УДК 669.85/86.054.83

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОРРОЗИИ ПРОДУКТОВ ГИДРИРОВАНИЯ ЛИГАТУРЫ Nd–Fe

Е.Ю. Карташов, А.Ю. Макасеев, А.С. Буйновский, В.Л. Софронов, Ю.Н. Макасеев

Северский государственный технологический институт
E-mail: may@ssti.ru

Проведены исследования коррозии продуктов гидрирования лигатур Nd-Fe в различных средах. Установлен фазовый состав продуктов коррозии. Даны рекомендации по хранению и транспортировке порошков гидридов.

Получение порошков на основе редкоземельных металлов методом гидрирования-дегидрирования находит широкое применение в производстве постоянных магнитов [1]. Производительность аппаратов гидрирования во много раз выше традиционных мельниц, при этом первые не содержат движущихся частей. Гидрирование не требует предварительной подготовки сплавов и исключает недо- и перемол, а также окисление материала. Порошки магнитных сплавов на основе системы Nd-Fe-B с содержанием Nd до 35 мас. %, полученные методом гидрирования-дегидрирования достаточно устойчивы в сухой атмосфере производственных помещений в отличие от механически измельченных порошков, требующих для хранения и транспортировки защитной атмосферы или вакуума [2–4]. Помимо порошков сплавов Nd-Fe-B в технологии получения магнитов находит широкое применение лигатура Nd-Fe с содержанием неодима 70...80 мас. %. Эта лигатура используется для корректировки состава бракованных слитков магнитного сплава, но также может служить исходным сырьем для их получения. Недостатком лигатуры Nd-Fe является ее высокая пластичность и прочность, вследствие чего порошки из нее не могут быть получены механическим способом и она используется в виде крупных кусков, добавляемых в корректируемый расплав. Лабораторные опыты по гидридному измельчению лигатуры показали высокую эффективность предложенного способа, но одновременно показали высокую химическую активность получаемых гидридов. Так как ссылок на свойства продуктов гидрирования лигатур Nd(70...80 %)-Fe в литературе обнаружено не было, нами были проведены исследования коррозионной активности таких порошков и предложены рекомендации по работе с ними.

Объектом исследования служила лигатура состава Nd(70 мас. %)-Fe(ост.). Навеску лигатуры подвергали гидрированию в атмосфере сухого, очищенного на никелиде лантана, водорода. Температура гидрирования составляла 50 °С, давление водорода – 0,15 МПа. Процесс гидрирования вели до тех пор, пока давление водорода в реакторе не стабилизировалось, после чего материал выдерживали еще один час, а затем реактор откачивали до остаточного давления 100 Па, заполняли гелием, охлаждали до комнатной температуры и вскрывали.

Методика экспериментов. Полидисперсный продукт гидрирования массой 32 г переносили в лодочку 50×30×20 мм и помещали в термостатированный заполненный водой эксикатор. Температуру в эксикаторе на протяжении всего эксперимента поддерживали в интервале 20±1 °С. Таким образом, давление паров воды было постоянным и составляло 3,2 кПа.

Периодически – один раз в сутки эксикатор вскрывали, наблюдали за изменением поверхности продукта, взвешивали лодочку и отбирали пробу материала для проведения рентгенофазового анализа.

Обсуждение полученных результатов. В ходе проведенных экспериментов нами установлено, что продукт гидрирования обладает высокой гигроскопичностью. За трое суток его масса, благодаря адсорбции воды возросла более чем на 10 мас. % (рис. 1).

На четвертые сутки гидрид начинал терять массу, что связано, по нашему мнению, с химическими превращениями на поверхности частиц материала. Это подтвердили результаты рентгенофазового мониторинга продуктов (рис. 2).

Из дифрактограммы видно, что уже через сутки происходит практически полная аморфизация поверхности образца. Через двое суток на дифрактограмме появляются достаточно четкие рефлексы фазы $Nd(OH)_3$.

При дальнейшей выдержке во влажной атмосфере продукты уже не претерпевают изменений фазового состава.

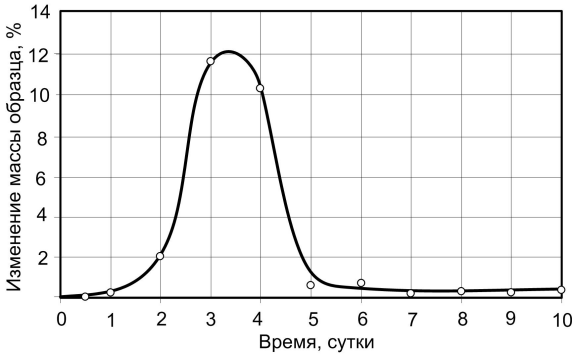

Рис. 1. *Зависимость изменения массы образца от времени выдержки во влажной атмосфере*

Следует отметить, что вследствие высокой аморфизации порошков корродирующих гидридов с помощью рентгенофазового анализа не возможно полностью идентифицировать образующиеся кристаллические фазы. Для более детального рассмотрения этого процесса необходим комплексный физико-химический анализ.

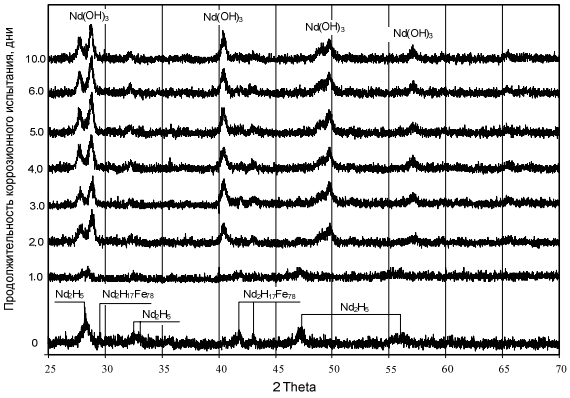

Рис. 2. *Фазовый состав (по данным РФА) продуктов коррозии гидридов Nd-Fe*

На рис. 3 представлены результаты дериватографического исследования гидридов лигатуры. Из рисунка видно, что в начальный момент происходит удаление адсорбированной воды. При повышении температуры до 150 °С начинается процесс дегидрирования, который проходит в несколько стадий и заканчивается при 400...450 °С. Исследуемая проба находилась в инертной атмосфере, поэтому окисления дегидрированного продукта не происходило.

Во время исследований произошло изменение физических свойств образца. Так, продукты гидрирования, представлявшие собой пластинки различной формы черного цвета превратился в порошок серого цвета (рис. 4) с высокой, порядка 15 $м^2/г$, площадью удельной поверхности.

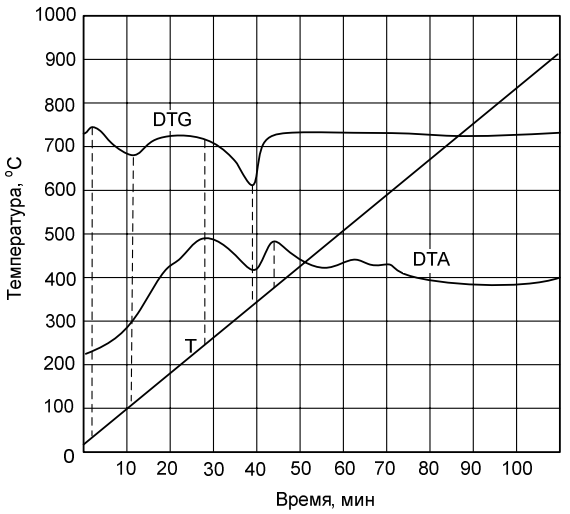

Рис. 3. *Дериватограмма разложения продукта гидрирования лигатуры Nd-Fe (скорость нагрева 8...9 град/мин, эталон – кварц, масса образца – 1,8 г, инертная среда – азот)*

Для установления оптимальных условий хранения гидридов были также проведены коррозионные испытания в воздушной проточной, воздушной изолированной, инертной и водородной атмосферах. Результаты исследований представлены на рис. 5.

Процесс образования гидроксида неодима сопровождается увеличением мольного объема, благодаря чему объем навески визуально увеличился в полтора-два раза.

Рис. 4 *Внешний вид продуктов гидрирования и коррозии лигатуры Nd-Fe*

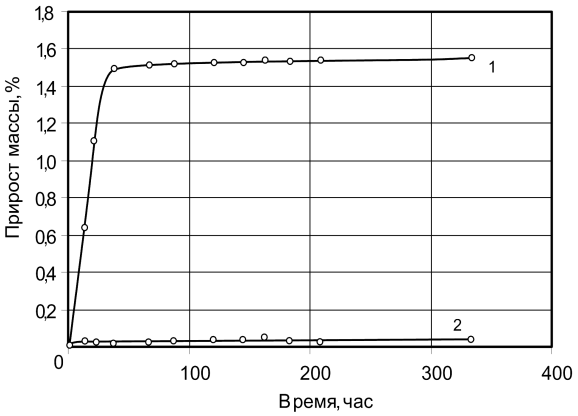

Рис. 5. *Зависимость изменения массы продуктов гидрирования лигатуры Nd-Fe в проточной (1) и изолированной (2) воздушной атмосферах*

Из рис. 5 видно, что основной процесс коррозии в проточной воздушной атмосфере при комнатной температуре и колебаниях влажности 70...85 % протекает в первые двое суток. В дальнейшем скорость коррозии резко уменьшается практически до нуля. Прирост массы образцов составляет около 1,5 мас. %. В изолированной атмосфере (закрытая пластиковая емкость) прирост массы за 14 сут составил не более 0,04 мас. %. В атмосфере гелия и водорода процесс коррозии не наблюдался.

Выводы

В ходе проведенных исследований установлено, что продукты гидрирования лигатур являются сильно гигроскопичными веществами. Коррозионная активность гидридов лигатуры Nd(70 мас. %)-Fe(ост.) максимальна во влажной атмосфере. При этом, продуктом коррозии является в основном гидроксид неодима. В сухой проточной и изолированной атмосферах скорость коррозии

резко уменьшается. Водородная и гелиевая атмосферы полностью исключают коррозионный процесс. Таким образом, при измельчении лигатур с высоким содержанием неодима методом гидрирования время работы с ними на открытом воздухе должно быть ограничено. Хранение продуктов гидрирования допускается в среде сухих инертных газов или при пониженном давлении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белов К.П. Редкоземельные магнетики и их применение. – М.: Наука, 1980. – 239 с.
2. Harris R., Williams A.J. Rare Earth Magnets // Materials World. – 1999. – V. 7. – № 8. – P. 478–481.
3. Михеев В.И. Гидриды переходных металлов. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 212 с.
4. Гельд П.В., Рябов Р.А., Мохрачева Л.П. Водород и физические свойства металлов и сплавов: гидриды переходных металлов. – М.: Наука, 1985. – 232 с.

УДК 661.48.546.16

СИНТЕЗ ВЫСОКОЧИСТОГО ПОРОШКА МОЛИБДЕНА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ИЗ ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ

В.А. Карелин, С.В. Ковалев

Северский государственный технологический институт
E-mail: karelin@seversk.tomsknet.ru

Предложен принципиально новый фторидный способ синтеза высокочистых металлических порошков молибдена и рения из природных сульфидных концентратов. В завершающей стадии технологического процесса впервые использован электролитический метод разложения высших фторидов молибдена и рения в низкоплавкой эвтектике фторидных солей щелочных металлов. Использование этого способа в промышленной практике позволит исключить загрязнение окружающей среды вредными химическими веществами и получить дешевые высокочистые металлические порошки молибдена и рения.

Процесс восстановления гексафторида молибдена (MoF_6) водородом в настоящее время получил широкое распространение благодаря перспективе получения плотных слоев молибдена высокой чистоты и практически неограниченной толщины [1–5]. Возможность проведения процесса восстановления MoF_6 в непрерывно проходящем газовом потоке при атмосферном давлении с использованием металлических конструкционных материалов привела к значительному упрощению аппаратурного оформления процессов. На современном этапе развития фторидной технологии процессы восстановления MoF_6 интенсивно разрабатываются в следующих направлениях:

- получение молибдена высокой чистоты;
- формирование заготовок и изделий разнообразной формы, которые практически невозможно изготовить существующими методами;
- нанесение покрытий различного назначения;
- получение молибденовых порошков с уникальными свойствами.

Взаимодействие газообразного MoF_6 с водородом описывается суммарным уравнением реакции:

$$MoF_{6(г)} + 3H_{2(г)} = Mo_{(тв)} + 6HF_{(г)}. \qquad (*)$$

Прогрессивность указанного процесса становится очевидной в связи с созданием замкнутой технологической схемы, в которой металлические отходы молибдена подвергаются фторированию элементным фтором. Образовавшийся фторид восстанавливается водородом с получением полуфабриката, а выделяющийся фтороводород подвергается электролизу в расплаве трифторида калия с получением фтора и водорода. Кроме того, из газовой фазы MoF_6 с водородом можно формировать заготовки или изделия разнообразной формы, которые трудно, а подчас невозможно изготовить другими известными методами. Из газовой фазы наносят покрытия из молибдена или его сплавов различного назначения.

Однако водородному способу получения молибдена из его гексафторида присущи существенные недостатки. В первую очередь это то, что гомогенного протекания реакции (*) не наблюдается вплоть до 900 °С при осаждении на внутренней поверхности обогреваемой трубки и до 1200 °С при осаждении на наружной поверхности подложки в объеме реактора. Гомогенное протекание рассматриваемой реакции в объеме реактора происходит лишь при температуре более 1400 °С. Проведение восстановления MoF_6 водородом при столь высоких температурах связано с заметной коррозией материала реактора во фтористоводородной среде. Кроме того, при осуществлении этого процесса наблюдается низкий прямой выход молибдена из сильно разбавленного водородом газового потока MoF_6 и низкая производительность реактора.

Восстановление водородом триоксида молибдена (MoO_3) по реакции:

$$MoO_{3(тв)} + 3H_{2(г)} = Mo_{(тв)} + 3H_2O_{(г)}$$