

дения первого позволили установить, что для всех рассмотренных составов в интервале 40–300 °С наблюдается основная потеря массы образцов (7–10 %), а после нагрева до 700 °С (для композиций на основе WSi_2) и до 800 °С (на основе TiSi_2 , MoSi_2 , VSi_2) начинается ее резкий прирост. В интервале 300–800 °С никаких изменений массы образцов не обнаружено. Потеря массы обусловлена процессами дегидратации композиций, протекающими ступенчато. Однако ввиду аморфности продуктов твердения вяжущего в этом температурном интервале четко выделить подобные ступени сложно. Данные рентгенофазового анализа показывают, что во всем исследуемом температурном интервале (20–1000 °С) присутствуют лишь кристаллические фазы исходных наполнителей – TiSi_2 , VSi_2 , MoSi_2 , WSi_2 .

В токопроводящих композициях, прошедших термообработку при 1000 °С наблюдается появление дифракционных максимумов соответствующих оксидов – TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 . Следовательно, прирост массы образцов, который происходит после нагревания до 700–800 °С, связан с окислением силицидов переходных металлов.

Кроме кристаллических фаз оксидов, в исследуемых системах присутствует кристобалит AlPO_4 , а в композиции на основе TiSi_2 , прокаленной при 1000 °С, обнаружен пирофосфат титана TiP_2O_7 . Следует отметить, что во всех изучаемых композициях до 1000 °С не наблюдается кристаллизация диоксида кремния, который образуется при окислении силицидов. Кристаллизация SiO_2 в данных системах начинается лишь при температурах 1100–1200 °С.

Таким образом, токопроводящее вяжущее на основе силицидов переходных металлов и фосфатного связующего при температурах выше 800 °С (700 °С для WSi_2) содержит, кроме электропроводящего силицида, оксид соответствующего металла, оксид кремния и кристобалит. Появление этих компонентов ведет к резкому возрастанию электросопротивления композиций. Следовательно, токопроводящие композиции на основе TiSi_2 , VSi_2 и MoSi_2 целесообразно использовать при температурах не выше 800 °С, а на основе WSi_2 – не выше 700 °С.

УДК 541.127:661.865

А.И.ВОЛКОВ, О.Н.КОМШИЛОВА,
В.Н.КУПРЕЕВ, канд-ты хим.наук,
Г.И.НОВИКОВ, д-р хим.наук (БТИ)

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ВОЛЬФРАМАТОВ РЗЭ

С целью установления оптимальных условий синтеза вольфраматов РЗЭ была исследована кинетика образования $\text{Er}_2(\text{WO}_4)_3$, $\text{Yb}_2(\text{WO}_4)_3$ и $\text{Er}_6\text{WO}_{12}$, $\text{Yb}_6\text{WO}_{12}$.

Учитывая возможное снижение химической активности, предварительное прокаливание оксидов перед их смешиванием не проводили. По данным седиментационного анализа, основная масса частиц имела размер менее 2 мкм после их совместного перетирания в агатовой ступке.

Степень протекания реакции α определялась количественным фазовым

анализом, основанным на различной растворимости исходных оксидов и продуктов их взаимодействия в различных растворителях.

С использованием полученных экспериментальных данных построены соответствующие кривые, выражающие зависимость количества образовавшегося вольфрамата от продолжительности процесса спекания при данной температуре (рис. 1 и 2).

Реакции между оксидами РЗЭ (Ln_2O_3) и вольфрамовым ангидридом (система $\text{Ln}_2\text{O}_3 + 3\text{WO}_3$) начинаются при 500–600 °С, и вплоть до температуры полиморфного превращения WO_3 (750 °С) протекают относительно медленно. Можно полагать, что в начальной стадии процесса в порошкообразной смеси исходных веществ имеет место поверхностная диффузия, и реакция протекает на границах соприкасающихся фаз. По мере ее протекания исходные оксиды покрываются продуктом реакции и непосредственный контакт между ними нарушается. Дальнейшая реакция между уже пространственно разделенными исходными веществами может осуществляться только путем истинной диффузии оксидов через слой продуктов реакции. Ориентировочная оценка для низкотемпературной области (600–700 °С) кажущейся энергии активации (E) диффузии исходных оксидов через слой вольфрама в системе $\text{Er}_2\text{O}_3 + 3\text{WO}_3$ дает значение 18 ккал·моль⁻¹ и для $\text{Yb}_2\text{O}_3 + 3\text{WO}_3$ – 38 ккал·моль⁻¹.

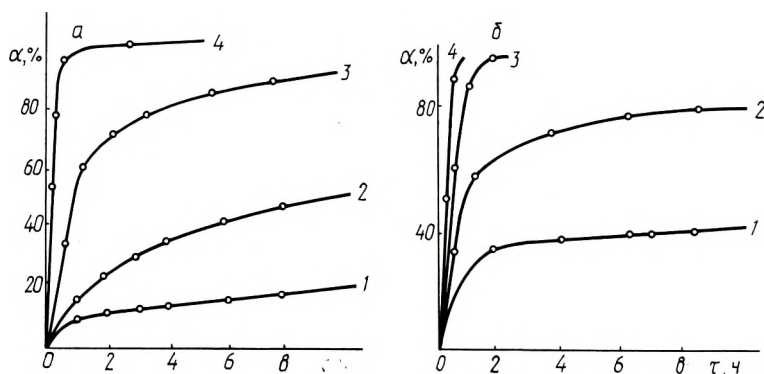


Рис. 1. Количество образовавшегося а – $\text{Er}_2(\text{WO}_4)_3$, б – $\text{Yb}_2(\text{WO}_4)_3$ в зависимости от времени; 1 – 600 °С, 2 – 700, 3 – 800, 4 – 900 °С.

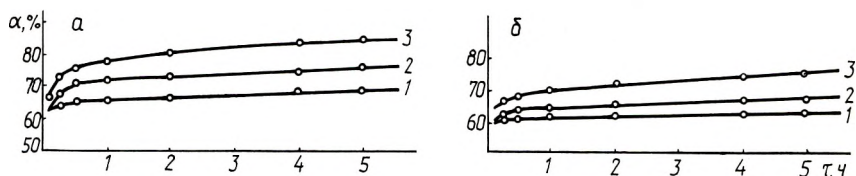


Рис. 2. Количество образовавшегося продукта в зависимости от времени при размере частиц взаимодействующих оксидов: а – менее 1 мкм, б – 2–3 мкм. Система $\text{Er}_2\text{O}_3:\text{WO}_3 = 3:1$; 1 – 1200 °С, 2 – 1350, 3 – 1450 °С.

Выше 750°C — температуры полиморфного превращения WO_3 — скорость реакции заметно возрастает, и при 900°C реакция между оксидами протекает практически до конца за сравнительно небольшой промежуток времени.

По сравнению с системой $\text{Ln}_2\text{O}_3 + 3\text{WO}_3$ следует отметить прежде всего более высокие температуры спекания в системе $3\text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{WO}_3$.

Замечено, что добавление оксидов магния или кальция (1–2 моль %) приводит к значительному уплотнению керамики для данного состава. Кинетические кривые, представленные на рис. 3 и 4, указывают также на значительное влияние дисперсности исходных оксидов на скорость реакции.

Математическая обработка полученных опытных данных позволила определить энергию активации взаимодействия частиц размером 2–3 мкм $66 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ и $75 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ для частиц $< 1 \text{ мкм}$.

Все линии на рентгенограммах образующихся продуктов $\text{Er}_6\text{WO}_{12}$ и $\text{Yb}_6\text{WO}_{12}$ удовлетворительно индицируются в предположении тетрагонально искаженной флюоритной ячейки. На рентгенограммах ($t = 1200^{\circ}$, отжиг 24 ч) присутствует некоторое количество слабых линий, которое можно, очевидно, объяснить присутствием примесных фаз.

УДК 621.793:537.6

В.И.КУРМАШЕВ, канд.техн.наук
(МРТИ)

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

Ранее [1] указывалось, что влияние магнитного поля на процесс электроосаждения связано с электромагнитным перемешиванием раствора электролита, приводящим к снижению диффузионных ограничений из-за ускоренной доставки ионов в прикатодную область. Механизм такого перемешивания существенно отличается от перемешивания обычными механическими методами, которые при самых интенсивных режимах не позволяют достичь столь высоких результатов по кинетике, структуре и свойствам покрытий, получаемых при использовании магнитного поля. Кроме того, впоследствии [2] было установлено, что магнитное поле оказывает существенное влияние на стадии разряда и кристаллизации.

Анализ экспериментальных результатов, полученных в работах [1, 2], позволяет предположить следующий механизм влияния магнитного поля на процесс электроосаждения.

Наиболее сильное воздействие магнитного поля испытывают ионы, входящие в область двойного электрического слоя, где под влиянием электрического поля, значительно превышающего электрическое поле в объеме раствора электролита, они могут приобретать высокие скорости. Причем из-за теплового движения ионы могут входить в область двойного слоя под самыми различными углами по отношению к силовым линиям магнитного поля.

Кроме того, нужно учесть сложную гидродинамику в растворе, когда имеют место потоки жидкости и параллельно, и перпендикулярно к поверхности