Значительное отличие расчетных и экспериментальных значений свидетельствует о необратимости процесса.

Также на необратимость процесса восстановления указывает скачек потенциала при переходе из анодной области в катодную (рис. 2).

В ионных расплавах трихлорид неодима в основном существует в виде комплексных ионов NdCl_6^{3-} .

Рис. 2. Катодно-анодная вольтамперограмма ($C = 5\%$ масс., $T = 1123\text{ K}$)

Обнаружена линейная зависимость потенциала пика от логарифма скорости развертки потенциала и по уравнению [2]:

$$E_p = -1,14 \frac{RT}{\alpha z F} + \frac{RT}{\alpha z F} \ln \frac{k^\circ}{\sqrt{D}} - \frac{RT}{2\alpha z F} \ln \alpha z V$$

были определены коэффициенты переноса (αz), которые в среднем принимали значения 0,61-0,64 во всем исследованном диапазоне температур и концентраций. Выше приведенная линейная зависимость также указывает на замедленность стадии переноса заряда.

С учетом вышеизложенного можно предложить следующий механизм восстановления:

1. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. // Под ред. С.С. Коровина. М.: МИСИС, 1996. – 376 с.
2. Галус З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974. – 552 с.

Чернова О.В., Коваленко В.Л., Кондратьев Д.А., Коток В.А.

Электролизное насыщение никеля празеодимом из хлоридных расплавов

*ФГБОУ ВО Вятский государственный университет
(Россия, Киров)*

doi:10.18411/lj-11-2018-171

idsp: ljournal-11-2018-171

Аннотация

Получены диффузионные покрытия постоянного состава на никеле с участием празеодима электролизом из хлоридных расплавов. Исследовано влияние температуры и концентрации хлорида празеодима на величину удельного привеса никелевых образцов. Определена энергия активации стадии образования диффузионного покрытия и состав полученного покрытия.

Ключевые слова: трихлорид празеодима, расплавы хлоридов, энергия активации, удельный привес, электролиз

Применение редкоземельных металлов (РЗМ) перспективно для использования в металлургии, машиностроении, химической промышленности, так как покрытия с их использованием обладают комплексом разнообразных физико-химических свойств. При введении небольших количеств РЗМ в металлы, у последних улучшается жаростойкость и коррозионная стойкость. Для придания таких свойств удобным способом является обработка поверхности металлических изделий в расплавах солей редкоземельных металлов [1-3].

Объемное легирование сплавов редкоземельными элементами экономически не выгодно, в связи с этим перспективным способом является поверхностное легирование. Метод электролизного насыщения с использованием хлоридов РЗМ представляется простым и экономически выгодным, так как в ходе этого процесса не требуется использование чистых металлов.

Диффузионное покрытие получали методом электролиза в гальваностатическом режиме с использованием потенциостата IPC-Pro-M. Стеклографитовый тигель с расплавом помещали в кварцевую ячейку. Рабочим электродом был никель, электрод сравнения – свинцовый. Эксперимент проводили в атмосфере очищенного аргона в температурном интервале 1073-1173 К. В качестве электролита использовали эквимольную смесь NaCl-KCl, содержащую 0,5 – 7 % масс. хлоридов празеодима. Подготовка солей проводилась по методике [4].

Перед проведением эксперимента проверяли чистоту эквимольной смеси. На поляризационной кривой не наблюдалось площадки, это свидетельствовало о чистоте фона.

На основании поляризационных кривых были выбраны рабочие плотности тока $i_p = 5 \text{ mA/cm}^2$. Для всех исследованных концентраций и температур электролиз проводили в условиях равного количества пропущенного электричества.

В качестве количественной характеристики скорости образования диффузионного покрытия празеодимом использовали изменение массы исследуемых образцов на единицу площади (удельный привес (P)). Зависимость удельного привеса от температуры и концентрации хлорида празеодима представлена в таблице 1.

Таблица 1.

Удельный привес никелевого образца (104, г/см²)

Т, К	Концентрация PrCl_3 , % масс.				
	0,5	1	3	5	7
1073	8,0	11,0	12,1	12,4	13,4
1098	7,6	11,4	12,5	13,1	13,4
1123	8,6	12,0	13,0	13,3	13,6
1148	9,5	12,4	13,4	13,6	14,0
1173	13,2	13,6	13,6	14,1	14,7

При изучении зависимости удельного привеса от концентрации хлорида празеодима в исследуемом расплаве обнаружено, что наибольшее увеличение удельного привеса происходит при концентрации 1 % масс. При концентрации от 1 % масс. до 7 % масс. значение удельного привеса меняется незначительно. При увеличении температуры удельный привес также возрастает, возможно, это связано с уменьшением вязкости расплава.

Для выяснения фазового состава покрытия был применен рентгенофазовый анализ, который показал наличие диффузионного покрытия состава Ni_2Pr .

Для нахождения энергии активации стадии образования диффузионного покрытия была использована зависимость $\ln P$ от $1/T$. Величина энергии активации $E_a =$

12250 Дж/моль. Данные величины совпадают с энергией активации образования фаз состава Ni_2Pr , полученные в работе [5].

1. Михайличенко А.И., Михлин Е.Б., Патрикеев Ю.Б. Редкоземельные металлы. М.: Металлургия. – 1987. – 232 с.
2. Химия и технология редких и рассеянных элементов / под ред. К.А. Большакова, ч. 2. М.: Высшая школа. – 1976. – 360 с.
3. Ажажа В.М., Борц Б.В., Ванжа А.В., Рыбальченко Н.Д., Шевякова Э.П. Возможности применения редкоземельных элементов при создании конструкционных материалов для атомной промышленности Украины // Вопросы атомной науки и техники. – №1. – 2008. – С. 195 – 201.
4. Toyior M.D. Preparation of anhydrous lanthanon halides. //Chem. Revs., 1962. – т. 14. – № 3. – С.462 – 464.
5. Сорока В.В., Ковалевский А.В., Илющенко Н.Г. Сплавообразование при бестоковом переносе редкоземельных металлов на никелевую подложку в хлоридных расплавах //Расплавы. 1992. – вып.6. – С.38 – 43.

Чернова О.В., Хранилов Ю.П., Коток В.А., Коваленко В.Л.

Электрохимическое восстановление ионов тербия в хлоридных расплавах

*ФГБОУ ВО Вятский государственный университет
(Россия, Киров)*

doi:10.18411/lj-11-2018-172

idsp: ljjournal-11-2018-172

Аннотация

Проведено исследование катодного восстановления ионов тербия в эквимольном расплаве NaCl-KCl . В работе использовался метод поляризационных кривых. Поляризационные кривые строились по кривым выключения одноимпульсного гальваностатического метода. Определены кинетические параметры (коэффициенты переноса, ток обмена) восстановления ионов тербия в эквимольном расплаве NaCl-KCl . Приведены зависимости кинетических параметров от концентрации хлорида тербия и температуры. Предложен механизм восстановления комплексного иона.

Ключевые слова: трихлорид тербия, расплавы хлоридов, кинетические параметры, кривые выключения

Использование редкоземельных элементов (РЗЭ) в качестве легирующих добавок к металлам позволяет получать сплавы, обладающие повышенной прочностью и пластичностью, высокими магнитными свойствами. Для получения таких покрытий и возможностью управления этими процессами весьма важно знание кинетики. В литературе имеются лишь единичные работы по исследованию электрохимического поведения тербия в хлоридных расплавах.

Электровосстановление ионов тербия изучалось в трехэлектродной ячейке, рабочим электродом был молибден, вспомогательным – стеклоуглерод. В качестве электрода сравнения использовался свинцовый. Чтобы избежать образования оксихлоридов, эксперименты проводились в герметичной кварцевой ячейке, в атмосфере очищенного аргона в диапазоне температур 1073–1173 К. В качестве электролита использовали эквимольную смесь NaCl-KCl , содержащую хлорид тербия с концентрацией от 1 до 10 % масс. Подготовка солей, схема установки, ячейка описаны в работе [1, 2].

Для определения тока обмена (i_0) и коэффициентов переноса (αz) использовался гальваностатический метод, который основан на зависимости потенциала электрода от времени при выключении тока.

Кинетические параметры определяли по уравнению Хейфеца и Шейнина:

$$\ln \left| \frac{d \Delta E}{d \tau} \right| = - \frac{\alpha z F}{RT} \Delta E + \ln \frac{i^0}{c_{\text{Д}}}$$