

Sposób otrzymywania stopów ren-kobalt

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania stopów ren-kobalt na drodze elektrowydzielania z roztworów wodnych.

Ren jest metalem trudnotopliwym, stosowanym głównie do produkcji superstopów, na bazie niklu i/lub kobaltu, wykorzystywanych do wytwarzania łopatek turbin silników odrzutowych i energetycznych.

Metaliczny ren produkuje się, bądź przez termiczną redukcję wodorem renianu(VII) amonu (metalurgia proszkowa, P/M – powder metallurgy) lub chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD – chemical vapor deposition).

Metody otrzymywania renu przy użyciu elektrowydzielania również nie znalazły większego zastosowania, głównie ze względu na niską wydajność procesu i niewystarczającą jakość osadów katodowych.

Możliwe jest otrzymywanie renu w postaci stopów z innymi metalami wchodzącymi w skład superstopów, najczęściej niklem lub kobaltem. Stopy takie najczęściej otrzymuje się, podobnie jak sam ren, z wykorzystaniem metalurgii proszkowej poprzez wygrzewanie silnie sprasowanych kształtek w

atmosferze redukującej (tlenków i innych związków zawierających metale stopu) lub obojętnej (metale wchodzące w skład stopu). Źródłem renu jest najczęściej renian(VII) amonu lub potasu, czy renian(VII) metalu wchodzącego w skład stopu, znacznie rzadziej proszek metalicznego renu, z uwagi na jego bardzo wysoka cenę.

Znany jest z patentu PL 403588 sposób otrzymywania sferycznego proszku stopowego Re-Co o wysokiej zawartości renu od 4 do 13% wagowych kobaltu charakteryzuje się tym, że surowiec wyjściowy stanowi wysokiej czystości proszek stopowy otrzymany z redukcji w postaci renianu(VII) kobaltu(II) - $\text{Co}(\text{ReO}_4)_2$, który poddawany jest procesowi rozpylania plazmowego w atmosferze obojętno-redukcyjnej, a proszek wstępny podawany jest w osi prostopadłej do osi płomienia plazmowego, do kolumny reakcyjnej poza argonem doprowadzany jest gaz redukcyjny.

Wytwarzanie stopu renu z kobaltem i/lub niklem, chromem, czy tytanem o zawartości 50% Re i 30% innego metalu stopowego opisano w patencie US 6749803. Sposób polegał na wygrzewaniu proszków metalicznych renu z metalem/metalami wchodzącymi w skład otrzymywanego proszku stopowego.

Opis patentowy PL 211592 ujawnia otrzymywanie proszku stopowego ren-nikiel z renianu(VII) niklu(II). Sposób ten polega na wyżarzaniu renianu(VII) niklu(II) w odmianach $\text{Ni}(\text{ReO}_4)_2$, $\text{Ni}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Ni}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ w atmosferze czystego wodoru - H_2 lub w atmosferze

zdysocjowanego amoniaku, czyli w mieszaninie $H_2 + N_2$, o podstawowym składzie 75%obj. $H_2 + 25\%$ obj. N_2 . Podczas wyżarzania w temperaturach od 800 do 1100°C renianu(VII) niklu(II) redukowano wodorem.

Stopy renu mogą być otrzymywane, podobnie jak superstopy, metodą hutniczą tak jak opisano to w patencie EP 0878556, gdzie stop o składzie 30-70% Re i 30-70% Fe, Co i/lub Ni otrzymywano przez stopienie składników stopowych.

Znane są również metody osadzania bezprądowego stopów renu. W patencie US 6899926 opisano sposób wytwarzania w warunkach bezprądowych powłok stopowych zawierających metal trudnotopliwy, np.: Re, Mo, W oraz pierwiastek stopowy, taki jak: Co, Ni, Fe, Cr, z wykorzystaniem stopionych soli chlorku lub fluoru.

Metody te, podobnie jak otrzymywanie metalicznego renu, wymagają bądź stosowania wysokiej temperatury, bądź drogiej i skomplikowanej aparatury.

Otrzymywane w procesie elektrodowym metaliczne i jednorodne osady katodowe stanowią doskonały materiał na stopy wstępne, zaprawy w procesach komponowania stopów specjalnych, czy superstopów zawierających ren. Nikiel, jak i kobalt są najczęściej głównymi składnikami superstopów, a jednocześnie mają charakterystyczną cechę „indukowania”, współosadzania metali z grupy trudnotopliwych, takich jak ren, molibden, czy wolfram.

Znany z opisów patentowych US 7368048, JP 3904197, JP 3942437 sposób wytwarzania powłok ze stopów renu, stosowanych jako powłoki odporne na korozję i wysokie temperatury, polegał na zastosowaniu elektrolitu zawierającego jony: renianowe(VII), metalu stopowego wybranego z grupy Ni, Co, Fe oraz Cr, Li i Na. W elektrolitach tych, jako czynnik kompleksujący stosowano kwasy organiczne z grupy kwasów karboksylowych (np. kwas cytrynowy) lub aminokarboksylowych. Z zastosowanej tej metody uzyskiwano powłoki galwaniczne o odpowiedniej jakości, zawierające 66-98 % atomowych renu, w postaci cienkich folii o grubości od 10 do 30 μm , przy gęstości prądu równej 10 A/dm^2 .

W zgłoszeniu patentowym US 3668083 przedstawiono sposób elektrowydzielania renu i jego stopów w postaci powłok charakteryzujących się niskimi naprężeniami wewnętrznymi z kąpeli zawierającej jony renianowe(VII) oraz siarczan(VI) niklu i/lub kobaltu z dodatkami jednego lub więcej związków chemicznych, tj. siarczanu(VI) magnezu, amidosulfonianu magnezu, siarczanu(VI) glinu lub amidosulfonianu glinu. Kąpiel ta zawierała również sól metalu alkalicznego i siarczan(VI) amonu, sulfaminiany oraz chlorany(VII). Stopy renu otrzymywano przy gęstości prądu 2-30 A/dm^2 , w temperaturze 20-95 °C.

W opisie patentowym US 8691678 ujawniono sposób otrzymywania galwanicznych stopów niklowo-kobaltowych z renem o zwiększonej wytrzymałości na naprężenia i pełzanie. Stopy tak uzyskane oprócz

bazowego niklu zawierały również Re w ilości 0,1-15%, zawierają również 5-55% Co i/lub Fe, 100-300ppm S.

W patencie US 6695960 opisano sposób wytwarzania proszku stopu zawierającego obok Re, Ni i/lub Co i/lub Fe również Cr, Al i Y.

Elektrochemiczne stopy renu w przytoczonych opisach patentów najczęściej są wytwarzane, jako stopy dwuskładnikowe z niklem, rzadziej z kobaltem, albo jako stopy trój lub wieloskładnikowe na bazie niklu lub niklowo-kobaltowe. W opisanych technologiach otrzymywania renu i jego stopów, czynnikami zapewniającymi otrzymywanie dobrych jakościowo powłok są dodatki do elektrolitu soli przewodzących, związków kompleksujących, soli stabilizujących procesy zachodzące w strefach przyelektrodowych, czy jonów amidosulfonowych powodujących otrzymywanie osadów drobnokrystalicznych, charakteryzujących się dużą plastycznością i małymi naprężeniami. Dotychczas znane i opisane technologie elektrochemicznego otrzymywania renu i jego stopów, odnoszą się jedynie do otrzymywania powłok galwanicznych, najczęściej na podłożu z miedzi lub złota, czy platyny, a nie do masowej produkcji stopów renu.

Znany jest wprawdzie z opisu patentowego PL 216443 sposób otrzymywania homogenicznych stopów renu z niklem, który polegał na elektrowydzielaniu z roztworów wodnych, jednak bez użycia czynnika kompleksującego. Stosowana tam kąpiel zawierała siarczan(VI) niklu(II), siarczan(VI) sodu, kwas borowy i jon renianowych(VII) dostarczany w postaci renianu(VII)

amonu. Patent ten dotyczył jedynie otrzymywania stopów dwuskładnikowych renu z niklem, który nie zawierał kobaltu.

Istotą wynalazku, jest sposób otrzymywania stopów ren-kobalt w na drodze elektrowydzielania z roztworów wodnych. Sposób charakteryzuje się tym, że do wodnego roztworu siarczanu(VI) kobaltu(II) zawierającego 30-50 g/dm³ Co, korzystnie 45 g/dm³ Co podgrzanego do temperatury 30-90°C dodaje się wodny roztwór renianu(VII) kobaltu(II) o stężeniu renu 1-30 g/dm³ Re, w takiej ilości aby stosunek molowy kobaltu do renu był większy niż 2,5, a mniejszy niż 10 oraz jony amonowe, korzystnie w postaci siarczanu(VI) amonu i/lub wodorotlenku amonu w takiej ilości aby stosunek molowy jonów amonowych do renu był większy, bądź równy 0,5, korzystnie 1,0, kwas borowy w ilości od 10 do 45 g/dm³ i siarczan(VI) sodu w ilości od 10 do 120g na każdy 1 dm³ roztworu, pH roztworu stabilizuje się na poziomie 1,8-2,5, poprzez dodatek wodnego roztworu węgla sodu o stężeniu 2-160 g/dm³ i/lub 20-40% roztworu wodorotlenku sodu. Tak przygotowany elektrolit umieszcza się w elektrolizerze przepływowym korzystnie z przepływem laminarnym, z ułożonymi równolegle względem siebie w układzie naprzemiennym elektrodami, stałowymi anodami i katodami wykonanymi z miedzi, niklu, kobaltu lub platyny, korzystnie niklu, o identycznej powierzchni czynnej przeciwelektrod. Proces elektrowydzielania prowadzi się w temperaturze niższej niż 90°C, korzystnie 50°C, przy katodowej gęstości prądu wynoszącej 0,5-15 A/dm², korzystnie

2,0 A/dm², tak aby pH roztworu nie obniżyło się do poziomu poniżej 1,6, z równoczesnym utrzymaniem stężenia kobaltu i renu odpowiednio na poziomie powyżej 25g/dm³ i 3g/dm³.

W przedstawionych warunkach otrzymuje się osad stopowy Re-Co, charakteryzujący się metaliczną strukturą i stabilnym składem, z wysoką wydajnością prądową, wynoszącą $\geq 98\%$, przy jednostkowym zużyciu energii elektrycznej w granicach 1,6-2,5 kWh/kg stopu. Szybkość elektrowydzielania stopów mieści się w zakresie od 0,1 do 15 g/A·dm³. Otrzymane stopowe osady katodowe zawierają 10-80% wagowych renu i są w postaci jednorodnego osadu stopowego ren-kobalt, o charakterze roztworu stałego, bądź jednorodnego proszku stopu o stabilnym składzie. Sposób według wynalazku umożliwia otrzymywanie stopów Re-Co zawierających poniżej 1000ppm zanieczyszczeń metalicznych (Cr, Zn, Al, Mg, Mn, Cu, Pb, Fe, Bi, Ca, As, W, Ni, Na, K).

Sposób według wynalazku ilustrują poniższe przykłady.

Przykład I

Do wodnego roztworu siarczanu(VI) kobaltu(II) podgrzanego do temperatury 60°C dodano wodny roztwór renianu(VII) kobaltu(II) oraz siarczan(VI) amonu w ilości 8,0 g/dm³, kwas borowy w ilości od 25 g/dm³ i siarczan(VI) sodu w ilości od 15 g/dm³ roztworu. W tak otrzymanym roztworze stężenie kobaltu wynosiło 46,2 g/dm³Co i renu 11,9 g/dm³Re. pH roztworu skorygowano poprzez dodatek wodnego roztworu węgla sodu o stężeniu

160 g/dm³ do wartości 2,5. Tak przygotowany elektrolit umieszczono w elektrolizerze przepływowym o parametrach: wysokość x szerokość x głębokość = 15cm x 10cm x 2cm z przepływem laminarnym, zapewniającym stabilizację pH strefy katodowej oraz wynoszeniem nadmiaru jonów wodorowych na zewnątrz elektrolizera. Elektrody, katody z niklu, anody DSA, były ułożone w elektrolizerze równolegle względem siebie w układzie naprzemiennym. Powierzchnia czynna elektrod wynosiła 0,28 dm². Proces elektrowydzielania prowadzono w temperaturze 50°C, przy katodowej gęstości prądu wynoszącej 1,5 A/dm² i pH roztworu w granicach 2,2-2,6 korygując je poprzez dodatek wodnego roztworu węglanu sodu o stężeniu 160 g/dm³. Liniowa prędkość przepływu elektrolitu wynosiła 3,0 cm/min, a gęstość objętościowa ładunku elektrycznego wynosiła równa 3,0 Ah/dm³. W wyniku procesu trwającego 2 godzin otrzymano osad katodowy stopu renkobalt błyszczący, metaliczny, drobnokrystaliczny, bez spękań i dendrytów, o zawartości 26,9 % wagowych renu oraz 73,1 % wagowych kobaltu i zanieczyszczeniach metalicznych poniżej 100 ppm (Cr=4ppm; Zn=7ppm; Al=3ppm; Mg<3ppm; Mn<3ppm; Cu=3ppm; Pb<5ppm; Fe=3ppm; Bi<1ppm; Ca=4ppm; As<1ppm; Na=8ppm; K<5ppm). Wydajność prądowa wydzielania tego stopu wynosiła 97,2 %, przy jednostkowym zużyciu energii elektrycznej wynoszącym 2,21 kWh/kg stopu.

Przykład II

Do wodnego roztworu siarczanu(VI) kobaltu(II) podgrzanego do temperatury 75°C dodano wodny roztwór renianu(VII) kobaltu(II) oraz siarczan(VI) amonu w ilości 12,0 g/dm³, kwas borowy w ilości od 25 g/dm³ i siarczan(VI) sodu w ilości od 15 g/dm³ roztworu. W tak otrzymanym roztworze stężenie kobaltu wynosiło 40,8 g/dm³Co i renu 14,0 g/dm³Re. pH roztworu skorygowano poprzez dodatek wodnego roztworu węglanu sodu o stężeniu 160 g/dm³ do wartości 2,0. Tak przygotowany elektrolit umieszczono w elektrolizerze przepływowym, o parametrach: wysokość x szerokość x głębokość = 15cm x 10cm x 2cm, z przepływem laminarnym, zapewniającym stabilizację pH strefy katodowej oraz wynoszeniem nadmiaru jonów wodorowych na zewnątrz elektrolizera. Elektrody, katody z niklu, anody DSA, były ułożone w elektrolizerze równolegle względem siebie w układzie naprzemiennym. Powierzchnia czynna elektrod wynosiła 0,28 dm². Proces elektrowydzielania prowadzono w temperaturze 50°C, przy katodowej gęstości prądu wynoszącej 1,5 A/dm² i pH roztworu w granicach 1,8-2,0 korygując je poprzez dodatek wodnego roztworu węglanu sodu o stężeniu 160 g/dm³. Liniowa prędkość przepływu elektrolitu wynosiła 3,0 cm/min, a gęstość objętościowa ładunku elektrycznego była równa 3,0 Ah/dm³.

W wyniku procesu trwającego 2 godzin otrzymano osad katodowy stopu renu-kobalt w postaci metalicznego proszku, o zawartości 43,9 % wagowych renu oraz 56,1 % wagowych kobaltu zanieczyszczeniach metalicznych poniżej

100 ppm (Cr=3ppm; Zn=8ppm; Al=4ppm; Mg<3ppm; Mn<3ppm; Cu=3ppm; Pb<3ppm; Fe=2ppm; Bi<1ppm; Ca=4ppm; As<1ppm; Na=10ppm; K<5ppm). Wydajność prądowa wydzielania tego stopu wynosiła 98,2 %, przy jednostkowym zużyciu energii elektrycznej wynoszącym 2,01 kWh/kg stopu.

Przykład III

Do wodnego roztworu siarczanu(VI) kobaltu(II) podgrzanego do temperatury 50°C dodano wodny roztwór renianu(VII) kobaltu(II) oraz siarczan(VI) amonu w ilości 6,0 g/dm³, kwas borowy w ilości od 20 g/dm³ i siarczan(VI) sodu w ilości od 15 g/dm³ roztworu. W tak otrzymanym roztworze stężenie kobaltu wynosiło 44,4 g/dm³Co i renu 14,4 g/dm³Re. pH roztworu skorygowano poprzez dodatek wodnego roztworu węglanu sodu o stężeniu 160 g/dm³ do wartości 2,4. Tak przygotowany elektrolit umieszczono w elektrolizerze przepływowym, o parametrach: wysokość x szerokość x głębokość = 15cm x 10cm x 2cm, z przepływem laminarnym, zapewniającym stabilizację pH strefy katodowej oraz wynoszeniem nadmiaru jonów wodorowych na zewnątrz elektrolizera. Elektrody wykonanymi z niklu były ułożone w elektrolizerze równolegle względem siebie w układzie naprzemiennym. Powierzchnia czynna elektrod wynosiła 0,28 dm². Proces elektrowydzielania prowadzono w temperaturze 50°C, przy katodowej gęstości prądu wynoszącej 2,0 A/dm² i pH roztworu w granicach 1,9-2,6 korygując je poprzez dodatek wodnego roztworu węglanu sodu o

stężeniu 160 g/dm^3 . W roztworze zostało utrzymywane stężenie kobaltu i renu odpowiednio na poziomie $36,0 \text{ g/dm}^3$ i $8,5 \text{ g/dm}^3$ zapewniającym stabilne warunki elektrowydzielania. Liniowa prędkość przepływu elektrolitu wynosiła $3,0 \text{ cm/min}$, a gęstość objętościowa ładunku elektrycznego była równa $5,0 \text{ Ah/dm}^3$. W wyniku procesu trwającego 24 godzin otrzymano osad katodowy stopu ren-kobalt w postaci metalicznego proszku, o zawartości $47,3 \%$ wagowych renu oraz $52,7\%$ wagowych kobaltu i zanieczyszczeniach metalicznych poniżej 100 ppm (Cr=8ppm; Zn=9ppm; Al=5ppm; Mg<3ppm; Mn<3ppm; Cu=9ppm; Pb<5ppm; Fe=8ppm; Bi<1ppm; Ca=9ppm; As<1ppm; Na=15ppm; K<5ppm). Wydajność prądowa wydzielania tego stopu wynosiła $98,9 \%$, przy jednostkowym zużyciu energii elektrycznej wynoszącym $1,90 \text{ kWh/kg}$ stopu.

Przykład IV

Do wodnego roztworu siarczanu(VI) kobaltu(II) podgrzanego do temperatury 60°C dodano wodny roztwór renianu(VII) kobaltu(II) oraz wodorotlenku amonu w ilości $5,0 \text{ g/dm}^3$, kwas borowy w ilości od 25 g/dm^3 i siarczan(VI) sodu w ilości od 15 g/dm^3 roztworu. W tak otrzymanym roztworze stężenie kobaltu wynosiło $48,1 \text{ g/dm}^3\text{Co}$ i renu $15,2 \text{ g/dm}^3\text{Re}$. pH roztworu skorygowano poprzez dodatek wodnego roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 20 g/dm^3 do wartości $2,5$. Tak przygotowany elektrolit umieszczono w elektrolizerze przepływowym, o parametrach: wysokość x szerokość x głębokość = $15\text{cm} \times 10\text{cm} \times 2\text{cm}$, z przepływem laminarnym,

zapewniającym stabilizację pH strefy katodowej oraz wynoszeniem nadmiaru jonów wodorowych na zewnątrz elektrolizera. Elektrody, katody z miedzi, anody DSA, były ułożone w elektrolizerze równolegle względem siebie w układzie naprzemiennym. Powierzchnia czynna elektrod wynosiła 0,28 dm². Proces elektrowydzielania prowadzono w temperaturze 55°C, przy katodowej gęstości prądu wynoszącej 10 A/dm² i pH roztworu w granicach 1,7-2,6 korygując je poprzez dodatek wodnego roztworu węgla sodu o stężeniu 160 g/dm³. W roztworze utrzymywano stężenia kobaltu i renu odpowiednio na poziomie zapewniającym stabilne warunki elektrowydzielania powyżej 35g/dm³Co i 3g/dm³Re. Liniowa prędkość przepływu elektrolitu wynosiła 30 cm/min, a gęstość objętościowa ładunku elektrycznego była równa 3,0 Ah/dm³. W wyniku procesu trwającego 2 godzin otrzymano osad katodowy stopu ren-kobalt w postaci metalicznego proszku, o zawartości 61,1 % wagowych renu oraz 38,9% wagowych kobaltu i zanieczyszczeniach metalicznych poniżej 100 ppm (Cr=11ppm; Zn=9ppm; Al=7ppm; Mg<5ppm; Mn<3ppm; Cu=11ppm; Pb<5ppm; Fe=7ppm; Bi<1ppm; Ca=6ppm; As<1ppm; Na=12ppm; K<5ppm). Wydajność prądowa wydzielania tego stopu wynosiła 98,8 %, przy jednostkowym zużyciu energii elektrycznej wynoszącym 2,5 kWh/kg stopu.