

УДК 546.719:621.793.1

*М.С. Изюмский, С.И. Нейковский, С.Г. Мельник, А.В. Штеменко*

# КЛАСТЕРНЫЕ ХЛОРКАРБОКСИЛАТЫ ДИРЕНИЯ(III) КАК НОВЫЕ ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО ГАЗОФАЗНОГО МЕТОДА НАНЕСЕНИЯ РЕНИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск

Термическим разложением газовой фазы биядерных хлоркарбоксилатов дирения(III), общей формулы  $\text{cis-Re}_2\text{Cl}_4(\text{RCOO})_2\text{L}_2$  (где  $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$ -,  $\text{C}_3\text{H}_7$ -,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ -;  $\text{L}=\text{H}_2\text{O}$ , ДМАА (диметилацетамид)) на различных подложках получены рениевые покрытия, которые изучались с помощью растровой электронной микроскопии. Изучена химическая устойчивость полученных покрытий.

Метод CVD (англ. Chemical vapor deposition – химическое парофазное осаждение) [1,2] на сегодняшний день один из наиболее перспективных методов нанесения покрытий.

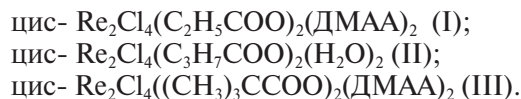
Соединения, которые могут быть использованы в качестве исходных для получения металлических пленок, покрытий и порошков с газовой фазы, должны отвечать определенным требованиям: иметь достаточно высокую летучесть при относительно низких температурах CVD-процесса; быть стабильными и в парообразном состоянии не разлагаться ниже рабочих температур CVD-процесса; создавать высокую концентрацию пара исходного вещества, достаточную для достижения оптимальной скорости роста металлического осадка. Таким требованиям отвечают карбонилы рения [1-4], и предлагаемые нами хлоркарбоксилаты дирения(III) [5].

## Экспериментальная часть

Исходные для металлизации соединения – *cis*-тетрахлороди- $\mu$ -карбоксилаты дирения(III) общей формулы  $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{RCOO})_2\text{L}_2$  (где  $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$ -,  $\text{C}_3\text{H}_7$ -,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ -;  $\text{L}=\text{H}_2\text{O}$ , ДМАА (диметилацетамид)) были синтезированы безавтоклавным способом путем кипячения эквимольных количеств октахлородирената(III) тетрабутиламмония в соответствующей кислоте под инертной атмосферой с последующим добавлением лиганда и отфильтровыванием выпавших кристаллов [6]. Для синтезов использовали вещества: пропионовая кислота, масляная кислота, пивалевая кислота, диметилацетамид, метанол марки «хч» фирм «РЕ-АГЕНТ» и «SIGMA-ALDRICH». Чистоту полученных комплексов проверяли спектрофотометрически на СФ-46 [5,7]. Микроструктуру и состав поверхностного слоя изучали микрорентгено-спектральным анализом РЭММА-102-02.

По ранее полученным данным температур *cis*-*trans* переходов и сублимации биядерных тетрагалогеноди- $\mu$ -карбоксилатов дирения(III) [8–11] были установлены оптимальные температурные режимы процесса металлизации в трубчатом реакторе: 275°C и 700°C для зон испарения и термораспада соответственно. Процесс нанесения покрытий осуществлялся в течении 1 ч в инертной атмосфере.

Для нанесения металлического рения использовали *cis*-тетрагалогеноди- $\mu$ -карбоксилаты дирения(III) состава:



Ранее были получены покрытия из ацетатных карбоксилатов [9].

## Результаты и их обсуждение

Подложками для металлизации служили: стальная деталь сферической формы марки ШХ 15, плоская стальная деталь марки 40Х и медная пластина.

В случае использования стальной сферической детали диаметром 1,1 см и исходного комплекса I было получено рениевое покрытие, прирост массы которого после металлизации составил 0,0026 г. По приросту массы рассчитана теоретическая толщина покрытия, равная 3,3 мкм. На растровом электронном микроскопе-микроанализаторе РЭММА-102-02 были получены микрофотографии поверхности покрытий (рис. 1).

Согласно приведенным фотографиям покрытие имеет целостное кристаллическое строение различной геометрии (кристаллы в виде шестиугольников, октаэдров, пирамид, призм и др.).

Толщина покрытия измеренная с помощью РЭМ-МА-102-02 составила 3,2 мкм.

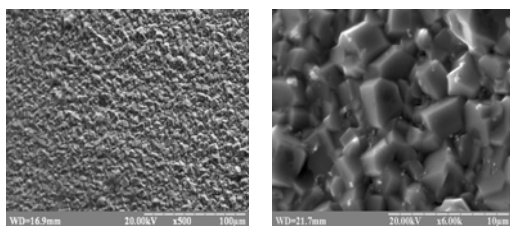


Рис. 1. Электронные фотографии поверхности рениевого покрытия на стальной сферической подложке с 500 и 6000 кратным увеличением

На плоской стальной подложке марки 40Х используя как исходный комплекс II получено рениевое покрытие массой 0,0022 г. Рассчитанная теоретическая толщина покрытия по приросту массы составила 3,2 мкм. Покрытие исследовано растровой электронной микроскопией (рис. 2).

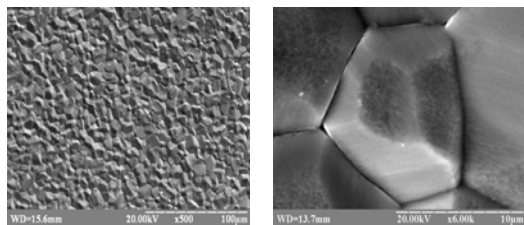


Рис. 2. Электронные фотографии поверхности рениевого покрытия на стальной подложке с увеличением в 500 и 6000 раз

По полученным данным на микрофотографиях размеры зерен рения составили от 4 до 15 мкм.

На медной пластинчатой подложки путем термического разложения исходного комплекса III получено рениевое покрытие с приростом массы 0,0005 г. Рассчитанная теоретическая толщина покрытия составила 0,176 мкм. Получены электронные фотографии поверхности покрытия (рис. 3).

На фотографиях четко видно что покрытие приняло форму и рельеф подложки. Размеры зерен составили от 1 до 3 мкм.

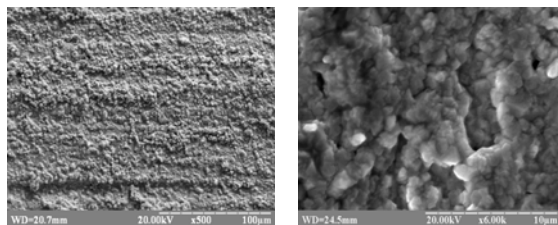


Рис. 3. Электронные фотографии поверхности рениевого покрытия на медной подложке с увеличением в 500 и 6000 раз

Микрорентгено-спектральным анализом РЭММА-102-02 было доказано, что все покрытия металлического рения не содержат примесей

углерода и карбидов. Все полученные рениевые покрытия плотные, без трещин и посторонних включений, принимают форму и рельеф подложек. Покрытия прошли испытание в агрессивных средах кислот и щелочей в течении 170 ч, при этом заметных изменений в структуре не наблюдалось.

### Выводы

На сегодняшний день для получения покрытий на основе металлического рения CVD-методом наиболее пригодны биядерные карбоксилаты дирения(III), благодаря своим уникальным свойствам: низкая температура цис-транс перехода; высокое содержание рения (~ 64% в пересчете на металлический рений); значительный выход по металлу; легкое удаление из реактора летучих побочных продуктов термохимического распада.

Структура (форма и размер кристаллов), а также качество (адгезия, коррозионная стойкость) полученных покрытий зависят от природы исходного карбоксилатного комплекса, что можно использовать для получения прецизионных материалов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Angelopoulos Principles and applications of CVD powder technology / Constantin Vahlas, Brigitte Caussat, Philippe Serp, George N. // Materials Science and Engineering. — 2006. — № 53. — Р.4-72.
2. Сыркин В.Г. CVD-метод. Химическая парофазная металлизация. — М.: Наука, 2000. — 496 с.
3. Сыркин В.Г. Карбонильные металлы. — М.: Металлургия, 1978. — 256 с.
4. Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений / Грибов Б.Г., Домрачев Г.А., Жук Б.В. и др. — М.:Наука, 1981. — 322 с.
5. Штеменко А.В., Бовыкин Б.А., Штрам В.П. Термическое разложение биядерных галогенокарбоксилатов рения(III) // Журн. неорг. химии. — 1985. — Т.30. — Вып.12. — С.3085-3089
6. Мельник С.Г., Филинчук Я.Е., Штеменко А.В. Синтез и кристаллическая структура комплекса  $\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}_4(\text{N,N-диметилацетамид})_2$  // Координационная химия. — 2004. — № 11. — С.786-791.
7. Голованева И.Ф., Бовыкин Б.А., Штеменко А.В. Спектрофотометрическое исследование процесса образования биядерных галогенокарбоксилатов рения(III) при восстановлении  $\text{KReO}_4$  в смеси кислот // Журн. неорг. химии. — 1987. — Т.32. — № 2. — С.387-393.
8. Котельникова А.С. Карбоксилатные комплексы дирения с кратной связью металл-металл // Координационная химия. — 1991 — Т.17., — Вып.7. — С.867-880.
9. Штеменко А.В., Матросов А.С., Тихонов В.И. Низкотемпературное получение рениевых покрытий и создание новых неорганических материалов на основе металлического рения // Вопр. химии и хим. технологии. — 2000. — № 2. — С.24-29.

10. Стеблевский А.В., Алиханян А.С., Веденкина Л.Г. Масс-спектральное исследование процессов сублимации некоторых кластерных соединений рения // Коорд. химия. — 1984. — Т.10. — № 1. — С.72-76.

11. Мельник С.Г., Штеменко О.В. Деякі кінетичні параметри реакцій термічного розкладу похідних цис-тетрагалогеноди-*m*-ацетату диренію(III) // Наукові праці Донецького націон. техн. ун-ту. Сер. Хімія і хімічна технологія. — 2010. — № 15(163). — С.104-109.

Поступила в редакцию 26.12.2012