основе редкоземельного металла на детали из никеля или никелевого сплава. Жуковин С.В., **Бушуев А.Н.**, Чернова О.В. Опубликовано 10.04.2015 Бюл. № 10.
4. **Бушуев А.Н.**, Жуковин С.В., Чернова О.В. Определение параметров диффузии фаз HoNi_2 и PrNi_2 по данным о кинетике сплавообразования в условиях гальваностатического режима электролиза // Сб. материалов Всероссийского научного совещания «Совершенствование технологии гальванических покрытий» – Киров, 2009. – С. 28-29.
5. Жуковин С.В., **Бушуев А.Н.**, Чернова О.В. Восстановление ионов неодима и празеодима из расплавленной эквимольной смеси NaCl-KCl // Деп. ВИНТИ 11.10.10. № 575-B2010 – ГОУ ВПО ВятГУ. – Киров, 2010. – 54 с.
6. Жуковин С.В., **Бушуев А.Н.**, Чернова О. В. Восстановление ионов неодима из расплавов хлоридов натрия и калия // Тез. докл. XV Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов, Нальчик, 2010. – т.1. – С.205-206.
7. **Бушуев А.Н.**, Жуковин С.В., Чернова О.В., Кондратьев Д.А. Электрохимическое восстановление ионов неодима из эквимольной смеси NaCl-KCl на покрытии Ni-Nd // Тез. докл. Всероссийской

- научно-технической конференции «Общество-наука-инновации», Киров, 2010. – т. 1. – С. 278-279.
8. Жуковин С.В., Бушуев А.Н., Чернова О.В. Термодинамические параметры окислительно-восстановительной реакции ионов неодима в эквимольном расплаве NaCl-KCl [Электронный ресурс] // Общество, наука, инновации (НТК-2011) : ежегодн. 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 № 3.).
 9. Жуковин С.В., Бушуев А.Н., Чернова О.В. Определение энергии Гиббса при протекании окислительно-восстановительной реакции ионов неодима в хлоридном расплаве // Материалы XLIX Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс», Новосибирск, 2011. – С. 139.
 10. Чернова О.В., Жуковин С.В., Бушуев А.Н. Условно-стандартные потенциалы интерметаллоидного покрытия гольмий-никель в эквимольном расплаве NaCl-KCl, [Электронный ресурс], Общество, наука, инновации (НТК-2012) : ежегодн. всерос. науч.-технич. конф., 16-27 апр. 2012.: сб. материалов / Вят. гос. ун-т; отв. ред. С.Г. Литвинец. – Киров, 2012. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). (Химический факультет. Секция «Прикладная электрохимия». ст. 3.).
 11. Чернова О.В., Жуковин С.В., Бушуев А.Н. Кинетические параметры перезаряда редкоземельных металлов в эквимольном расплаве NaCl-KCl, [Электронный ресурс], Общество, наука, инновации (НТК-2012): ежегодн. всерос. науч.-технич. конф., 16-27 апр. 2012.: сб. материалов / Вят. гос. ун-т; отв. ред. С.Г. Литвинец. – Киров, 2012. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). (Химический факультет. Секция «Прикладная электрохимия». ст. 1.).

12. Чернова О.В., Жуковин С.В., **Бушуев А.Н.** Диффузионное насыщение никеля тербием и гольмием в хлоридных расплавах // Сб. материалов XV Всероссийского научного совещания «Совершенствование технологии гальванических покрытий» – Киров, 2012. – С. 33.
13. Чернова О.В., Жуковин С.В., **Бушуев А.Н.** Определение коэффициентов диффузии неодима в эквимольном расплаве NaCl-KCl // Всероссийская ежегодная научно-практическая конференция «Общество, наука, инновации» (НТК-2013). Секция «Прикладная электрохимия», ХФ : 15-26 апр. 2013.: сб. материалов / Вят. гос. ун-т; отв. ред. С.Г. Литвинец. – Киров, 2013. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). (Химический факультет. Секция «Прикладная электрохимия». ст. 6.).
14. Жуковин С.В., **Бушуев А.Н.**, Чернова О.В. Кинетика восстановления ионов неодима в эквимольном расплаве KCl-NaCl //Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов: материалы XVI Рос. конф. (с междунар. участием): В 2-х т. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2013. – Т. I. – 79-80 с.
15. Жуковин С.В., **Бушуев А.Н.**, Чернова О.В. Определение коэффициентов диффузии гольмия в эквимольном расплаве KCl-NaCl // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов: материалы XVI Рос. конф. (с междунар. участием): В 2-х т. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2013. – Т. I. – 81 с.
16. **Бушуев А.Н.**, Жуковин С.В., Чернова О.В. Кинетика восстановления гольмия из эквимольного расплава KCl-NaCl // Сборник материалов II научно-технической конференции магистрантов и аспирантов ведущих университетов России «Химия в федеральных университетах». – Екатеринбург: УрФУ, 2014. – С. 30-31.
17. Чернова О.В., Жуковин С.В., **Бушуев А.Н.** Кинетика восстановления ионов тербия в эквимольном расплаве NaCl-KCl // Всероссийская ежегодная научно-практическая конференция «ОБЩЕСТВО, НАУКА,

- ИННОВАЦИИ» (НПК-2015) Вят. гос. ун-т; отв. ред. С.Г. Литвинец. – Киров, 2015. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM) . – С. 223-226.
18. **Бушуев А.Н.**, Елькин О.В., Жуковин С.В. Определение коэффициентов диффузии ионов празеодима в эквимольном расплаве NaCl-KCl-PrCl₃ // Вторая Всероссийская конференция с международным участием «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов», 25-27 ноября 2015 г., г. Апатиты.
19. Чернова О.В., Жуковин С.В., **Бушуев А.Н.** Восстановление ионов тербия из эквимольного расплава NaCl-KCl с предшествующей химической реакцией // Всероссийская ежегодная научно-практическая конференция «ОБЩЕСТВО, НАУКА, ИННОВАЦИИ» (НПК-2015) Вят. гос. ун-т; отв. ред. С.Г. Литвинец. – Киров, 2015. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM) . – С. 227-228.
20. **Бушуев А.Н.** Электровосстановление ионов тербия в эквимольной расплавленной смеси NaCl-KCl. // VII Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» ТЕЗИ ДОПОВІДЕЙ, III ТОМ, 27–29 квітня 2015 р., Україна, Дніпропетровськ.

Автор выражает благодарность доценту, кандидату технических наук Жуковину С.В. за ценные указания по методике и постановке эксперимента.