

А. М. Молчанов, К. К. Фазлутдинов, Л. М. Минченко,
А. В. Исаков, Ю. П. Зайков

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КИСЛОРОДА В РАСПЛАВЛЕННОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ $\text{CsCl}-\text{Cs}_2\text{ReCl}_6$ НА ТЕКСТУРУ И МОРФОЛОГИЮ РЕНИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ

Ключевые слова: электроосаждение рения, влияние кислорода, изменение текстуры.

Исследовано влияние кислородсодержащих примесей в расплавленном электролите $\text{CsCl}-\text{Cs}_2\text{ReCl}_6$ на текстуру и морфологию поверхности рениевых покрытий. Установлено, что действие примесей усиливается в ряду: $O/\text{Re}_{\text{мол.}} = 0,5$ в аргоне $\rightarrow O/\text{Re}_{\text{мол.}} = 0$ на воздухе $\rightarrow O/\text{Re}_{\text{мол.}} = 1$ в аргоне $\rightarrow O/\text{Re}_{\text{мол.}} = 1$ на воздухе. При этом наблюдается текстурный переход с увеличением температуры: (порошок) $\rightarrow$ (сплошной осадок без текстуры) $\rightarrow (10\bar{1}0) \rightarrow (11\bar{2}0) \rightarrow (10\bar{1}L)$. Не обнаружено текстуры роста рения (0001) в условиях эксперимента. Установлено наличие кислорода в составе рениевого покрытия. Обнаружено, что на поверхности покрытия, полученного из кислородсодержащего электролита, образуются характерные сферические наросты, количество и размер которых увеличивается с повышением концентрации кислородсодержащих примесей, понижением температуры и увеличением катодной плотности тока.

Key words: rhenium electroplating, oxygen influence, texture change.

Oxygen impurities influence on texture and morphology of rhenium deposits surface in molten $\text{CsCl}-\text{Cs}_2\text{ReCl}_6$ was investigated. It was stated that oxygen influence was intensified in row: $O/\text{Re}_{\text{mol.}} = 0,5$ in argon atmosphere $\rightarrow O/\text{Re}_{\text{mol.}} = 0$ in air atmosphere $\rightarrow O/\text{Re}_{\text{mol.}} = 1$ in argon atmosphere $\rightarrow O/\text{Re}_{\text{mol.}} = 1$ in air atmosphere. Texture changes in row: (powder) $\rightarrow$ (compact layer without texture) $\rightarrow (10\bar{1}0) \rightarrow (11\bar{2}0) \rightarrow (10\bar{1}L)$ with temperature increasing were observed. Grow texture (0001) wasn't obtained in experiments. Oxygen impurities in rhenium deposits were found. Spherical forms on rhenium deposits surface produced from oxygen containing melts were observed. Their size and number increased with oxygen concentration and cathodic current density growing and decreasing of temperature.

Введение

Сегодня мировая промышленность испытывает острую потребность в новых функциональных материалах, обладающих уникальными свойствами. Одним из таких материалов является рений.

Рений - рассеянный тугоплавкий металл серебристо-серого цвета, с гексагональной плотноупакованной кристаллической решеткой ($a = 0,2760$ нм, $c = 0,44580$ нм, $z = 2$) и температурой плавления 3180°C (по тугоплавкости уступает лишь вольфраму).

Рений – компонент жаропрочных сплавов на основе W - Mo, а также сплавов на основе Ni, Cr, Ti; материал для электрических контактов, покрытий, термопар (Pt-Re, Mo-Re, W-Re), рентгеновских трубок, вакуумных ламп, ламп-вспышек, измерительной аппаратуры, тиглей и ампул. Это перспективный материал для атомных реакторов, использующих натрий в качестве теплоносителя. Рений применяется в приборах масс-спектропии. Он также активно используется при изготовлении ракетных двигателей. Около 65% производимого в мире рения идет на получение Pt-Re катализаторов для нефтеперерабатывающей промышленности (получение бензина с высоким октановым числом) [1-7]. В то же время высокая температура плавления, большая чувствительность к кислороду и высокая степень наклепа затрудняют общепринятые металлургические переделы и механическую обработку рения. Поэтому перспективными являются методы, позволяющие получать рениевые покрытия или готовые изделия без последующей или с минимальной механической обработкой.

Существуют различные методы получения рениевых покрытий: газотермический метод (плазменное напыление) [8,9], вакуумное напыление

[10,11], газофазное напыление [12,13], диффузионные методы [14,15], электрохимическое восстановление из водных электролитов [16-19] и из расплавов [20].

Электрохимическое осаждение из расплавленных солей – один из наиболее перспективных на сегодняшний день методов получения сплошных осадков и готовых изделий из рения [20].

Метод получения рения электроосаждением из хлоридных расплавов был разработан в ИВТЭ УрО РАН [20-24] академиком А.Н.Барабошкиным и О.Н.Виноградовым-Жабровым. Он позволяет получать сплошные слои рения толщиной от нескольких микрон до нескольких миллиметров, а также фольги и изделия сложной конфигурации с заданной текстурой, годные к применению без последующей механической обработки. Текстура рения имеет первоочередное значение, так как от нее зависит ряд важных физико-химических свойств покрытия, а именно – работа выхода электрона, пластичность, микротвердость, напряженность и т.д.

На текстуру и морфологию рения, электроосажденного из хлоридного расплава, оказывает влияние ряд факторов: температура, плотность тока, катионный состав электролита, наличие примесей и материал подложки [25,26]. Важным фактором является наличие кислородсодержащих соединений в составе электролита. Во многих случаях даже небольшие примеси кислорода в составе электролита оказывают существенное влияние на структуру и физико-химические свойства катодных осадков тугоплавких металлов. В большинстве случаев наблюдается изменение текстуры осадков и нарушение сплошности покрытия. Однако имеются сведения для процессов осаждения вольфрама, проведенных Молчановым А.М. [27], о том, что при определенном мольном от-

ношении O/Me возможно получение качественных сплошных осадков со столбчатой структурой.

Исходя из этого, изучение влияния кислородсодержащих примесей на структуру и морфологию электролитических осадков тугоплавких металлов является актуальной научной задачей.

Имеются сведения о структуре электролитических осадков рения, полученных из электролита $\text{CsCl}-\text{Cs}_2\text{ReCl}_6$ [26]. Однако отсутствуют доступные сведения об исследовании влияния кислородсодержащих примесей на структуру и морфологию осадков рения, полученных из этого расплава.

Основной задачей данного исследования является изучение влияния мольного соотношения O/Re, температуры и катодной плотности тока на текстуру и морфологию электролитических осадков рения, полученных из расплава $\text{CsCl}-\text{Cs}_2\text{ReCl}_6$.

Экспериментальная часть

Электролит для осаждения рения готовили хлорированием металлического рения в расплав CsCl с получением гексахлорената цезия.

Концентрацию рения в электролите устанавливали спектрометрическим методом с индуктивно-связанной плазмой на оптическом эмиссионном спектрометре iCAP 6300 Duo "Thermo scientific".

В качестве кислородсодержащей добавки выступал просушенный CsOH .

Электроосаждение рениевых покрытий проводилось в герметичной кварцевой ячейке (рис.1) при катодных плотностях тока $i_k = 0,05$ и $0,1 \text{ A/cm}^2$ в интервале температур $T = 750 - 850^\circ\text{C}$. Катоды выполнялись в виде графитовых штабиков, анодом служил металлический рений.

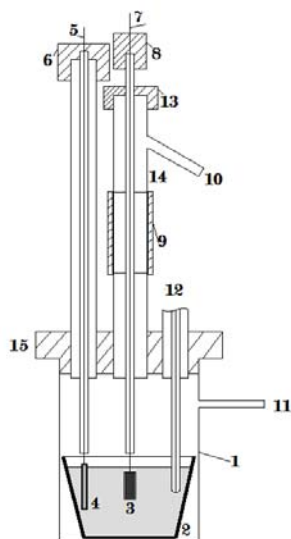


Рис. 1 – Схема электролизной ячейки: 1 – Корпус ячейки из кварца; 2 – Кварцевый или стеклоуглеродный тигель; 3 – Графитовый катод; 4 – Рениевый анод; 5 – Анодный вольфрамовый токоподвод в чехле; 6 – Пробка; 7 – Катодный вольфрамовый токоподвод в чехле; 8 – Пробка; 9 – Шлюз; 10 – Патрубок А; 11 – Патрубок Б; 12 – Терморпара в кварцевом чехле; 13 – Пробка; 14 – Шлюзовая камера; 15 – Пробка с никелевым экраном

В начале эксперимента по осаждению рения в инертной атмосфере ячейка откачивалась вакуумным насосом до 10^{-2} мм.рт.ст. через патрубок 10 и продувалась аргоном ОСЧ через патрубок 11. Герметичность ячейки определялась манометром. После этого катод 3 опускался в расплав в тигле 2 и проводилось электроосаждение. Для замены катода без нарушения герметичности ячейки применялась шлюзовая камера 14.

Текстура полученных осадков рения изучалась рентгено-структурным анализом на приборе RIGAKU DNAX 2200 PC PCA. Морфология поверхности осадков исследовалась на сканирующем электронном микроскопе JSM – 5900 LV.

Результаты и обсуждение

Из [25] известно, что в чистых по кислороду хлоридных электролитах при увеличении температуры и одной плотности тока, выбранной из интервала $0,01-0,10 \text{ A/cm}^2$, идет смена текстур: $(10\bar{1}0) \rightarrow (11\bar{2}0) \rightarrow (10\bar{1}L) \rightarrow (0001)$. Осадки рения, имеющие текстуру (0001), обладают довольно низкой микротвердостью ($300-320 \text{ кг/мм}^2$ [26]), пластичны, имеют наибольшую работу выхода электрона.

Нами были подтверждены данные [26], согласно которым для электролита на основе CsCl в чистых по кислороду условиях вышеуказанная закономерность перехода текстур сохраняется, однако в интервале температур $750-850^\circ\text{C}$ и плотностей тока $0,05-0,1 \text{ A/cm}^2$ текстура $(10\bar{1}0)$ уже не наблюдается.

При введении в электролит кислородсодержащей добавки ряд перехода текстур, характерный для $\text{CsCl}-\text{Cs}_2\text{ReCl}_6$ расплавов, изменяется.

В таблице 1 представлены результаты определения преимущественной текстуры роста электролитического осадка рения, полученных из $\text{CsCl}-\text{Cs}_2\text{ReCl}_6$ расплавов солей, содержащих примеси кислорода (O/Re=0 - 1 моль/моль), в атмосфере аргона и воздуха.

Анализ представленных данных позволяет заключить, что влияние кислородсодержащих электроактивных частиц на текстуру осадков ослабевает в ряду: O/Re = 1 на воздухе $\rightarrow$ O/Re = 1 в аргоне $\rightarrow$ O/Re = 0 на воздухе $\rightarrow$ O/Re = 0,5 в аргоне. С ослаблением действия кислородсодержащей добавки происходит переход текстур: (порошок) $\rightarrow$ (сплошной осадок без текстур) $\rightarrow (10\bar{1}0) \rightarrow (11\bar{2}0) \rightarrow (10\bar{1}L)$.

Установлено, что в кислородсодержащем электролите общая тенденция перехода текстур рения с изменением температуры и плотности тока сохраняется.

Необходимо отметить, что при концентрации кислородсодержащих примесей в электролите O/Re=0,5 возможно получать сплошные осадки с текстурой $(10\bar{1}L)$, достаточно близкой к текстуре роста базисной плоскости рения (0001), однако текстурный переход $(10\bar{1}L) \rightarrow (0001)$ в кислородсодержащем электролите $\text{CsCl}-\text{Cs}_2\text{ReCl}_6$ в условиях эксперимента не был обнаружен. В то же время при отсутствии кислорода в расплаве текстура (0001) образуется уже при 800°C и катодной плотности тока $0,05 \text{ A/cm}^2$.

Таблица 1 – Результаты определения преимущественной текстуры роста ренийевого покрытия, полученного при различной концентрации кислородсодержащей примеси

T, °C	i _k , A/см ²	O/Re=0,5 Ar	O/Re=1 Ar	O/Re=0 Воздух	O/Re=1 Воздух
750	0,05	(10 $\bar{1}$ 0)	нет текстуры	(10 $\bar{1}$ 0) слаб.	порошок
750	0,1	(10 $\bar{1}$ 0)	нет текстуры	(10 $\bar{1}$ 0) слаб.	порошок
800	0,05	(10 $\bar{1}$ L)	(11 $\bar{2}$ 0) слабая	(11 $\bar{2}$ 0) сильн. + (10 $\bar{1}$ 0) слаб.	сплошной осадок, нет текстуры
800	0,1	(11 $\bar{2}$ 0)	(10 $\bar{1}$ 0)	(10 $\bar{1}$ 0)	сплошной осадок, нет текстуры
850	0,05	(10 $\bar{1}$ L)	(11 $\bar{2}$ 0)	(11 $\bar{2}$ 0)	сплошной осадок, нет текстуры
850	0,1	(10 $\bar{1}$ L)	(11 $\bar{2}$ 0)	(11 $\bar{2}$ 0)	сплошной осадок, нет текстуры

При наличии в расплаве кислородсодержащих примесей на поверхности осадка были замечены характерные структуры (рис. 2-4) сферической формы (сфероиды). Было установлено, что число сфероидов и их размер увеличивается с понижением температуры расплава и усилением действия кислородсодержащей добавки.

Изучение поверхности электролитических осадков рения показало, что при более высокой температуре и низкой плотности тока наблюдается более четкая огранка кристаллов.

Проведенный анализ шлифа осажденного Re методом электронной спектроскопии показал, что в покрытии, полученном при мольном отношении O/Re = 0,5 в атмосфере аргона при i_k = 0,1 A/см² и температуре T = 800 °C присутствует в среднем 2,5% кислорода.

Исходя из этого можно предположить, что возможно внедрение кислородных соединений рения в осадок, приводящее к изменению характера кристаллизации. Вместо послойного роста граней кристаллов, наблюдается рост по двойниковому механизму, что, возможно, связано с кислородной пассивацией, при которой возникают кристаллизационные затруднения. На гранях кристалла рения начинают образовываться новые зародыши, что может приводить к получению мелкокристаллических осадков, вплоть до порошкообразных.

Явление внедрения кислородсодержащих соединений в покрытие позволяет осуществить в условиях эксперимента проработку электролита от кисло-

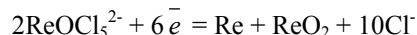
рода, при отсутствии дополнительных источников его поступления в расплав.

Кислородным соединением рения выступает оксид ReO₂. Его появление, возможно, объясняется реакцией:

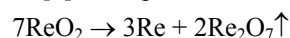


Данная реакция может быть подтверждена фактом выпадения металлического рения на дно тигля при попадании в электролит кислорода без включения тока, а также рентгено-фазовым анализом застывшего плава, показавшим наличие в нем оксохлорида рения.

Можно предположить, что оксохлорид восстанавливается на катоде по реакции:



Образующийся оксид рения далее может диспропорционировать по брутто-реакции при температуре 750 °C по данным [1] или при 650 °C по данным [26]:



Последняя брутто-реакция подтверждается наличием бурых возгонов в холодных частях ячейки, рентгено-структурный анализ которых показал присутствие Re₂O₇ [26].

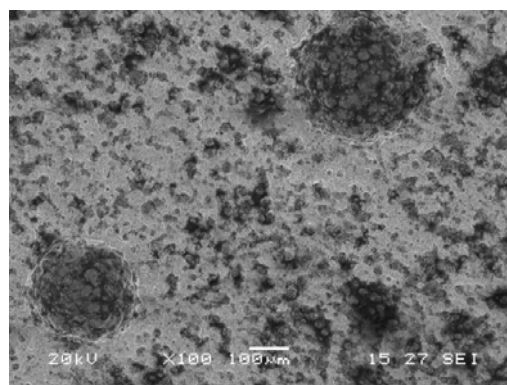


Рис. 2 - Морфология поверхности ренийевого осадка. Расплав CsCl-Cs₂ReCl₆ (O/Re = 0,5, атмосфера аргона, T = 750 °C, i_k = 0,1 A/см²)

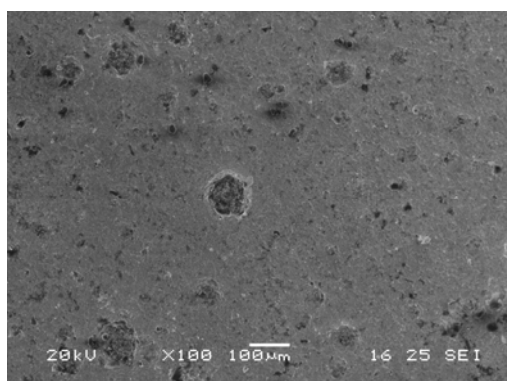


Рис. 3 - Морфология поверхности ренийевого осадка. Расплав CsCl-Cs₂ReCl₆ (O/Re = 0,5, атмосфера аргона, T = 850 °C, i_k = 0,1 A/см²)

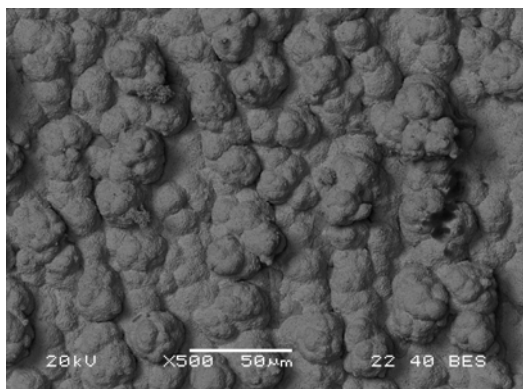


Рис. 4 - Морфология поверхности рениевого осадка. Расплав $\text{CsCl-Cs}_2\text{ReCl}_6$ ($\text{O/Re} = 1$, атмосфера воздуха, $T = 850^\circ\text{C}$, $i_k = 0,1 \text{ A/cm}^2$)

Литература

- 1 – Борисова Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения. – М.: Наука, 1974. – 319 с.
- 2 – Друзе И. Рений. – М.: Издательство иностранной литературы, 1951. – 116с.
- 3 – Ряшенцева М.А., Миначев Х.М. Рений и его соединения в гетерогенном катализе. – М.: Наука, 1983. – 249 с.
- 4 –Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М. Металлургия рения. – М.: Наука, 2007. – 299 с.
- 5 – Colton R. The chemistry of Rhenium and Technetium. – London - New York – Sydney: Interscience Publishers, 1965
- 6 – Tribalat S. Rhenium et Technetium. – Paris: Gauthier-villars, 1957
- 7 - Tribalat S. Rhenium. – Amsterdam-New York: Elsevier Publishing Co., 1962. – p. 191
- 9 – Самсонов Г.В., Эпик А.П. Тугоплавкие покрытия. М.: Металлургия, 1973. – 400с.
- 10 - Газотермические покрытия из порошковых материалов/ Ю.С.Борисов, Ю.А.Харламов, С.Л.Сидоренко, Е.Н.Ардатовская; - Киев: Наукова Думка. 1987. – 544 с.
- 11 - Мовчан Б.А., Малащенко И.С. Жаростойкие покрытия, осаждаемые в вакууме.– Киев: Наукова думка, 1983. – 232с.
- 12 - Кострицкий А.И., Лебединский О.В. Многокомпонентные вакуумные покрытия. – М.: Машиностроение, 1987. – 208 с.,
- 13 - Кристаллизация тугоплавких металлов из газовой фазы/ В.Е. Иванов, Е.П. Нечипоренко, В.М. Криворучко, В.В. Сагалович; - М.: Атомиздат, 1974.- 264с. 264с.
- 14 - Осаждение пленок и покрытий разложением металло-органических соединений/ Б.Г.Грибов, Г.А. Домрачев, Б.В. Жук, Б.С. Каверин, и др.:АН СССР ИХ.- М.: Наука, 1981.-322 с.
- 15 - Мельник П.И. Технология диффузионных покрытий. – Киев: ТЕХНИКА, 1978. – 151 с.
- 16 - Филоненко Б.А. Комплексные диффузионные покрытия. – М.: Машиностроение, 1981.- 136 с.
- 17 – Ямпольский А.М. Электролитическое осаждение благородных и редких металлов. – Л.: Машиностроение, 1977.- 96 стр.
- 18 –Васько А.Т., Ковач С.К. Электрохимия тугоплавких металлов. – Киев: ТЕХНИКА, 1983.-160с.
- 19 - Бельский М.А., Иванов Ф.А. Электроосаждение металлических покрытий. – М.:Металлургия,1985.–288 с.
- 20 –Гинберг А.М. Гальванотехника. Справочник. – М.: Металлургия, 1987.- 736 с.
- 21 - Виноградов-Жабров О.Н., Молчанов А.М., Минченко Л.М. и др. О возможности применения высокотемпературного гальванопластического метода для изготовления изделий из рения и молибдена. //Цветная металлургия.- 1998.- №11-12.- С.32-34.
- 22 - А.С. 281993 СССР, МКИ 48 в 1/16. Электрохимический способ осаждения рения из расплавов./А.Н.Барабошкин, Н.А.Салтыкова, О.Н.Виноградов-Жабров, А.М.Молчанов.-Опубл.14.09.70, - БИ№29.
- 23 - А.С. 528357 СССР, МКИ C25D в 3/36. Расплав для электрохимического нанесения рениевых покрытий./А.Н.Барабошкин, Н.А.Салтыкова, О.Н.Виноградов-Жабров, А.М.Молчанов.-Опубл.14.09.70, - БИ№29.
- 24 – А.С. 2467453 СССР Способ и расплав для электроосаждения рениевых покрытий. / Виноградов-Жабров О.Н., Барабошкин А.Н., Молчанов А.М. и др. - №670693, заявл. 25.03.77 опубл.30.06.79г. – БИ№24
- 25 – Ермаков В.И., Неустроев В.И., Виноградов-Жабров О.Н. Получение рениевой фольги электролизом расплавленных солей. //Цветные металлы.- 1982.- №2.- с.69-70.
- 26 –Структура сплошных осадков рения, полученных электролизом хлоридных расплавов./ А.Н.Барабошкин, О.Н.Виноградов-Жабров, З.С.Мартемьянова и др. – Расплавленные и твердые электролиты.- 1975
- 27 - Elctrodeposition of rhenium from chloride melts – electrochemical nature, structure and applied aspects./ O.N.Vinogradov-Zhabrov, L.M.Minchenko, N.O.Esina and A.A.Pankratov. Journal of Mining and Metallurgy.- 39 (1-2) В (2003).- p.149-166.
- 28 – Молчанов А.М. Электроосаждение вольфрама из галогенидных расплавов: Дис. кандидата хим.наук / ИВТЭ УрО РАН. – 1984

© **А. М. Молчанов** – ст. науч. сотр. Института Высокотемпературной Электрохимии Уральского отделения Российской Академии наук; **К. К. Фазлутдинов** – магистр Уральского федер. ун-та им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, chimka.faz@mail.ru; **Л. М. Минченко** - науч. сотр. Института Высокотемпературной Электрохимии Уральского отделения Российской Академии наук; **А. В. Исаков** – мл. науч. сотр. Института Высокотемпературной Электрохимии Уральского отделения Российской Академии наук; **Ю. П. Зайков** – д-р хим. наук, проф., дир. Института Высокотемпературной Электрохимии Уральского отделения Российской Академии наук.