

На рис. 5 представлен фрагмент рентгенограммы порошковой смеси, соскобленной со стенок механоактиватора и шаров, и видно, что линии титана имеют большую интенсивность, чем линии никеля, что отличается от результатов РФА исходного состава (рис. 6).

Сопоставляя полученные данные с ранее проведенной работой [7], можно сделать вывод, что подобные изменения состава во время механической активации происходят вне зависимости от типа мельницы, среды активации и наличия предварительной футеровки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ экспериментально полученных результатов показал, что при использовании предварительной механической активации порошковой смеси титана и никеля (Ti–55,06 мас.%Ni) перед СВС происходят немонокотонные изменения в значениях характеристических температур, которые обусловлены периодическими отклонениями состава механоактивируемой порошковой смеси от перво-

начального. Выявлено, что причина этого – налипание компонентов смеси (преимущественно титана) на мелющие тела и стенки механоактиватора.

Отметим, что подобные изменения состава во время механической активации происходят вне зависимости от типа мельницы, среды активации и наличия предварительной футеровки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Концепция развития СВС как области научно-технического прогресса / Под ред. А. Г. Мержанова. Черноголовка.: Территория, 2003.
2. Корчагин М. А., Григорьева Т. Ф., Бохонов Б. Б. и др. // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39, № 1. С. 51.
3. Shkoda O. A., Terekhova O. G., Itin V. I., Chaluck L. D. // Int. J. of SHS. 2002. Vol. 11, № 2. P. 201.
4. Shkoda O. A., Raskolenko L. G. // Int. J. of SHS. 2010. Vol. 19, № 2. P. 128.
5. Shkoda O. A., Terekhova O. G. // Int. J. of SHS. 2011. Vol. 20, № 4. P. 224.
6. Лепанова О. Е., Голобоков Н. Н., Китлер В. Д. и др. // Физика и химия обработки материалов. 2010. № 6. С. 18.
7. Касацкий Н. Г., Шкода О. А. // Физика и химия обработки материалов. 2012. № 5. С. 71.

УДК 541.135

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ БОРИДНЫХ ФАЗ ЛАНТАНА ИЗ ГАЛОГЕНИДНЫХ РАСПЛАВОВ

© 2014 г. **Х. Б. Кушхов, М. К. Виндижева, Р. А. Мукожева, М. Н. Калибатова**

Кабардино-Балкарский государственный университет (КБГУ) им. Х. М. Бербекова, г. Нальчик

Статья поступила в редакцию 06.05.13 г., доработана 21.02.14 г., подписана в печать 26.02.14 г.

Х. Б. Кушхов – докт. хим. наук, профессор кафедры неорганической и физической химии КБГУ (360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173). E-mail: hasbikushkhov@yahoo.com.

М. К. Виндижева – канд. хим. наук, доцент той же кафедры. E-mail: madzera_vin@yahoo.com.

Р. А. Мукожева – канд. хим. наук, ст. преподаватель той же кафедры. E-mail: karashaeva@mail.ru.

М. Н. Калибатова – аспирант той же кафедры. E-mail: nafonova.marina@yandex.ru.

Установлены закономерности процесса совместного электровосстановления ионов лантана и бора в хлоридно-фторидных расплавах и определены оптимальные условия электрохимического синтеза дисперсных порошков боридов LaB_6 и LaB_4 .

Ключевые слова: боридные фазы лантана, дисперсные порошки, электрохимический синтез, хлоридно-фторидный расплав.

There were determined relationships of joint electron reduction process of lanthanum and boron ions in chloride-fluoride melts and established optimal conditions of electrochemical synthesis of borides' fine dispersed powders LaB_6 and LaB_4 .

Key words: lanthanum boride phases, fine dispersed powders, electrochemical synthesis, chloride-fluoride melt.

Области применения соединений на основе редкоземельных металлов (РЗМ) с каждым годом расширяются. Высококачественные структурные формы боридов РЗМ усиливают прочность керамических материалов. Гексаборид лантана является огнеупорным керамическим материалом, имеет температуру плавления 2210 °С, устойчив к действию кислот. Обладая высокими эмиссионными характеристиками, устойчивостью к ионному облучению и воздействию вакуума, катоды из кристаллического гексаборида лантана находят широкое применение в катодной электронике. За счет низкой работы выхода эмиссионная способность таких катодов примерно на порядок выше вольфрамовых и намного долговечнее существующих. Уникальные свойства кристаллов гексаборида лантана способны обеспечить стабильное электронное излучение в агрессивных средах.

Первое упоминание о возможности электрохимического синтеза боридов редкоземельных металлов относится еще к 1929 г. В работе [1] путем электролиза расплава, состоящего из смеси фторидов и оксидов лития, бора, магния, к которому добавлялись La_2O_3 и CeO_2 при температурах 1073–1273 К и плотности тока 2,6 А/см², получены чистые кристаллы гексаборидов лантана и церия. Однако из-за сложности процессов и отсутствия четких представлений о многоэлектронных электродных процессах с участием соединений редкоземельных металлов и бора интерес к электрохимическому синтезу в последующие годы ослабел.

В 1960–1970-е гг. были разработаны другие методы получения гексаборида лантана: газофазный, жидкофазный, растворный, полный обзор которых представлен в работе [2]. Начиная с конца 1990-х гг. исследования электродных процессов с участием соединений лантана были возобновлены. Авторами [3] было показано, что в эвтектических расплавах LiCl-KCl и LiCl-KCl-NaCl электровосстановление ионов лантана на вольфрамовом электроде происходит в одну стадию с потенциалом, близким к таковому выделения щелочных металлов. В работе [4] установлено, что потенциал пика $\text{La}^{3+}/\text{La}^0$ в эквимольной смеси $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ находится в области более отрицательных значений, чем в случае расплавленной эвтектики LiCl-KCl .

В наших работах [5, 6] был изучен механизм электровосстановления ионов лантана в распла-

ве KCl-NaCl при $T = 973$ К на серебряном и платиновом электродах и установлено, что данный процесс протекает в одну 3-электронную стадию и осложнен сплавообразованием с материалом электрода.

Авторами [7] установлен механизм электровосстановления ионов LaCl_6^{3-} в расплаве NaCl-KCl-CsCl , определен характер электродного процесса и рассчитаны его кинетические параметры.

Таким образом, перечисленные исследования послужили основой для возрождения интереса к проблеме электрохимического синтеза соединений РЗМ, но на другом уровне. Развитие данного метода получения боридов редкоземельных металлов, в частности борида лантана, возможно только на основе разработки его теоретической базы, а также принципов реализации и управления многоэлектронными электродными реакциями, лежащими в основе электросинтеза.

На первом этапе решения этой сложной задачи можно использовать термодинамическое обоснование высокотемпературного электрохимического синтеза (ВЭС) боридов лантана и определение возможных вариантов и компонентов для его реализации [8]. Для эффективного использования метода ВЭС нужно обладать не только надежной информацией об электрохимическом поведении ионов лантана, но и знать закономерности протекания процесса совместного электровосстановления ионов лантана и бора в галогенидных расплавах.

Поэтому целью настоящей работы являлись установление закономерностей процесса совместного электровосстановления ионов лантана и бора в хлоридно-фторидных расплавах и определение условий электрохимического синтеза дисперсных порошков боридных фаз лантана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Безводные хлориды лантаноидов – сильно гигроскопичные вещества, растворенные в расплаве, которые чрезвычайно чувствительны к присутствию ионов кислорода и влаги. На воздухе они легко гидролизуются, образуя гидраты, поэтому работать с ними нужно в атмосфере инертного газа. С учетом этого опыты выполнялись в атмосфере аргона, очищенного от следов влаги и

кислорода. В этих целях технический аргон пропусклся через колонки с силикагелем и пентаоксидом фосфора, а также через титановую губку, нагретую до 1073 К. Эксперименты проводились в герметичной кварцевой ячейке при температуре 973 К. Контакта расплава с кислородсодержащими материалами тщательно избегали.

В трехэлектродной ячейке рабочим электродом служил вольфрамовый ($d = 0,3$ см) игольчатый электрод. В качестве электрода сравнения использовался погруженный электрод из стеклоуглеродного стержня, запаянного в стекло пирекс. Такой выбор был обусловлен тем, что он позволял избежать применения кислородсодержащих диафрагм. Анодом и одновременно контейнером для расплава служил стеклоуглеродный тигель.

Электрохимический синтез боридных фаз лантана проводился в двухэлектродной ячейке. Накопительным электродом служил вольфрамовый стержень диаметром 0,3–0,9 см, анодом и одновременно контейнером для расплава – стеклоуглеродный тигель.

В качестве растворителя использовалась смесь хлоридов натрия и калия, которую готовили из предварительно перекристаллизованных и высушенных при $T = 423 \div 473$ К под вакуумом хлоридов с последующим их плавлением в атмосфере аргона.

Тетрафторборат калия перед применением перекристаллизовывали в HF с последующей отмычкой в спирте. Ионы лантана вводили в расплав в виде безводного LaCl_3 , который осушали с помощью NH_4Cl по специальной методике [8]. Потенциостатический электролиз проводили с использованием источника с токовой нагрузкой 5 А.

Рентгенофазовый анализ образцов синтезированных соединений осуществляли на рентгеновском дифрактометре Дрон-6.0 в CuK_α -излучении с длиной волны $1,54051 \text{ \AA}$. Съемка велась в интервале углов $\theta = 10 \div 75^\circ$ с заданным шагом $2^\circ/\text{мин}$ при точности измерения углов дифракции $0,005^\circ$. Для уточнения параметров решетки отдельные отражения были пересняты при скорости $0,5^\circ/\text{мин}$. Время экспозиции составляло 1 с. Полученные рентгенограммы идентифицировали, используя картотеку эталонных образцов PDWIN. Сопоставление (в пределах ошибки эксперимента) опытных и табличных значений межплоскостных расстояний и относительной интенсивности линий позволило однозначно идентифицировать

полученную фазу. Размер частиц определяли лазерным дифракционным анализатором Fritsch Analysette-22 Nanotech (Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Проведенные нами эксперименты свидетельствуют о том, что процесс электровосстановления ионов La^{3+} до La^0 на вольфрамовом электроде протекает в области значений E , близких к потенциалам разложения фонового электролита (рис. 1, кр. 1 и 2). При наличии в последнем фторборат-иона имеет место деполяризация выделения лантана на предварительно выделившемся боре при восстановлении аниона BF_4^- (рис. 1, кр. 3).

Отличительной особенностью окисления продукта катодного цикла при совместном присутствии комплексов лантана и бора является то, что волны анодного растворения смещаются в более положительную область потенциалов на величину, зависящую от количественного соотношения BF_4^- и LaCl_6^{3-} . С увеличением концентрации фторборат-иона по отношению к исходному содержанию хлоридных комплексов лантана на катодной части циклической вольтамперограммы происходит слияние волн электровосстановления обоих компонентов в одну – растянутую по оси потенциалов. Из форм волны

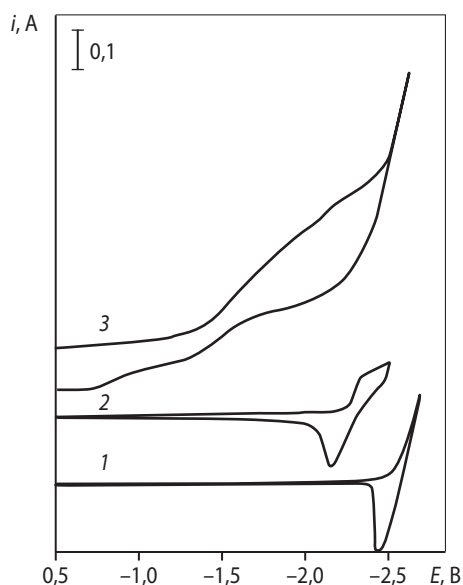


Рис. 1. Вольтамперограммы расплава $\text{NaCl-KCl-LaCl}_3\text{-KBF}_4$ на вольфрамовом электроде

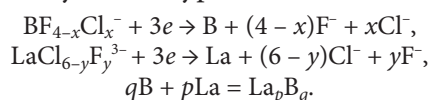
1 – фоновый электролит, 2 – $C_{\text{LaCl}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4}$ моль/ см^3 , 3 – $C_{\text{KBF}_4} = 1,8 \cdot 10^{-3}$ моль/ см^3 ; $T = 973 \text{ K}$; $V = 0,2 \text{ В/с}$; $S = 1,4 \text{ см}^2$

катодной части при этих условиях трудно выделить процессы индивидуального восстановления лантана, бора, их сплавов и соединений.

Анализируя вольтамперограммы совместного электровосстановления ионов лантана и бора, можно заключить, что процесс электролиза в галогенидных системах, содержащих ионы лантана и бора, состоит из следующей последовательности стадий:

- выделение более электроположительного компонента (бора);
- осаждение более электроотрицательного компонента (лантана) на предварительно выделенном (боре);
- взаимная диффузия лантана и бора с образованием различных по составу боридных фаз La_xB_y .

Электрохимические процессы, происходящие при образовании боридов лантана, можно представить следующими уравнениями:



Результаты, полученные при исследовании совместного электровосстановления ионов лантана и бора, были использованы при разработке высокотемпературного электрохимического синтеза боридных фаз лантана из галогенидных расплавов.

Синтез порошков гексаборида лантана проводили посредством потенциостатического электролиза (W-катод) из расплавленной смеси $\text{NaCl-KCl-LaCl}_3\text{-KBF}_4$.

Нами изучено влияние следующих факторов на состав синтезируемых боридных фаз лантана: напряжения на ванне ($E_{\text{в}}$), концентрации компонентов расплава (C), температуры (T) и продолжительности (τ) ведения процесса электролиза. Полученные результаты приведены в таблице.

Влияние напряжения на ванне, продолжительности электролиза и соотношения концентраций на состав катодного осадка

$E_{\text{в}}$, В	τ , ч	$i_{\text{нач}}$, А/см ²	C_{LaCl_3} , 10 ⁻⁴ моль/см ³	C_{KBF_4} , 10 ⁻³ моль/см ³	$[\text{LaCl}_3] : [\text{KBF}_4]$	Продукт электролиза	Масса осадка, г
2,0	2,5	0,5	2,0	0,80	1 : 4	LaB_6	0,66
2,4	2,5	0,6	2,1	1,32	1 : 6	LaB_4	0,91
2,4	2,0	0,4	2,2	0,88	1 : 4	LaB_4	0,55
2,6	2,5	0,7	2,4	1,50	1 : 6	LaB_6	0,68
2,6	2,0	0,5	2,1	1,27	1 : 6	LaB_6	0,45
2,6	1,5	0,4	1,8	1,08	1 : 6	LaB_6	0,22

Влияние напряжения на ванне. Электролиз боридов лантана проводился в потенциостатическом режиме, поскольку именно напряжение (потенциал) определяет ход реакций и контролирует природу реакции осаждения.

Влияние концентрации. При выборе концентрационных соотношений LaCl_3 и KBF_4 в расплаве следует принимать во внимание, что при гальваностатическом электролизе при плотности тока меньше предельного диффузионного тока выделения бора, будет выделяться только этот элемент. Осаждение более электроотрицательного компонента (лантана) начинается по мере выработки фторбората калия.

При плотности тока выше предельного тока выделения бора будет выделяться и металлический лантан. Состав катодного осадка в этих условиях будет зависеть от соотношения парциальных токов выделения бора и лантана. Влияние концентраций компонентов расплава LaCl_3 и KBF_4 и их соотношения на состав катодного осадка приведено в таблице.

Появление боридных фаз в катодном осадке начинается при молярном соотношении $[\text{LaCl}_3] : [\text{KBF}_4] = 1 : 1$, и при дальнейшем увеличении концентрации фторбората калия в расплаве их содержание растет.

Влияние температуры. Существенное значение при электролизе боридов имеет температура. При $T > 1073$ К фторборат-ион (BF_4^-) термически неустойчив и разлагается. При снижении температуры ниже 973 К не обеспечивается полнота взаимодействия La и B .

Влияние продолжительности ведения процесса электролиза на состав образующихся боридных фаз несущественно. Исходя из этого, оптимальное время синтеза для получения порошка LaB_6 составляет 60–150 мин.

Обработка катодного осадка. Процесс отмывки продукта электролиза играет важную роль, так как остатки фонового электролита растворяются только при многократном кипячении в дистиллированной воде с последующей декантацией, после которой осадок центрифугируют и высушивают. Для расчета массовой доли боридно-солевой «груши» в полученном образце определяли массу (взвешивали) катодного осадка до и после отмывки (массовая доля боридов лантана в осадке составляла 16–20 %). Внешний вид боридно-со-

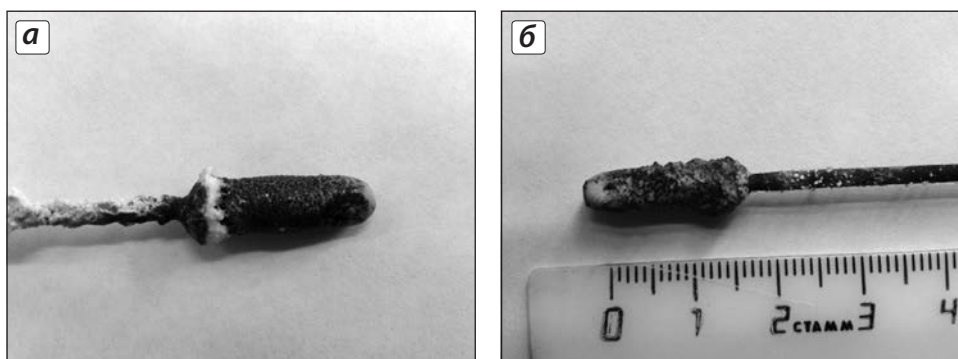


Рис. 2. Фотографии боридно-солевой «груши», полученной на вольфрамовом электроде электролизом расплава $\text{NaCl-KCl-LaCl}_3\text{-KBF}_4$ при $T = 973 \text{ K}$ и напряжении на ванне 2,6 В (а) и 2,4 В (б)

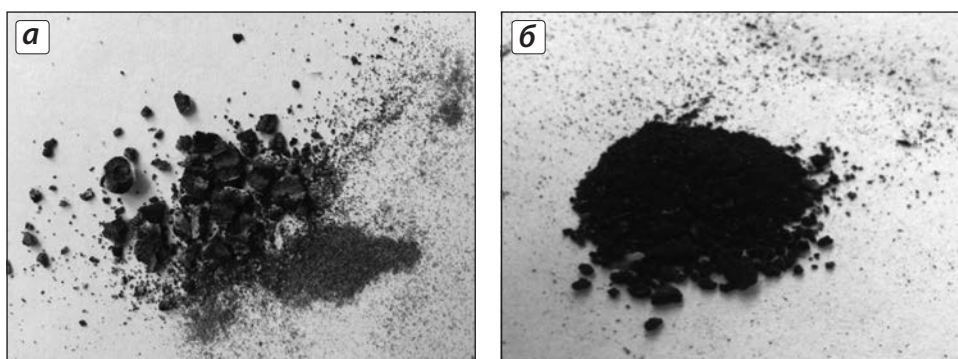


Рис. 3. Фотографии порошка гексаборида лантана, полученного на вольфрамовом электроде электролизом расплава $\text{NaCl-KCl-LaCl}_3\text{-KBF}_4$ при $T = 973 \text{ K}$ и $E_{\text{в}} = 2,6 \text{ В}$ до (а) и после (б) отмывки

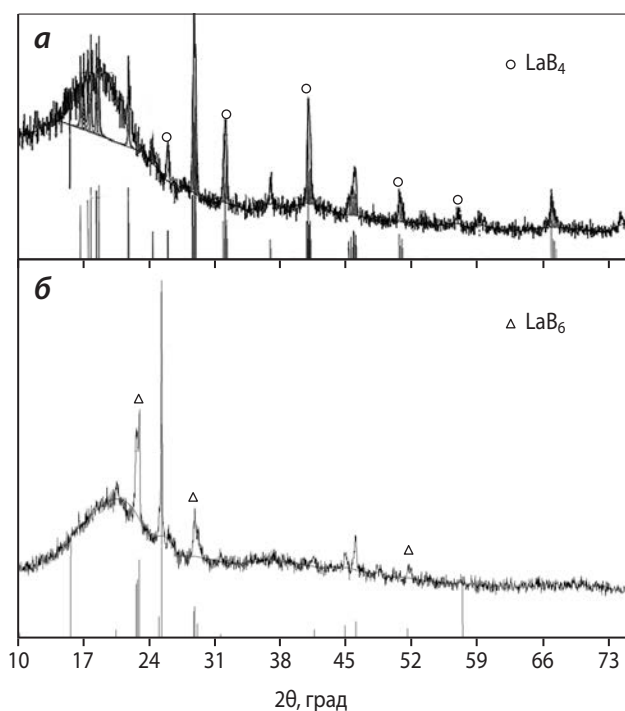


Рис. 4. Рентгенограммы порошков LaB_4 (а) и LaB_6 (б), полученных из расплава $\text{NaCl-KCl-LaCl}_3\text{-KBF}_4$ на вольфрамовом электроде в различных условиях электролиза

а – $E_{\text{в}} = 2,4 \text{ В}$; $C_{\text{LaCl}_3} = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/см}^3$; $C_{\text{KBF}_4} = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ моль/см}^3$
 б – $E_{\text{в}} = 2,6 \text{ В}$; $C_{\text{LaCl}_3} = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ моль/см}^3$; $C_{\text{KBF}_4} = 1,08 \cdot 10^{-3} \text{ моль/см}^3$

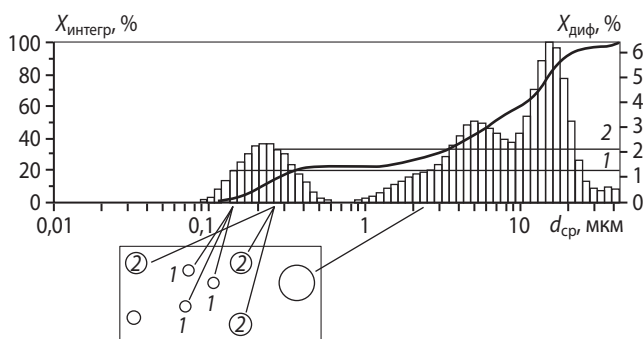


Рис. 5. Диаграмма распределения по размерам частиц порошка LaB_6 , полученного электрохимическим синтезом из расплава $\text{NaCl-KCl-LaCl}_3\text{-KBF}_4$ при $T = 973 \text{ K}$ и $i = 0,4 \text{ А/см}^2$

$X_{\text{диф}}$ – дифференциальное объемное содержание частиц каждой фракции, $X_{\text{интегр}} = \sum X_{\text{диф}}$

левой «груши», полученной в результате электролиза, показан на рис. 2, а полученный порошок – на рис. 3.

Рентгенофазовый анализ продуктов электролиза показал наличие боридных фаз разного состава в зависимости от условий ведения электролиза (рис. 4).

На рис. 5 видно, что полученные образцы содержат как отдельные частицы нанометрового диапазона, так и крупные конгломераты из них. Отметим, что в зависимости от состава и параметров электро-

лиза получались как индивидуальная фаза высшего борида LaB_6 , так и смеси фаз, включая LaB_4 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Реализован высокотемпературный электрохимический синтез порошков боридов лантана из хлоридно-фторидных расплавов $\text{NaCl-KCl-LaCl}_3\text{-KBF}_4$. В целом этот процесс определяется следующими взаимосвязанными показателями: составом электролита, напряжением на ванне, продолжительностью электролиза, температурой. Определены оптимальные параметры получения боридов LaB_6 и LaB_4 .

*Работа выполнена в ЦКП
«Рентгеновская диагностика материалов»
в рамках госконтракта 16.552.11.7074.*

ЛИТЕРАТУРА

1. Andrieux L. // Annal. Chim. 1929. № 12. P. 422–427.
2. Корсукова М. М., Гурин В. Н. // Успехи химии. 1987. Т. 56, № 1. С. 3–28.
3. Lantelme F., Cartailier T., Berghote Y., Hamdani M. // Electrochem. Soc. 2001. Vol. 148, № 9. P. 604–613.
4. Casttrillejo Y., Bermejo M. R., Martinez A. M., Diaz P. // J. Minin-gand Metal. 2003. Vol. 39, № 1-2. P. 109–135.
5. Кушхов Х. Б., Узденова А. С., Виндижева М. К. и др. // Физи-ческая химия и электрохимия: Межвуз. сб. науч. тр. / Под ред. А. В. Волковича. Новомосковск: РХТУ им. Д. И. Мен-делеева, Новомосковский ин-т, 2000. С. 12–17.
6. Кушхов Х. Б., Виндижева М. К., Узденова А. С. и др. // Укр. хим. журн. 2000. Т. 66, № 5. С. 49–52.
7. Кушхов Х. Б., Виндижева М. К., Мукожева Р. А. и др. // Рас-плавы. 2012. № 1. С. 50–59.
8. Кушхов Х. Б., Каптай Д., Узденова А. С., Виндижева М. К. // Там же. 2002. № 1. С. 44–48.
9. Брауэр Г., Вайгель Ф., Кюль Х. и др. // Руководство по не-органическому синтезу / Пер. с нем. Н. А. Добрыниной, Г. Н. Мазо. М.: Мир, 1985. Т. 4. С. 447.

УДК 669.179

ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В СИСТЕМЕ «БЫСТРОРЕЖУЩАЯ СТАЛЬ – КАРБИД ТИТАНА» Часть 1. Взаимодействие компонентов при спекании

© 2014 г. **С. С. Орданьян, И. Б. Пантелеев, В. И. Румянцев, Н. Н. Чумакова**

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (СПбГТИ) (технический университет)
ООО «Вириал», г. Санкт-Петербург

Статья поступила в редакцию 03.07.13 г., доработана 15.11.13 г., подписана в печать 18.11.13 г.

С. С. Орданьян – докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой химической технологии тонкой технической керамики СПбГТИ (190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр-т, 26). Тел.: (812) 316-67-65. E-mail: ceramic-department@yandex.ru.

И. Б. Пантелеев – докт. техн. наук, профессор той же кафедры. Тел.: (812) 494-92-10. E-mail: panteleev@inbox.ru.

Н. Н. Чумакова – канд. техн. наук, инженер той же кафедры.

В. И. Румянцев – канд. техн. наук, ген. директор ООО «Вириал» (194156, г. Санкт-Петербург, пр-т Энгельса, 127). Тел.: (812) 294-25-83. E-mail: info@virial.ru.

Изучено взаимодействие при спекании высокодисперсных композиций «быстрорежущая сталь марки OB1 производства «Höganäs» (Швеция) – карбид титана». Содержание TiC варьировалось в интервале 20–80 об.%. При жидкофазном спекании установлено существенное обеднение расплава (цементирующей фазы кермета) легирующими элементами по мере возрастания объемной доли тугоплавкой фазы, растворяющей легирующие компоненты стали. Это ограничивает концентрацию наполнителя ($\text{Me}^{\text{IV}}\text{C}$) и снижает эффективность дополнительной термообработки, обеспечивающей улучшение механических характеристик стали и кермета в целом.

Ключевые слова: быстрорежущая сталь, карбид титана, растворение, спекание, механические свойства.

There was investigated interaction during sintering of finely dispersed compositions «high speed steel of grade OB1 of manufacturing «Höganäs» (Sweden) – titanium carbide». Content of TiC ranges in the interval of 20–80 vol.%. During liquid phase sintering was determined substantial melt's dilution (face-hardened phase of cermet) by alloying elements as far as increasing of volume fraction of refractory phase, which dissolved alloying component of steel. This process limits concentration of core material ($\text{Me}^{\text{IV}}\text{C}$) and reduced efficiency of the additional heat treatment, ensuring improvement of mechanical characteristics of steel and cermet in the whole.

Key words: high speed steel, titanium carbide, dissolving, sintering, mechanical properties.