

УДК 544.654.076.324.4

А.А. Чернышев, А.П. Аписаров, Ю.П. Зайков
ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург, Российская Федерация

ПОЛУЧЕНИЕ ВОЛОКОН РЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ РАСПЛАВА $KF-KBF_4-B_2O_3-KReO_4$

Являясь одним из наиболее перспективных высокотемпературных материалов, рений (Re) привлекает большое внимание благодаря своему исключительному сочетанию свойств, включая высокую температуру плавления (3180 °С), высокий модуль упругости, высокую прочность и пластичность при повышенных температурах [1]. Кроме того, Re устойчив к различным агрессивным средам и невосприимчив к большинству газов сгорания, за исключением кислорода. Поэтому Re является привлекательным материалом для применения в аэрокосмической отрасли. Например, применение Re в соплах, как для твердотопливных, так и для жидкостных ракетных двигателей продемонстрировало огромные преимущества, позволяя работать при более высокой температуре и давлении газа.

В настоящее время Re в основном получают методом порошковой металлургии, химическим осаждением из паровой фазы (CVD), электронно-лучевым нанесением покрытий из паровой фазы (EB-PVD) и электроосаждением (ED). На сегодняшний день наиболее развитыми и широко используемыми производственными процессами для повторного нанесения покрытий являются электроосаждение (ED) в расплавленных солях и химическое осаждение из паровой фазы (CVD).

Все вышеперечисленные методы объединяет то, что для приготовления сырьевых компонентов используется металлический рений, полученный путем восстановления водородом из перренатов щелочных металлов или аммония. Перспективным и аппаратно более простым будет метод позволяющий использовать соединения типа $KReO_4$ для получения металлического рения и покрытий из него в одну стадию.

Электролиз расплавов позволяет эффективно перерабатывать неорганические соединения рения с получением элементарного компактного металла. Особенно экономически эффективными являются варианты реализации технологий, которые позволяют проводить процесс в атмосфере окружающего воздуха. Такие процессы широко распространены в промышленности для получения, например, алюминия. Для реализации процесса электролиза в

атмосфере окружающего воздуха перренат калия должен быть растворен в необходимом количестве в расплаве, содержащем фториды щелочных металлов. Кроме того, в расплаве должен быть сильный комплексообразователь имеющего большое сродство к кислороду. Таким сочетанием характеристик обладают расплавы на основе $\text{KF-KBF}_4\text{-B}_2\text{O}_3$. За счет наличия KF они способны растворять оксидные соединения рения и при этом содержат бор, имеющий высокое сродство к кислороду.

Целью работы было показать принципиальную возможность получения волокон металлического рения в расплаве $\text{KF-KBF}_4\text{-B}_2\text{O}_3\text{-KReO}_4$.

Расплав готовили в стеклоуглеродном контейнере путем сплавления навесок индивидуальных солей в расчете на приготовление $\text{KF}(37,28 \text{ мас. \%})\text{-KBF}_4(40,39 \text{ мас. \%})\text{-B}_2\text{O}_3(22,33 \text{ мас. \%})$. Затем нагревали до 773 К и выдерживали в расплавленном состоянии в течение 4 часов для удаления фтороводородной кислоты. Полноту удаления HF из смеси определяли при анализе испарений лакмусовым индикатором. В приготовленный расплав добавляли порошок перрената калия для приготовления расплава $\text{KF-KBF}_4\text{-B}_2\text{O}_3\text{-KReO}_4$ содержащего 4 мас. % Re . Приготовленные среды подвергали контролю химического состава методом оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific, США).

Электроосаждение проводили в гальваностатическом режиме в качестве катода использовали никелевую пластину площадью 3 см^2 , анод – рениевые штабики площадью 85 см^2 . Катодная плотность тока составляла 50 мА/см^2 , токовую нагрузку задавали с использованием линейного источника тока Rohde & Schwarz HMP4030 (Rohde & Schwarz GmbH & Co. KG, Германия) в течение 10 часов. Полученные катодные осадки были проанализированы методами: оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific, США) для определения химического состава; рентгенофазовой дифракции на дифрактометре Rigaku D/MAX 2200VL/PC (Rigaku, Япония); сканирующей электронной микроскопии Tescan Vega 4 с системой EDX Oxford Xplore 30 (Tescan, Чехия). Содержание кислорода в катодном осадке определяли методом восстановительного плавления в потоке газа-носителя с использованием анализатора азота и кислорода Метавак-К (НПО «ЭКРАН», Россия).

В ходе электролиза рений формировался на поверхности катода в виде волокон диаметром 400-600 нм (рисунок 1), длина волокон составила порядка 150-200 мкм.

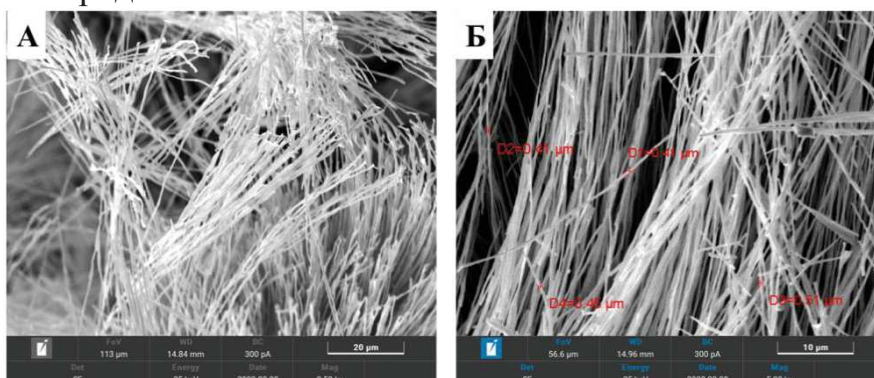


Рис 1. Микрофотографии волокон рения (а), диаметр волокон (б).

В ходе рентгенофазового анализа, полученных волокон, было выявлено, что осадок имеет гомогенную фазу рения (рисунок 2). Других фаз выявлено не было.

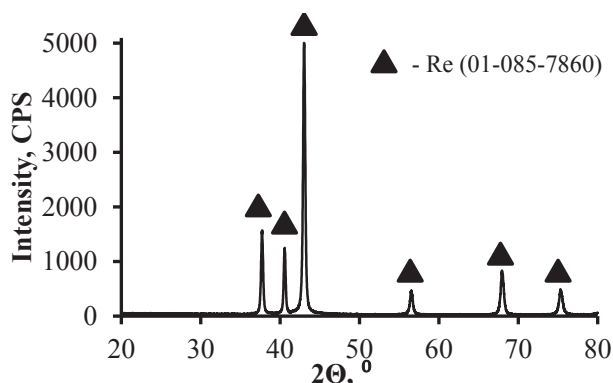


Рис 2. Дифрактограмма волокон рения

Методом МРСА (рисунок 3) установлено, что в образцах волокон рений распределен равномерно. Других металлических включений не выявлено. Методом восстановительного плавления было установлено, что полученные осадки рения, содержали $0,5243 \pm 0,0026$ мас.% кислорода. Наличие кислорода, вероятно связано с удалением остатков солевого расплава с поверхности осадка путем растворения в дионизированной воде.

При электролизе было пропущено 7 А·ч через электрохимическую ячейку. По результатам гравиметрического анализа был рассчитан фактический выход по току, величина которого составила 98 %. Причиной снижения выхода по току может быть побочная реакция выделения водорода.

Полученный осадок был проанализирован на содержание примесей (таблица 1).

Таблица 1 – Содержание примесей в волокнах рения

Содержание элементов, мас. %										
Fe	Mg	Si	Ni	Mo	Cu	Al	Ca	K	B	Re
0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.011	0.007	99.978
0	2	1	0	0	5	7	0	0	7	8

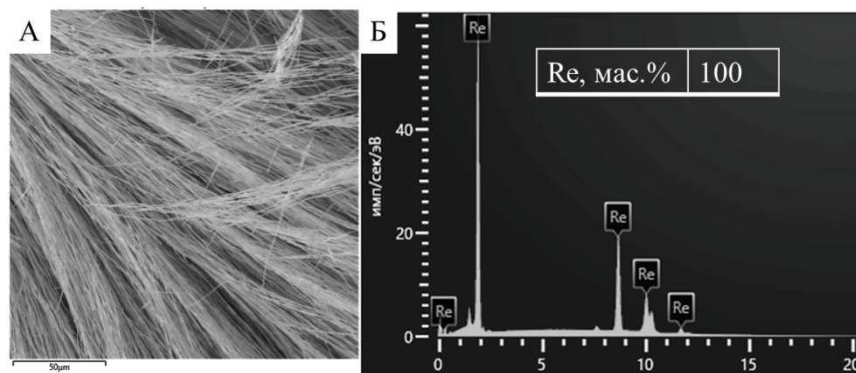


Рис 3. Данные микрорентгеноспектрального анализа образца катодного Re: А – SEM данные; Б – МРСА спектр к (а)

Анализ химического состава полученных осадков показал, что электролизом $\text{KF-KBF}_4\text{-B}_2\text{O}_3\text{-KReO}_4$ расплавов на воздухе может быть получен рений с чистотой до 99,98 мас. % по основному веществу. Основной примесью является калий, так как он входит в состав катионной подрешетки расплава. Следует отметить, что содержание бора в рении находится на уровне меньшем предела определения метода. Это вероятно объясняется высокими температурами взаимодействия рения и бора.

Впервые электролизом расплавов солей в открытой атмосфере получены волокна элементарного рения. Гальваностатическим электролизом $\text{KF-KBF}_4\text{-B}_2\text{O}_3\text{-KReO}_4$ получены осадки рения с чистотой 99,98 мас. %. Средний диаметр волокон составил 500 нм, а длина 150 мкм. Расчетный выход по току процесса при плотности тока 50 mA/cm^2 , составил 98 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wang, JF. A comparative study of rhenium coatings prepared on graphite wafers by chemical vapor deposition and electrodeposition in molten salts / JF. Wang, SX. Bai, YC. Ye // Rare Met. – 2021. – 40. – С. 202–211.