

УДК 544.642

ПОЛУЧЕНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ ГОЛЬМИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ РАСПЛАВЛЕННЫХ СРЕД

**Кушхов Х.Б., Карданова Р.А., Кяров А.А., Маргушева М.М.,
Маргушева Х.М., Борукаева И.А.**

*ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» (КБГУ),
Нальчик, e-mail: ranetta89@mail.ru*

В данной работе приведены результаты высокотемпературного электрохимического синтеза порошков интерметаллидов гольмия с металлами триады железа и алюминия. В основу электрохимического синтеза интерметаллидов гольмия с металлами триады железа и алюминия положены процессы совместного их электровыделения на катоде из хлоридных расплавов и последующего взаимодействия на атомарном уровне с образованием ультра- и субмикродисперсных порошков различных по составу интерметаллических соединений. Для определения оптимальных режимов электросинтеза интерметаллидов изучено влияние тока, продолжительности электролиза на ход процесса электролиза и состав получаемых продуктов. Установлено, что при электролизе расплавленной смеси KCl-NaCl содержащим трихлорид гольмия (0,5÷2,5 моль %) и дихлорид никеля (кобальта) (0,1÷2,5 моль %), плотности тока 0,5–2,0 А/см² и продолжительности электролиза до 60 мин на вольфрамовом электроде образуется катодный осадок в виде «металло-солевой груши». Электрохимический синтез интерметаллидов гольмия с железом и алюминием проводили в гальваностатическом режиме в расплаве KCl-NaCl-HoCl₃ соответственно. Ионы железа и алюминия вводили в расплав анодным растворением металлического железа и алюминия. Результаты фазового анализа продуктов электролиза свидетельствуют о принципиальной возможности электросинтеза интерметаллидов гольмия с железом и алюминием анодным растворением металлического железа и алюминия.

Ключевые слова: электрохимический синтез, интерметаллические соединения, гольмий, никель, кобальт, железо, алюминий

THE OBTAINING OF INTERMETALLIC COMPOUNDS OF HOLMIUM BY ELECTROLYSIS OF MOLTEN ENVIRONMENTS

**Kushkhov Kh.B., Kardanova R.A., Kyarov A.A., Margusheva M.M.,
Margusheva Kh.M., Borukaeva I.A.**

The Kabardino-Balkarian State University of Kh.M. Berbekov (KBGU), Nalchik, e-mail: ranetta89@mail.ru

In this work the results of high-temperature electrochemical synthesis of powders intermetallic holmium with iron metal triad and aluminum are presents. The basis of the electrochemical synthesis of intermetallic compounds holmium with iron metal triad and aluminum are put electrodeposition processes sharing them on the cathode from chloride melts and subsequent reaction at the atomic level produce ultra- and submicrodispersive powders of different composition of intermetallic compounds. The high-temperature electrochemical synthesis of intermetallic compounds with holmium with iron triad metal and aluminum was carried out in galvanostatic mode melt KCl-NaCl-HoCl₃-NiCl₂(CoCl₂). KCl-NaCl-HoCl₃ with dissolved iron anode and KCl-NaCl-CsCl-HoCl₃ with dissolved aluminum anode using constant current source TEK-14. To determine the optimal condition electrosynthesis intermetallic compounds studied the effect of current, duration of the course of the electrolysis process electrolysis and composition of the products obtained. It is found (0,1, 2,5 mol%) in the electrolysis of a molten mixture containing KCl-NaCl holmium trichloride (0,5, 2,5 mol%) and nickel dichloride (cobalt), current densities of 0,5–2,0 a / cm² and duration of 60 minutes before electrolysis tungsten electrode is formed on the cathode in the form of «pear metal-salt». Electrochemical synthesis of intermetallic compounds with iron and holmium aluminum was performed in galvanostatic mode melt KCl-NaCl-HoCl₃ respectively. Iron and aluminum ions were introduced into the molten metal by anodic dissolution of iron and aluminum. The results of phase analysis of the electrolysis products demonstrate the fundamental possibility of electrosynthesis intermetallic holmium iron and aluminum anodic dissolution of metallic iron and aluminum.

Keywords: electrochemical synthesis, intermetallic compounds, holmium, nickel, cobalt, iron, aluminum

Магнитные материалы на основе редкоземельных металлов (РЗМ) и металлов триады железа используются для производства постоянных магнитов различного назначения. В последнее время все чаще встает вопрос о направленном синтезе магнитотвердых материалов на основе РЗМ. Однако теоретические основы и принципы разработки таких материалов пока еще отсутствуют, и необходимые данные можно получить, лишь экспериментально изучив характер взаимодействия металлов триады

железа с редкоземельными металлами, особенно в областях интерметаллических соединений состава 2:17 и 1:5 [1].

Интерметаллические соединения на основе РЗМ и металлов группы железа можно синтезировать различными методами (СВС, жидкостного бестокового насыщения, контактного обмена, твердофазный синтез, гидридно-кальциевого восстановления и т.д.) [2].

Известен способ получения интерметаллидов гольмия и никеля путем диффу-

зионного насыщения никелевого электрода ионами гольмия в расплаве в $KCl-HoCl_3$ [8-9]. Также авторами [3] исследовано получение интерметаллидов гольмия и никеля диффузионным насыщением металлического никеля гольмием в расплаве $KCl-NaCl$.

В работе [4] представлены исследования влияния немагнитных и магнитных металлов (Fe, Co) на магнитные свойства гольмия в широком интервале температур, охватывающее твердое состояние, фазовые переходы и жидкое состояние образующих соединений гольмия с индием, кобальтом и железом. Также в работе приводится получение соединений Ho-Co и Ho-Fe сплавлением чистых металлов.

Авторами [5-7] исследовано формирование наноструктурных и интерметаллидных фаз в сплавах систем редкоземельных металлов с Zr-металлами. Показано влияние атомных факторов металлов на состав наноструктур и интерметаллических соединений в системах РЗМ-Zr-металл.

Интерметаллические соединения на основе РЗМ и металлов группы железа в настоящее время получают различными методами, обзор которых дан в [2]. Эти методы, также применяемые для получения сплавов, относятся к области металлургии, а не препаративной химии. Это – выплавка в дуговых и индукционных печах, алюминотермическое восстановление кислородных и галоидных соединений, электролитическое выделение кристаллов интерметаллидов из расплавов, гидридно-кальциевое восстановление и др.

Для получения чистых интерметаллидов РЗМ и выделения фаз, получение которых путем прямого сплавления затруднено, можно использовать электролиз расплавленных сред.

Цель работы: разработка электрохимического способа получения порошков интерметаллидов гольмия с металлами триады железа и алюминием в галогенидных расплавах.

Высокотемпературный электрохимический синтез интерметаллидов гольмия с металлами триады железа и алюминия осуществляли в гальваностатическом режиме в расплаве $KCl-NaCl-HoCl_3-NiCl_2$ ($CoCl_2$), $KCl-NaCl-HoCl_3$ с растворимым железным анодом, $KCl-NaCl-CsCl-HoCl_3$ с растворимым алюминиевым анодом. Для проведения электролиза в гальваностатическом режиме использовался источник постоянного тока ТЭК-14.

Идентификация полученных образцов проводилась рентгенофазовым методом на рентгеновских дифрактометрах ДРОН-

6 (НПП «Буревестник», Россия, Санкт-Петербург) и D2 Phazer (Германия);

Источником ионов гольмия служил безводный хлорид гольмия (III) (99,99%). Все операции взвешивания безводных хлоридов проводили в перчаточном боксе MbraunLabStar. Обезвоживание шестиводного хлорида никеля (кобальта) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) до чистого безводного хлорида проводилось с помощью тетрахлорида углерода по общеизвестной методике.

Электрохимический синтез порошков интерметаллидов гольмия и никеля (кобальта) в хлоридных расплавах

В основу электрохимического синтеза интерметаллидов гольмия с металлами триады железа и алюминия положены процессы совместного их электровыделения на катоде из хлоридных расплавов и последующего взаимодействия на атомарном уровне с образованием ультра- и субмикродисперсных порошков различных по составу интерметаллических соединений.

Электросинтез проводили в высокотемпературной кварцевой ячейке в атмосфере инертного газа – аргона при температуре 973 К. Катодом служил вольфрамовый стержень высокой чистоты диаметром 3,0 мм. Анодом и одновременно контейнером для расплава служил стеклоуглеродный тигель с алундовой подложкой.

При электролизе расплавленной смеси $KCl-NaCl$, содержащей трихлорид гольмия (0,5÷2,5 мол.%) и дихлорид никеля (кобальта) (0,1÷2,5 мол.%) при плотности тока 0,5÷2,0 А/см² и продолжительности электролиза 60 мин, на вольфрамовом электроде образуется катодный осадок в виде «металло-солевой груши». Получившийся продукт в большинстве случаев не удерживается на катоде, и поэтому под катодом устанавливаем алундовый тигель для сборки осыпавшегося с катода осадка.

Выщелачивание катодного осадка в горячей дистиллированной воде позволяло отделить целевой продукт от солевой фазы. После многократной промывки в дистиллированной воде целевой продукт отделяли от раствора магнитной сепарацией. Полученный осадок сушили в вакуумном сушильном шкафу при температурах 373–423 К. Фазовый состав катодного осадка представлен на рис. 1–2. В зависимости от состава электролизной ванны и параметров электролиза получались смесь фаз металлического никеля (кобальта), интерметаллидов $HoNi$, $HoNi_5$, $HoNi_3$ ($HoCo_2$, $HoCo_3$, $HoCo_5$, Ho_2Co_{17}) и металлического гольмия.

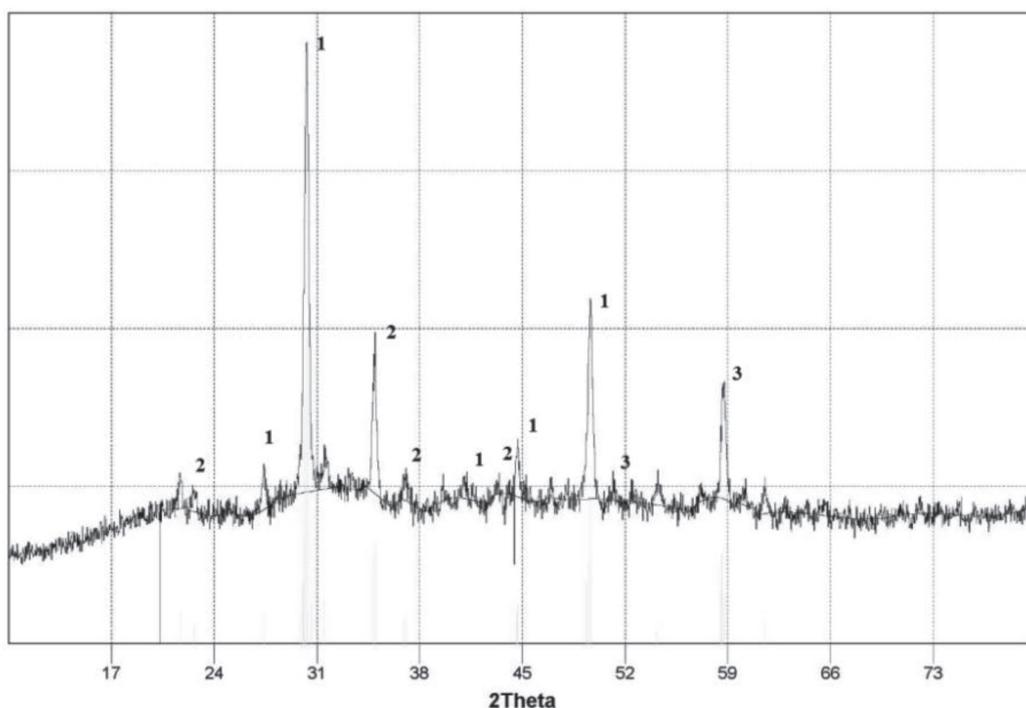


Рис. 1. Рентгенограмма продукта гальваностатического электролиза, полученного из эквимольного расплава $KCl-NaCl$, содержащего $HoCl_3$ 2,5 мол. % и $NiCl_2$ 0,5 мол. % на вольфрамовом электроде. $i_k = 1,2 A/cm^2$. $T = 973 K$. $S = 2,43 cm^2$. Стандартные линии: 1 – $HoNi$, 2 – $HoNi_5$, 3 – $HoNi_3$

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)

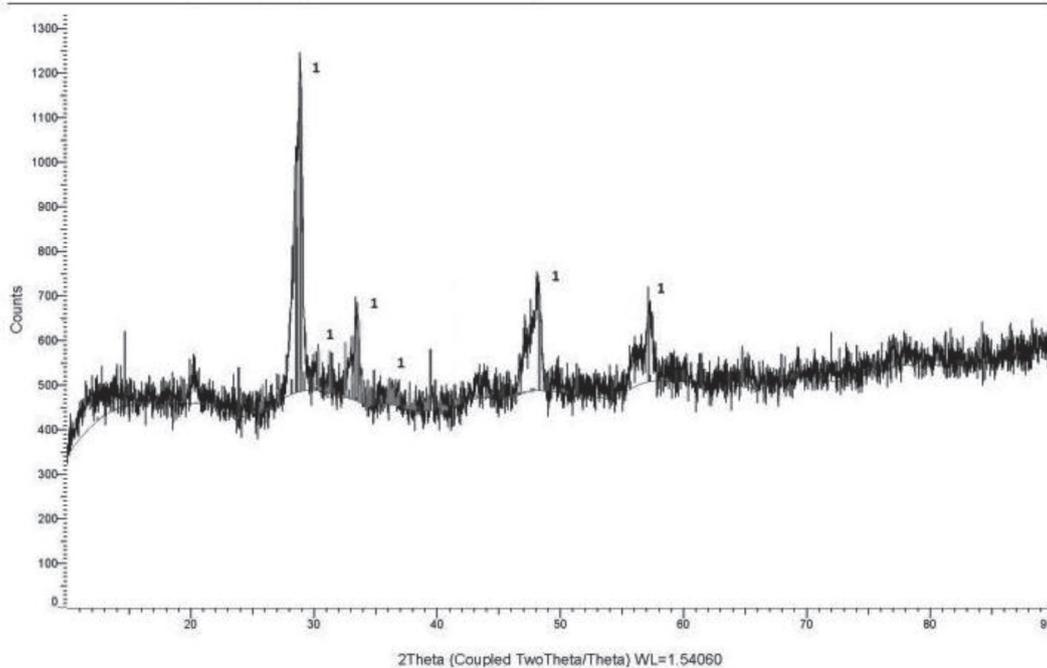


Рис. 2. Рентгенограмма продукта гальваностатического электролиза, полученного из эквимольного расплава $KCl-NaCl$, содержащего $HoCl_3$ 1,5 мол. % и $CoCl_2$ 0,5 мол. % на вольфрамовом электроде. $i_k = 1,2 A/cm^2$. $T = 973 K$. $S = 2,43 cm^2$. Стандартные линии: 1 – Co_7Ho_{12}

При постоянной плотности тока ($1,2 \text{ A/cm}^2$) содержание интерметаллидов увеличивается как при увеличении концентрации хлорида гольмия в расплаве, так и при увеличении соотношения концентраций хлоридов гольмия и никеля. Когда соотношение концентраций $[\text{HoCl}_3]:[\text{NiCl}_2] = 1:1$, в катодном осадке превалирует фаза металлического никеля. С увеличением этого соотношения доля металлического никеля уменьшается, а содержание интерметаллидов HoNi , HoNi_3 , HoNi_5 возрастает. При условии $[\text{HoCl}_3]:[\text{NiCl}_2] > 5$ в катодном осадке фаза металлического никеля не обнаруживается, а образуется смесь фаз интерметаллидов. Причем фаза с большим содержанием гольмия превалирует. При соотношении концентраций $[\text{HoCl}_3]:[\text{CoCl}_2] = 1:1$ наблюдается аналогичная картина. Увеличение концентрации хлорида гольмия приводит к образованию интерметаллидов и исчезновению фазы металлического кобальта. При условии $[\text{HoCl}_3]:[\text{CoCl}_2] = 3:1$ целевой продукт состоит только из одной фазы $\text{Co}_7\text{Ho}_{12}$. При концентрациях хлорида

гольмия 2,0–2,5 мол. % образуется смесь фаз интерметаллидов гольмия и кобальта.

Электрохимический синтез порошков интерметаллидов гольмия и железа (алюминия) из галогенидных расплавов

Высокотемпературный электрохимический синтез интерметаллидов Ho-Fe и Ho-Al проводили в гальваностатическом режиме в расплаве KCl-NaCl-HoCl_3 и $\text{KCl-NaCl-CsCl-HoCl}_3$ с концентрациями хлорида гольмия 0,5–3,0 мол. %. Ионы железа и алюминия в расплав вводили анодным растворением металлического железа в виде пластинки и алюминия в виде стержня. Начальная катодная плотность тока менялась в интервале $2,0\text{--}4,0 \text{ A/cm}^2$. При гальваностатическом электролизе истинное значение плотности тока известно только в начальный период времени, т.к. в ходе электролиза существенно меняется площадь катода вследствие образования «металло-солевой груши». Но однозначно можно сказать, что с увеличением плотности тока увеличивается дисперсность порошка. Оптимальная продолжительность электролиза 60 мин, температура 973 К.

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)

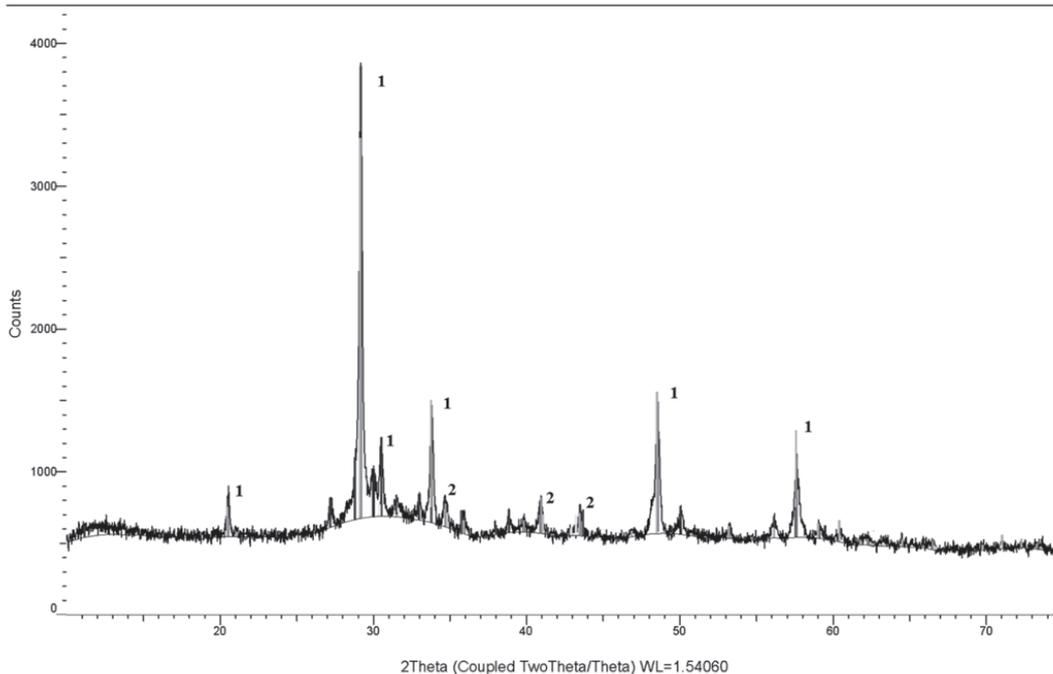


Рис. 3. Рентгенограмма продукта гальваностатического электролиза, полученная из расплава KCl-NaCl-HoCl_3 на вольфрамовой электроде с растворимым железным анодом. $C(\text{HoCl}_3) = 1,5 \text{ мол. \%}$. $i_k = 2,0 \text{ A/cm}^2$. $T = 973 \text{ K}$. $S = 1,5 \text{ см}^2$. Стандартные линии: 1 – HoFe_5 ; 2 – HoFe_2

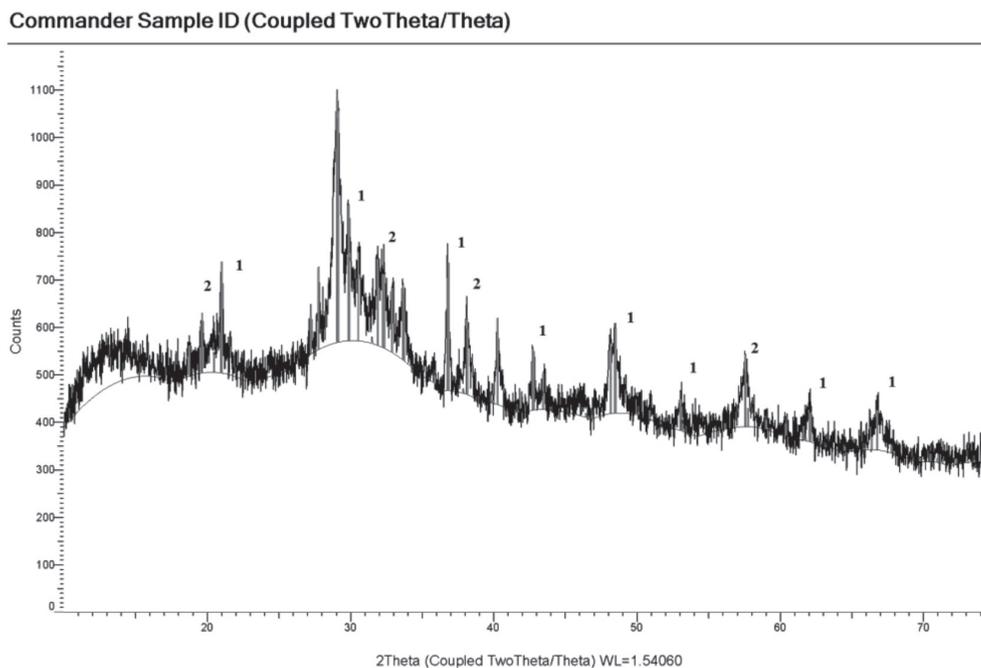


Рис. 4. Рентгенограмма продукта гальваностатического электролиза, полученная из расплава $KCl-NaCl-CsCl-HoCl_3$ на вольфрамовом электроде с растворимым алюминиевым анодом. $C(HoCl_3) = 1,0$ мол. %. $i_k = 2,0$ А/см². $T = 823$ К. $S = 1,5$ см². Стандартные линии: 1 – $HoAl_3$; 2 – $HoAl_2$

Фазовый состав полученных в чистом виде порошков интерметаллидов гольмия с железом и гольмия с алюминием определяли рентгенофазовым анализом. Рентгенограммы полученных образцов приведены на рис. 3–4.

Эти результаты свидетельствуют о принципиальной возможности электросинтеза интерметаллидов гольмия с железом и алюминием анодным растворением металлического железа и алюминия.

Выводы

1. Показана принципиальная возможность получения интерметаллических соединений гольмия с никелем (кобальтом, железом, алюминием) электролизом из галогенидных расплавов.

2. Рентгенофазовым анализом продуктов гальваностатического электролиза хлоридных расплавов содержащих ионы гольмия и никеля (кобальта) подтверждают образование интерметаллидов гольмия с никелем ($HoNi$, $HoNi_5$, $HoNi_3$) и гольмия с кобальтом $HoCo_5$, $HoCo_3$, Ho_2Co_{17} .

3. Показана возможность получения интерметаллических соединений гольмия с железом и гольмия с алюминием анодным растворением железа и алюминия в хлоридных расплавах.

4. Рентгенофазовый анализ полученных образцов интерметаллидов $Ho-Fe$ и $Ho-Al$ показал наличие фаз: $HoFe_2$, $HoFe_5$ и $HoAl_3$, $HoAl_2$, $HoAl$ соответственно.

Список литературы

1. Бигаева И.М., Дзитоев Г.Р. Магнитные материалы на основе редкоземельных металлов // Международный студенческий научный вестник. – 2015. – № 3–4. – С. 550.
2. Жигунов В.В., Касимцев А.В. Фазовые и структурные превращения при получении порошков интерметаллидов // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2009. – № 3. – С. 5–12.
3. Жуковин С.В., Чернова О.В., Бушуев А.Н. Диффузионное насыщение никеля тербием и гольмием в хлоридных расплавах // Сб. материалов XV Всероссийского научного совещания «Совершенствование технологии гальванических покрытий». – 2012. – С. 33.
4. Кувандиков О.К., Шакаров Х.О., Салахитдинова М.К. «Магнитные свойства интерметаллических соединений гольмия с элементами группы железа при высоких температурах». – Известия вузов, Физика. – 1997. – № 6. – С. 105–107.
5. Куликова Т.В., Майорова А.В., Ильиных Н.И., Шуняев К.Ю., Быков В.А. Исследование термодинамических характеристик расплавов системы $Al-Ho$ // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 2. – С. 141–144.
6. Новоженев А.В., Стручева Н.Е., Новоженев В.А. Формирование наноструктурных и интерметаллидных фаз в сплавах редкоземельных металлов (РЗМ) с 3р-металлами // Известия Алтайского государственного университета. – 2010. – № 3–1. – С. 173–177.
7. Шокаров Х.О. Полуэмпирическое исследование ковалентного обменного взаимодействия в системе $P3M-Al$ // Известия вузов, Физика. – 2016. – Т. 59, № 1. – С. 113–116.
8. Qiqin Y. Electrochemistry of deposition of rare earth metals and their alloys in molten salts. Proceedings of 6th International Symposium on Molten Salt Chemistry and Technology. Shanghai, China, Oct. 2001. – P. 383–390.
9. Su Y.Z., Yang Q.Q., Liu G.K. Electroreduction of Ho^{3+} on nickel cathode in molten $KCl-HoCl_3$. // J. Rare Earths. – 2000. – V. 18, № 1. – P. 34–38.