

Научная статья

УДК 541.1 + 669.21/.23 + 669.849

doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.028

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ АЛКОКСИДОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

**Константин Олегович Лясников¹, Оксана Витальевна Чернышова²,
Владислав Владимирович Рябов³**

^{1, 2, 3}Российский технологический университет, Московский институт радиотехники, электроники
и автоматики, Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия

¹lists77746@gmail.com

²oxcher@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0003-0543-7474>

³vladpro23445@gmail.com

Аннотация

Работа посвящена электрохимическому синтезу биметаллического гафний-никелевого алкоксида, исследованию влияния состава электролита на параметры процесса, дана характеристика полученных соединений.

Ключевые слова:

алкоксиды, алкоксотехнология, тугоплавкие металлы, электрохимический синтез

Для цитирования:

Лясников К. О., Чернышова О. В., Рябов В. В. Электрохимический синтез гетерометаллических алкоксидов на основе никеля // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 150–153. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.028

Original article

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF NICKEL-BASED HETEROMETALLIC ALKOXIDES

Konstantin O. Lyasnikov¹, Oxana V. Chernyshova², Vladislav V. Ryabov³

^{1, 2, 3}RTU MIREA, Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow, Russia

¹lists77746@gmail.com

²oxcher@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0003-0543-7474>

³vladpro23445@gmail.com

Abstract

The article deals with synthesis of bimetallic hafnium-nickel alcoxide, influence of the electrolyte composition on the process parameters, as well as study of substances obtained during the experiment.

Keywords:

alcoxides, alcoxotechnology, refractory metals, electrochemical synthesis

For citation:

Lyasnikov K. O., Chernyshova O. V., Ryabov V. V. Electrochemical synthesis of nickel-based heterometallic alcoxides // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 150–153. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.028

Введение

Алкоксиды — это соединения с общей формулой $M_xO_y(O-R)_z$. Алкоксиды металлов могут применяться в качестве прекурсоров в технологии функциональных материалов, защитных покрытий, каталитических систем. В частности, биметаллические и триметаллические алкоксиды применяют как предшественники для получения сплавов с высоким содержанием тугоплавких металлов, которые могут использоваться в качестве лигатур для выплавки жаропрочных сплавов на основе никеля и кобальта [1–4]. Классические способы получения тугоплавких сплавов имеют ряд существенных недостатков: сложность аппаратного оформления процесса, отсутствие возможности однородного введения легирующих компонентов и управления микроструктурой образцов, температуры процесса выше 2500 °С и, как следствие, огромные энергозатраты.

Актуальность работы определяется быстрорастущей номенклатурой современных жаропрочных сплавов для рабочих лопаток газовых турбин и установок [5, 6], легированных редкими тугоплавкими

металлами рением и гафнием, причем последний повышает длительную прочность не хуже рения при правильной системе легирования γ -матрицы сплава, а также, снижая энергию роста, принимает участие в дополнительном образовании γ' - и γ'' -фаз при более низкой стоимости.

Целью работы является разработка электрохимического способа получения оксометилатов и оксоизопропилатов гафния-никеля, являющихся предшественниками для получения лигатур тугоплавких металлов, а также характеристика полученных соединений.

Экспериментальная часть

Синтез алкоксипроизводных Ni-Hf проводили электрохимическим методом в гальваностатическом режиме. Для синтеза использовали ячейку без разделения анодного и катодного пространств с термостатированной рубашкой, объем электролита 250 мл. В качестве катода использовали Pt, анода — индивидуальные металлы Ni (ДНК-0), Hf (ГФИ-1) и отходы Ni-Hf сплава, содержащего 10 % Ni (мас.)

Процесс растворения проводили в гальваностатическом режиме: электролит на основе метилового спирта — ток 600 мА, электролит на основе изопропилового спирта — ток 150 мА. В силу высокой гигроскопичности алкоксидов, спирты — метиловый и изопропиловый — осушали по методике [7]. Токпроводящая добавка — тетраэтиламмоний бромид (TEAM).

Химический состав упаренных твердых образцов алкоксидов был исследован на элементном анализаторе EA 1112, модификации CHNS производителя Thermo Finnigan Italia S. p. A., атомно-абсорбционном анализаторе с индуктивно связанной плазмой Avio 200 PerkinElmer, морфология образцов исследована энергодисперсионным рентгеновским методом с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6000PLUS. Фазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance в монокроматическом Cu-K α -излучении. Регистрация сигнала велась на воздухе в диапазоне углов от 10 до 90 ° 2 θ , с шагом = 0,02 ° 2 θ , временем набора сигнала на один шаг = 0,4 с. Вращение образца велось со скоростью 20 об/мин. Исследования температур фазовых превращений проводились методом дифференциально-термического анализа на дериватографе Q-1500D производства ООО «ТЕТРАН» в интервале температур $T = 20\text{--}1000$ °C на воздухе.

Обсуждение

Проведены эксперименты по электрохимическому синтезу алкоксидов гафния-никеля в метиловом и изопропиловом спиртах. Предложено два способа получения алкоксидов — последовательное растворение индивидуальных металлов и растворение отходов гафний-никелевого сплава 90 % мас. Hf в соответствующих спиртах.

Показано, что последовательность растворения металлов не оказывает существенного влияния на протекание электрохимического процесса. При растворении индивидуальных металлов и сплава при повышении концентрации ионов металлов, TEAM вытесняется из раствора электролита с образованием осадка, который ведет к скачкам напряжения (как правило, к его увеличению) в системе. Это вынуждает вести синтез при пониженных значениях силы тока, что значительно увеличивает время процесса.

Протекание процессов анодного растворения индивидуальных металлов и сплава в обезвоженных спиртах схожее. Основные отличия при растворении в изопропиловом спирте заключаются в более высоком напряжении на электрохимической ячейке при тех же условиях процесса и несколько большая скорость растворения никеля.

Наблюдается схожая тенденция при растворении сплава — незначительное растворение гафния при значительной скорости растворения никеля, соотношение концентраций в растворе никеля и гафния соотносятся как 1 к 3 по истечении 4 ч процесса с последующим выравниваем скоростей растворения никеля и гафния после 8 ч процесса, в соответствии с чем можно предположить стадийное растворение сплава.

Полученные порошки (рис. 1) биметаллических алкоксипроизводных Ni-Hf отгонкой спирта из электролита были охарактеризованы совокупностью физико-химических методов.

Алкоксиды, изображенные на рис. 1, представляют собой неструктурированные глобулы с рыхлой и неоднородной поверхностью (200–500 мкм), а при увеличении 20–50 мкм — это дисперсные частицы с небольшими пустотами от 5 до 10 мкм.

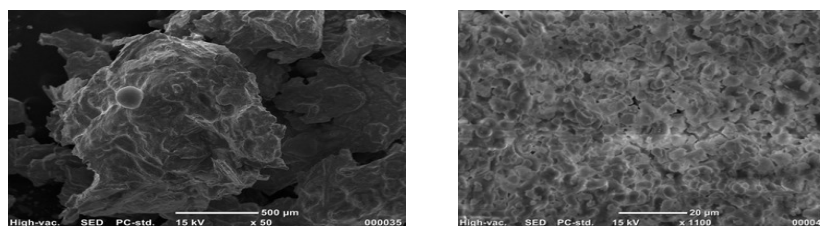


Рис. 1. Морфология алкоксидов никеля с гафнием, полученная РЭМ

Данные химического анализа, на основании которых были составлены брутто-формулы соединений, представлены в таблице.

Результаты атомно-абсорбционного и элементного анализов

Маркировка образцов	Содержание компонентов, % мас.						Брутто-формулы соединений
	Hf	Ni	Br	C	H	N	
21-ГФНИ-90Ме	7,99	9,25	5,21	33,85	7,29	3,99	Hf ₁ Ni _{3,5} O ₁₀₅ C ₆₃ H ₁₆₃
21-ГФНЛ-90Ме	18,83	6,59	11,21	30,13	6,74	3,53	Hf ₁ Ni _{1,1} O _{6,4} C _{23,8} H _{63,9}
21-ГФНИ-90iPr	8,16	23,23	8,57	26,16	4,87	0,75	Hf ₁ Ni _{8,6} O ₅₀ C _{47,7} H _{106,6}

При исследовании температур фазовых превращений вид кривых для системы Ni-Hf в одноименных спиртах имеет идентичную зависимость с эквивалентными интервалами разложения. При регистрации тепловых эффектов без изменения массы можно предположить полиморфное превращение с изменением характеристик структуры исследуемого вещества. Присутствие четко выраженных экзотермических эффектов соответствует разложению органической части молекулы (100–300 °С) и образованию оксидных фаз никеля и гафния (350–600 °С). Остаток после термического разложения был подвергнут рентгенофазовому анализу, который показал присутствие фаз оксидов никеля и гафния (рис. 2).

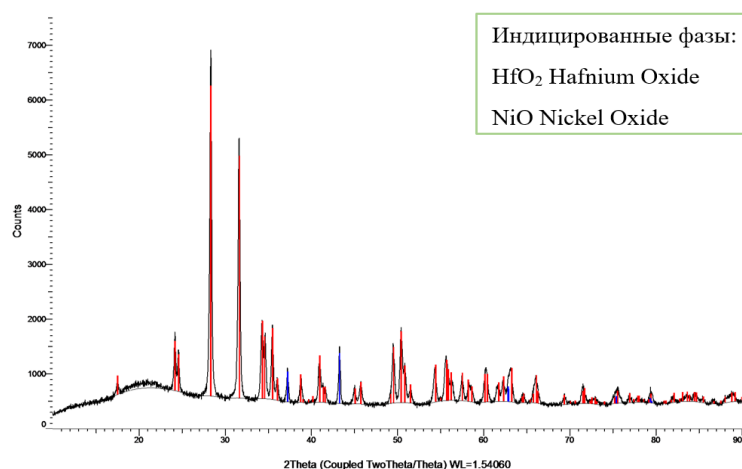


Рис. 2. Рентгенограмма остатка алкоксида Ni-Hf после разложения

Исследование температур фазовых превращений с попутным изучением фазового состава отожженных образцов позволило получить данные об основных стадиях разложения и превращения гетерометаллических алкоксидов в оксиды, что является необходимым условием для выбора режимов водородного восстановления в автоклаве при температурах не более 650 °С с получением соответствующих лигатур.

Выводы

Электрохимическим синтезом получены оксометилаты Hf : Ni с соотношением металлов 1 : 1,1, 1:3,5 соответственно и оксоизопропилат Hf : Ni с соотношением металлов 1 : 8,6. Установлены брутто-формулы полученных алкоксидов гафния-никеля.

Показано, что электролит на основе метилового спирта обеспечивает сокращение энергозатрат при прочих равных условиях.

Установлено, что предлагаемый электрохимический способ получения алкоксопроизводных Hf-Ni подходит для возвращения никельсодержащих отходов металлургического производства в производственный цикл.

Список источников

1. Куликова Е. С. Би- (Re–Ru) и триметаллические (Re – Ni – Ru) алкоксопроизводные: синтез, структура, свойства: дис. ... к. х. н. М.: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА — Российский технологический университет», 2019 г.
2. Луковкин А. И., Понкратов В. А., Петрушин Н. В., Хасицкая И. М., Рыков Т. П. Влияние циркония и гафния на длительную прочность и трещиностойкость никелевых сплавов с повышенным содержанием вольфрама. М.: ВИАМ, 1984. 12 с.
3. Способ защиты деталей газовых турбин из никелевых сплавов: пат. № 2610188 Рос. Федерация; заявл. 07.10.2015; опубл. 08.02.2017, Бюл. № 4.
4. Способ защиты деталей газовых турбин из никелевых сплавов: пат. № 2678352 Рос. Федерация; заявл. 15.05.2018; опубл. 28.01.2019, Бюл. № 4.
5. Мин П. Г., Вадеев В. Е., Крамер В. В. Разработка нового жаропрочного никелевого сплава ВЖМ200 и технологии его производства для литья методом направленной кристаллизации рабочих лопаток перспективных двигателей // Авиационные материалы и технологии: электрон. науч.-технич. журн. 2021. № 3 (64). С. 2–12.
6. Каблов Е. Н. Новое поколение жаропрочных сплавов для двигателей // Военный парад. 2010. № 2. С. 32–33.
7. Гинзбург О. Ф., Петров А. А. Лабораторные работы по органической химии. М.: Высшая школа, 1970.

References

1. Kulikova E. S. Bi- (Re–Ru) i trimetallicheskie (Re — Ni — Ru) alkoksoproduznye: sintez, struktura, svoystva [Bi- (Re — Ru) and trimetallic (Re — Ni — Ru) alkox derivatives: synthesis, structure, properties]. Dis. k. h. n. [PhD thesis]. Federal'noe gosudarstvennoe byudzhethnoe obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego obrazovaniya "MIREA — Rossijskij tekhnologicheskij universitet" [MIREA — Russian technological university]. Moscow, 2019. (In Russ.).
2. Lukovkin A. I., Ponkratov V. A., Petrushin N. V., Hasickaya I. M., Rykov T. P. *Vliyanie cirkoniya i gafniya na dlitel'nyuyu prochnost' treshchinostojchivost' nikel'nykh splavov s povyshennym soderzhaniem vol'frama* [The effect of zirconium and hafnium on the long-term strength and crack resistance of nickel alloys with a high content of tungsten]. Moscow, VIAM, 1984, 12 p. (In Russ.).
3. *Sposob zashchity detalej gazovykh turbin iz nikel'nykh splavov* [Method for protecting parts of gas turbines made of nickel alloys]: pat. No. 2610188 Ros. Federaciya [Russian Federation]; appl. 07.10.2015; publ. 08.02.2017, Bull. No. 4. (In Russ.).
4. *Sposob zashchity detalej gazovykh turbin iz nikel'nykh splavov* [Method for protecting parts of gas turbines made of nickel alloys]: pat. № 2678352 Ros. Federaciya [Russian Federation]; appl. 15.05.2018; publ. 28.01.2019, Bull. No. 4. (In Russ.).
5. Min P. G., Vadeev V. E., Kramer V. V. *Razrabotka novogo zharoprochnogo nikel'evogo splava VZHM200 i tekhnologii ego proizvodstva dlya lit'ya metodom napravlennoy kristallizatsii rabochih lopatok perspektivnykh dvigatelej* [Development of a new heat-resistant nickel alloy VZHM200 and its production technology for casting by the method of directional crystallization of the working blades of promising engines]. *Aviacionnye materialy i tekhnologii: elektron. nauch.-tekhnich. zhurn.* [Aviation materials and technologies: electron. sci. and techn. magazine], 2021, no. 3 (64), pp. 2–12. (In Russ.).
6. Kablov E. N. *Novoe pokolenie zharoprochnykh splavov dlya dvigatelej* [A new generation of heat-resistant alloys for engines]. *Voennyj parad* [Military parade], 2010, no. 2, pp. 32–33. (In Russ.).
7. Ginzburg O. F., Petrov A. A. *Laboratornye raboty po organicheskoy himii* [Laboratory work in organic chemistry]. Moscow, Vysshaya shkola, 1970. (In Russ.).

Информация об авторах

К. О. Лясников — магистр;

О. В. Чернышова — кандидат технических наук, доцент;

В. В. Рябов — бакалавр.

Information about the authors

K. O. Lyasnikov — master;

O. V. Chernyshova — PhD (Engineering Sciences), Associate Professor;

V. V. Ryabov — bachelor.

Статья поступила в редакцию 30.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 30.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.