

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ НИКЕЛЬ-РЕНИЙСОДЕРЖАЩИХ СПЛАВОВ

**Т.Б. Елемесов^{1,@}, аспирант, О.В. Чернышова¹, доцент,
Д.Т. Шакирова¹, студент, Д.В. Дробот¹, заведующий кафедрой,
П.С. Джумаев², ассистент**

¹ Кафедра химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов им. К.А. Большакова
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

² Кафедра физических проблем материаловедения
Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,
Москва, 115409 Россия

@ Автор для переписки, e-mail: baseke@mail.ru

В работе изложены результаты исследования электрохимического поведения сплавов Ni-Re(10.0% мас.) и Ni-Re(20.0% мас.) в кислых электролитах под действием импульсного тока. С помощью поляризационных и деполяризационных кривых определены области протекания электрохимических реакций. Установлены параметры токовой программы, обеспечивающие максимальные значения скорости растворения сплавов и выхода по току – токовая программа симметричная, амплитуда импульсов тока – 1.0-1.5 А (при снятии поляризационных и деполяризационных кривых), длительность импульса тока 500 мс, пауза между импульсами – 50 мс. Показано, что для сплавов Ni-Re(10.0% мас.) и Ni-Re(20.0% мас.) характерно селективное растворение никеля и рения – компоненты сплава переходят в раствор со скоростями, непропорциональными их содержанию в объеме сплава – при реализации как гальваностатического, так и потенциостатического режимов. Установлена взаимосвязь между значениями областей поляризационных кривых, соответствующих протеканию электрохимических реакций, соотношением концентраций рения и никеля в электролите и содержанием компонентов в поверхностном слое сплава. Выявлено влияние состава электролита на скорость растворения никеля и рения. Скорость растворения сплава возрастает в ряду серная кислота – соляная кислота – азотная кислота и составляет для сплава Ni-Re(10.0% мас.) 3.28, 7.90 и 10.76 г/А·ч, соответственно. Увеличение содержания рения в сплаве приводит к существенному возрастанию скорости растворения сплава в сернокислом и солянокислом электролитах, тогда как в азотнокислом электролите скорости растворения сплавов Ni-Re(10.0% мас.) и Ni-Re(20.0% мас.) практически схожи – 10.76 и 12.08 г/А·ч.

Ключевые слова: никель-рениевые сплавы, потенциал, анодное растворение, поляризационная кривая, сила тока, импульсный ток.

ELECTROCHEMICAL DISSOLUTION OF NICKEL-RHENIUMCONTAINING ALLOYS

**T.B. Yelemessov^{1,@}, O.V. Chernyshova¹, D.T. Shakirova¹,
D.V. Drobot¹, P.S. Dzumaev²**

¹ M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies,
Moscow, 119571 Russia

² National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute),
Moscow, 115409 Russia

@ Corresponding author e-mail: baseke@mail.ru

This work is devoted to the study of electrochemical dissolution of nickel-rhenium (10% wt.) alloy and nickel-rhenium (20% wt.) alloy. The study was carried out under pulsed current in acidic electrolytes (sulfuric, nitric and hydrochloric acids). It was established that the highest dissolution rate of alloys was achieved at the current pulse amplitude of 1.0–1.5 A, current pulse duration of 500 ms, pause between pulses 50 ms. It is difficult to know exactly which areas meet the electrochemical reaction, but at the expense of depolarization the polarization curve is divided into several sections, each of which correspond to electrochemical reactions. It was shown that both the galvanostatic and potentiostatic modes occur in the selective dissolution of nickel and rhenium. Moreover, the rate of dissolution of nickel and rhenium depends on the acidic electrolyte (sulfuric acid, nitric acid, hydrochloric acid), the ratio of the concentrations of components in the solution, and the content of nickel and rhenium on the surface of the alloy in the nickel-rhenium (10% wt.) and nickel-rhenium (20% wt.) alloys. It was revealed that the highest dissolution rate for the nickel-rhenium (10% wt.) alloy (10.76 g/A·h) is achieved by dissolving in nitric acid, which is less than the dissolution rate of the nickel-rhenium (20% wt.) alloy (12.08 g/A·h) in nitric acid. In contrast, in sulfuric and hydrochloric acids the dissolution rate of nickel-rhenium (20% wt.) alloy is much higher compared to the nickel-rhenium (10% wt.) alloy.

Keywords: nickel-rhenium alloys, potential, anodic dissolution, polarization curve, amperage, impulse current.

Введение

Электрохимические методы, основанные на анодном окислении и растворении рения, в последние годы находят все большее применение при переработке отходов ренийсодержащих сплавов [1–4]. Использование нестационарных методов электролиза обеспечивает дополнительные возможности регулирования условий протекания электрохимических процессов. Это определяет актуальность изучения электрохимических процессов, протекающих при растворении вторичного ренийсодержащего сырья с использованием импульсного тока.

Целью работы является выявление закономерностей электрохимического растворения сплавов Ni–Re (10.0% мас.) и Ni–Re (20.0% мас.) под действием импульсного тока в кислых электролитах.

Методическая часть

В работе использовали металлический никель (Н–1, ГОСТ 849–2008); металлический рений (ТУ 48–19–11–73); сплав никель–рений (10.0% мас.) и сплав никель–рений (20.0% мас.), ТУ 48–4–377–76.

Электролитами служили растворы: раствор H_2SO_4 с концентрацией 100 г/л (электролит 1), раствор HNO_3 с концентрацией 100 г/л (электролит 2), раствор HCl той же концентрации (электролит 3).

Электрохимическое растворение и снятие поляризационных и деполяризационных кривых проводили с использованием электрохимического технологического комплекса (разработан ООО ИП «Тетран»), использующего некомпенсационный способ измерения потенциала [5]. Все измерения потенциалов электрода выполняли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения при 25°C.

Площадь электродов составляла: 8.6 см² (Ni); 3.8 см² (Re); для сплавов – 4.6 см²; 5.8 см², соответственно.

Для оценки протекания электрохимического растворения металлического никеля снимали анодные поляризационные кривые с изменением длительности импульса. При использовании импульсного тока значимыми параметрами являются: длительность и амплитуда импульса, пауза между импульсами, наличие реверсивного импульса. Кривые деполяризации снимали после импульса тока. Они показывают динамику изменения потенциала после импульса тока. Токовая программа симметричная, амплитуда импульсов тока – 1.0–1.5 А (при снятии поляризационных и деполяризационных кривых), длительности импульсов изменяли от 1 до 1000 мс, импульсы реверсивного тока отсутствуют.

Определение содержания рения и никеля в растворе проводили фотометрическим методом на фотометре «КФК–3КМ» [6–8].

Убыль массы электрода определяли на аналитических весах ANDGR-300 с классом точности ± 0.0001 г. Исследование топографии и структуры поверхности выполняли на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss EVO 50 (Carl Zeiss, Германия); рентгеноспектральный микроанализ элементного состава проводили с использованием встроенного блока из энергодисперсионного и волнодисперсионного спектрометров (EDS, WDS) к выше указанному микроскопу.

Результаты и их обсуждение

Установлено, что при длительностях импульсов анодного тока от 1 до 350 мс скорость растворения сплавов Ni–Re (10.0% мас.), Ni–Re (20.0% мас.) и ин-

дивидуальных компонентов сплава – никеля и рения, невелика. Так, для сплава Ni–Re (10.0% мас.) в сернокислом электролите при длительности импульса 350 мс она составляет 1.65 г/А·ч. По мере увеличения длительности импульсов от 750 до 1000 мс большая

часть тока расходуется на образование и выделение газообразного кислорода, что отрицательно сказывается на производительности процесса в целом. Максимальная скорость растворения сплавов Ni–Re (10.0% мас.) и Ni–Re (20.0% мас.) в растворе сер-

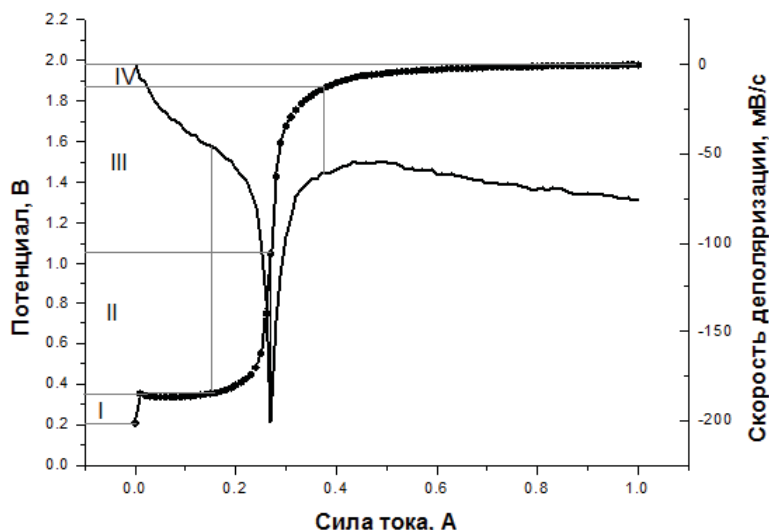
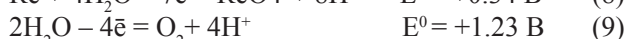
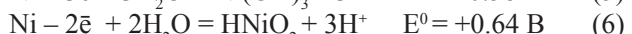
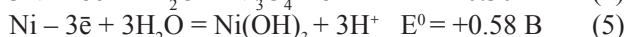
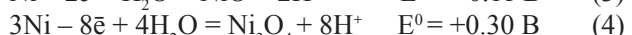
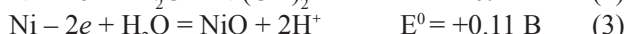
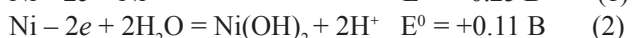


Рис. 1. Поляризационная —●— и деполяризационная — кривые растворения сплава никель-рений (10.0% мас.) в электролите состава $C_{H_2SO_4}=100$ г/л.

ной кислоты с концентрацией 100 г/л достигается при длительностях импульса тока 350–750 мс. В случае сплава Ni–Re (10.0% мас.) при длительности импульса тока 500 мс она равна 3.28 г/А·ч. Аналогичные результаты получены и для солянокислых, и для азотнокислых растворов.

С целью определения областей протекания возможных электрохимических реакций при растворении сплава Ni–Re (10.0% масс.) в электролите 1 сняты анодные поляризационная и деполяризационная кривые, которые приведены на рис. 1.

Возможными анодными реакциями являются [9]:



С помощью деполяризационной кривой выделены области, соответствующие протеканию электрохимических реакций [10]:

- I область потенциалов от 0.20 до 0.37 В;
- II область – от 0.37 до 1.05 В;
- III область – от 1.05 до 1.84 В;
- IV область – от 1.84 до 1.97 В – выделение кислорода.

Однозначно соотнести протекающие электрохимические процессы и выбранные области проблематично, поэтому, взяв значение потенциала в каждой из выделенных областей потенциалов, проводили процесс анодного растворения сплава. Процесс осуществляли в течение одинакового времени, равного 2 ч, по окончании анализировали раствор электролита на содержание никеля и рения фотометрическим методом. Результаты опытов суммированы в табл. 1. На катоде выделения осадка визуально не наблюдалось.

Представленные данные свидетельствуют о селективном растворении сплава, т.к. его компоненты переходят в раствор со скоростями, непропорциональными их содержанию в объеме сплава. Проведение процесса при потенциале, равном 0.29 В, обеспечивает преимущественное растворение никеля – отношение компонентов в растворе составляет 12 к 1. При этом поверхность сплава обогащается рением (рис.2). Результаты анализа состава поверхности приведены в табл. 2.

Аналогичным образом исследовали растворение сплава рений Ni–Re (10% мас.) в электролитах 2 и 3. Поляризационные кривые, полученные по завершении процесса анодного растворения в азотнокислом электролите, приведены на рис. 4, 5.

При сопоставлении начальных зависимостей (рис. 3) с конечными зависимостями (рис. 4, 5) видно, что области протекания электрохимических реакций смещены. После проведения процесса при контролируемом потенциале $E = 0.36$ В границы участка поляризацион-

Таблица 1. Результаты анодного растворения сплава Ni-Re (10.0% мас.)

Электролит 1 – раствор серной кислоты с концентрацией 100 г/л			
Условия проведения процесса	Концентрация никеля, г/л	Концентрация рения, г/л	Соотношение концентраций никель:рений
E = 0.29 В	0.12	0.01	12:1
E = 0.99 В	0.13	0.35	1:3
E = 1.75 В	0.25	0.37	1:1.5
I = 0.1 А	1.36	0.36	4:1
Электролит 2 – раствор азотной кислоты с концентрацией 100 г/л			
E = 0.36 В	0.84	0.20	4:1
E = 1.65 В	0.43	0.21	2:1
E = 1.87 В	0.12	0.37	1:3
I = 0.1 А	0.76	0.05	15:1

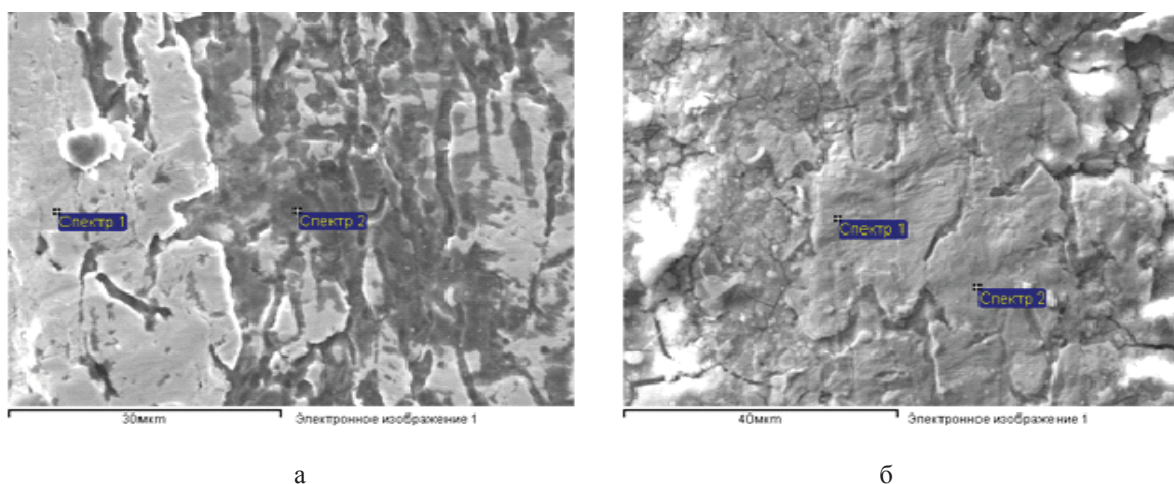


Рис. 2. Микрофотографии (SEM) поверхности сплава Ni-Re (10% мас.) после анодного растворения в сернокислом электролите в потенциостатическом режиме.

Таблица 2. Состав поверхностного слоя сплава Ni-Re (10% мас.) после анодного растворения в сернокислом электролите в потенциостатическом режиме, % мас.

Ni-Re (10% мас.)		Ni	Re
Исходный состав		90.00	10.00
Рис. 2а	спектр 1	83.11	16.89
	спектр 2	82.82	17.18
Рис. 2б	спектр 1	81.95	18.05
	спектр 2	83.31	16.69

ной кривой, соответствующего преимущественному растворению никеля, сужаются на величину, равную 1.14 В, причем начало его сдвигается в положительную сторону на 0.06 В, тогда как границы участка, соответствующего растворению рения, увеличиваются на 0.28 В, а сам участок смещается в отрицательную область на 1.08 В. Границы участка, соответствующего выделению кислорода, увеличиваются на 0.11 В со смещением в отрицательную область на 0.23 В.

Полученные результаты свидетельствуют о сближении областей совместного растворения никеля и рения.

После проведения процесса при контролируемом потенциале E = 1.65 В в течение 2 ч область на поляризационной кривой, соответствующая преимущественному растворению никеля, сдвигается на 0.05 В в отрицательную область, причем ее границы уменьшаются на 1.23 В. Границы области растворения рения сужены на 0.15 В и сдвинуты в отрицательную область на 1.28 В; при этом границы области выделения кислорода увеличились на 1.51 В со сдвигом в отрицательную сторону на 1.41 В.

Смещение участков, соответствующих растворе-

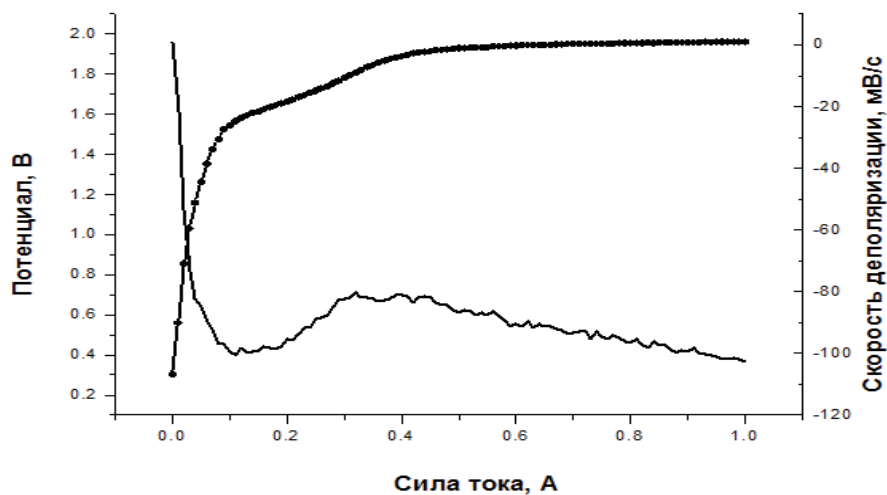


Рис. 3. Поляризационная —●— и деполяризационная — кривые растворения сплава никель-рений (10.0% мас.) в электролите состава $C_{\text{HNO}_3} = 100$ г/л.

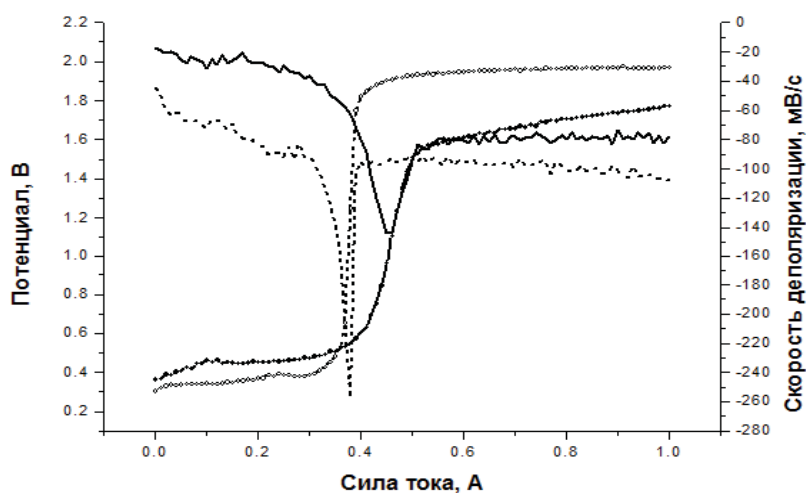


Рис. 4. Поляризационная кривая до (—○—) и после (—●—), деполяризационная кривая до (— —) и после (—) завершения анодного растворения в азотнокислом электролите при контролируемом потенциале $E_a = 0,36$ В.

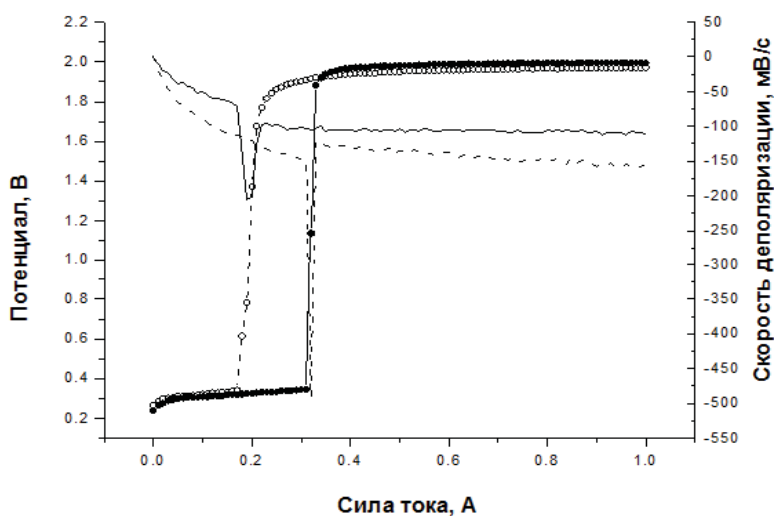


Рис. 5. Поляризационная кривая до (—○—) и после (—●—), деполяризационная кривая до (— —) и после (—) завершения анодного растворения в азотнокислом электролите при контролируемом потенциале $E_a = 1,65$ В.

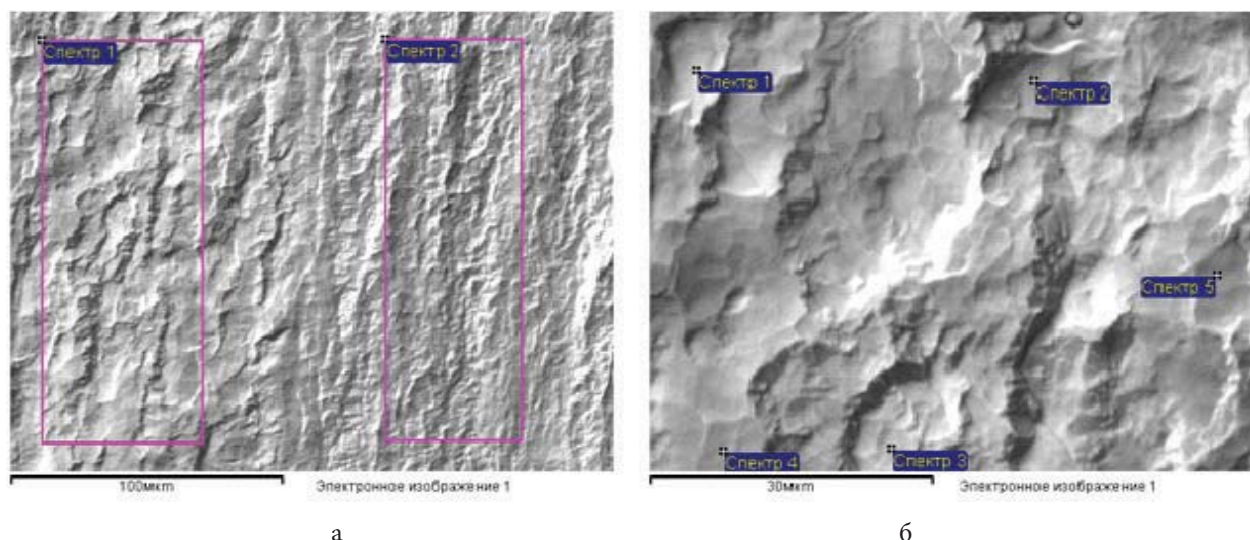


Рис. 6. Микрофотографии (SEM) поверхности сплава Ni-Re (10% мас.) после анодного растворения в потенциметрическом режиме в азотнокислом электролите.

Таблица 3. Состав поверхностного слоя сплава Ni-Re (10% мас.) после анодного растворения в потенциметрическом режиме в азотнокислом электролите, % мас.

Ni-Re 10%		Ni	Re
Исходный состав		90.0	10.0
Рис. 6а	спектр 1	85.35	14.65
	спектр 2	85.18	14.82
Рис. 6б	спектр 1	84.87	15.13
	спектр 2	85.49	14.51
	спектр 3	87.89	12.11
	спектр 4	86.88	13.12
	спектр 5	83.04	16.96

нию индивидуальных металлов в противоположные стороны, обеспечивает возможность преимущественного перевода в раствор одного из компонентов.

Сказанное иллюстрируется данными, представленными на рис. 6 и в табл. 3: наблюдается увеличение содержания рения в поверхностном слое сплава – от 14 до 17 % мас. по сравнению с исходным содержанием – 10%.

По окончании процесса, проведенного в течение 2 ч при потенциале $E = 1.87$ В, происходит перераспределение границ участков, соответствующих электрохимическим процессам: границы области преимущественного растворения никеля смещаются в отрицательную сторону на 2.0 В; границы области растворения рения сдвигаются в положительную область на 3.0 В; границы области, сопровождающейся выделением кислорода, сужаются на 1.50 В, смещаясь при этом в отрицательную область. Основное отличие процесса, проведенного при потенциале $E = 1.87$ В, заключается в снижении выхода по току для сплава за счет увеличения доли тока, идущего на выделение кислорода.

При проведении процесса в гальваностатическом режиме в азотнокислом электролите при

контролируемой силе тока $I = 0.1$ А в течение 2 ч концентрация никеля составила 0.76 г/л, концентрация рения – 0.05 г/л, при этом скорость растворения рения значительно меньше скорости растворения никеля в сернокислом электролите ($C_{\text{Re}} = 0.36$ г/л).

Для солянокислого электролита в потенциостатическом режиме при $E = 0.31$ В для сплава никель-рений (10% мас.) соотношение компонентов в растворе Ni:Re составляет 2 : 1. При гальваностатическом режиме $I = 0.1$ А электролит обогащается рением ($C_{\text{Ni}}:C_{\text{Re}} = 1:3$).

Сопоставление начальных поляризационных и деполаризационных кривых с конечными (полученными после проведения анодного растворения сплава в течение 2 ч) в солянокислом электролите указывает на совместное сближение областей, соответствующих растворению индивидуальных металлов, что хорошо согласуется с данными химического анализа состава электролита – соотношение концентраций никель:рений колеблется от 2 : 1 до 2 : 3 при увеличении анодного потенциала.

Сопоставительный анализ данных, полученных при растворении сплава никель-рений (10% мас.) и никель-рений (20% мас.) при различных контролиру-

емых параметрах, показывает, что в раствор переходят оба компонента сплавов в различных соотношениях. Для сплава никель-рений (10% мас.) удается достичь преимущественного перевода в раствор никеля, соотношение компонентов $C_{Ni} : C_{Re}$ составляет 12 : 1 в потенциале $E = 0.29$ В в сернокислом электролите, тогда как сплав никель-рений (20% масс.) в сходных условиях приводит к соотношению $C_{Ni} : C_{Re}$ равному 1 : 1 при $E = 0.33$ В. Скорость растворения сплава никель-рений (20% мас.) в сернокислом электролите существенно выше и равна 8.55 г/А·ч. Проведение процесса в гальваностатическом режиме при силе тока $I = 0.1$ А обеспечивает в растворе одинаковое соотношение $C_{Ni} : C_{Re}$ как 4 : 1 для обоих сплавов.

При сопоставлении результатов исследований по анодному растворению сплава никель-рений (10% мас.) и никель-рений (20% мас.) после проведенных в азотнокислом электролите, выявлено что скорости растворения сплавов практически схожи – 10.76 г/А·ч и 12.08 г/А·ч. Для сплава никель-рений (10% мас.) при электрохимическом растворении характерно преобладание никеля в растворе с большим соотношением 4 : 1 ($E = 0.36$ В) по сравнению с рением, тогда как для сплава никель-рений (20% мас.) соотношение никеля к рению составляет 1,5 : 1 ($E = 0.35$ В). Преимущественный переход рения в раствор для сплава никель-рений (10% мас.) наблюдается при потенциале $E = 1.87$ В ($C_{Ni} : C_{Re} = 1 : 3$). Для сплава никель-рений (20% мас.) максимальное отношение никеля к рению 1 : 2 достигается при потенциале $E = 1.75$ В. При использовании азотнокислого электролита для электрохимического растворения не наблюдается существенных различий для указанных сплавов.

Для солянокислого электролита в потенциостатическом режиме и для сплава никель-рений (10% мас.) ($E = 0.31$ В), и для сплава никель-рений (20% мас.) ($E = 0.31$ В) соотношение компонентов в растворе одинаковое и составляет никель к рению как 2 : 1. При гальваностатическом режиме при $I = 0.1$ А для сплава никель-рений (10% масс.) электролит обогащается рением ($C_{Ni} : C_{Re} = 1 : 3$), тогда как для сплава никель-рений (20% мас.) в раствор переходит большее количество никеля: соотношение никель-рений составляет 7 : 1.

Выводы

Представленные результаты позволяют сделать вывод о том, что сплавы никель-рений (10 и 20% мас.) растворяются селективно с преимущественной ионизацией никеля. Показано существенное влияние природы кислоты, используемой для приготовления электролита, на скорость перехода компонентов сплава в раствор электролита.

Список литературы:

1. Палант А.А., Брюквин В.А., Левчук О.М., Палант А.В., Левин А.М. // Способ электрохимической переработки металлических отходов жаропрочных никелевых сплавов, содержащих рений. Пат. № 2401312 (РФ). 2010. № 28.
2. Палант А.А., Брюквин В.А., Левчук О.М. // Электрометаллургия. 2010. № 7. С. 29–33.
3. Шипачев В.А. // Химия в интересах устойчивого развития. 2012. № 20. С. 365–368.
4. Петрова А.М., Касиков А.Г., Громов П.Б. // Цветные металлы. 2011. № 11. С. 39–43.
5. Гайдаренко О.В., Чернышов В.И., Чернышов Ю.И. Способ измерения потенциала рабочего электрода электрохимической ячейки под током. Пат. № 2106620 (РФ): 96108732/25, заявл. 26.04.1996; опубл. 10.03.1998. Бюл. № 3.
6. Борисова Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения. М.: Наука. 1974. 319 с.
7. Марченко З., Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. М.: Бином, 2007. 711 с.
8. Пешкова В.М., Савостина В.М. Аналитическая химия никеля. М.: Наука. 1966. 204 с.
9. Турьян Я.И. Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии. М.: Химия. 1989. 248 с.
10. Чернышова О.В., Дробот Д. В., Чернышов В.И. Перспективы применения электрохимических методов в процессах извлечения благородных, редких и цветных металлов из техногенного сырья. Фундаментальные проблемы металлургии XXI века. Металлургия редких и рассеянных элементов. М.: Российская Академия естественных наук, 1999. Т. 3. М. с. 168–193 с.

References:

1. Palant A.A., Brukvin V.A., Levchuk O.M., Palant A.V., Levin A.M. // Sposob elektrokhimicheskoi pererabotki metallicheskih othodov jaroprochnih nikellevih spлавov, soderjashih renii (A method of electrochemical processing of metal waste heat-resistant nickel alloys containing rhenium). 2010. Patent № 2401312 (RF) № 28. (in Russ.).
2. Palant A.A., Brukvin V.A., Levchuk O.M. // (Electrometallurgy). 2010. № 7. P. 29–33 (in Russ.).
3. Shipachev V.A. // Khimiya v interesah ustoichivogo razvitiya (Chemistry for sustainable development). 2012. №20. P. 365-368 (in Russ.).
4. Petrova A.M., Kasikov A.G., Gromov P.B. // Tsvetnye metally (Non-ferrous Metals). 2011. № 11. P. 39–43 (in Russ.).
5. Gaidarenko O.V., Chernyshov V.I., Chernyshov Y.I. Sposob izmereniya potentsiala rabochego elektroda

elektrohimicheskoi yacheiki pod tokom (A method of measuring the potential of the working electrode of the electrochemical cell under a current). Patent № 2106620 (RF) 1998. № 3. (in Russ.).

6. Borisova L.V., Ermakov A.N.. Analiticheskaya himiya reniya [Analytical chemistry of rhenium]. Moscow: Nauka, 1974. 319 p. (in Russ.).

7. Marchenko Z., Baltsejak M. Metodi spektrofotometrii v UF i vidimoi oblasti v neorganicheskom analize [Methods of spectrophotometry in the UV and visible regions in inorganic analysis]. Moscow: Binom, 2007. 711 p. (in Russ.).

8. Peshkova V.M., Savostina V.M. Analiticheskaya himiya nikelya [Analytical Chemistry of nickel]. Moscow: Nauka, 1966. 204 p. (in Russ.).

9. Turiyan Y.I. Okislitelno-vosstanovitelnie reaktsii

i potentsiali v analiticheskoi himii [Redox reactions and potentials in analytical chemistry]. Moscow: Khimiya, 1989. 248 p. (in Russ.).

10. Chernyshova O.V., Drobot D.V., Chernyshov V.I. Perspektivi primeneniya elektrohimicheskikh metodov v processah izvlecheniya blagorodnih, redkih i tsvetnih metallov iz tehnogennogo siriya. Fundamentalnie problem metallurgii XXI veka. Metallurgiya redkih i rasseyannih elementov. Rossiiskaya Akademiya estestvennih nauk [Prospects for the use of electrochemical methods in the process of extracting precious, rare and non-ferrous metals from man-made materials. Fundamental Problems of Metallurgy of the XXI century. Metallurgy of rare and trace elements. Moscow Russian Academy of Natural Sciences], 1999. V. 3. p. 168–193 (in Russ.).