

КОРРОЗИОННЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ Co–Mo–Re ПОКРЫТИЙ

Ю. С. ЯПОНЦЕВА, В. С. КУБЛАНОВСКИЙ

Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины, Киев

Изучены коррозионные свойства электролитических сплавов Co–Mo–Re, осажденных из цитратного электролита при pH 3,5 и 6,3. Выявлена высокая коррозионная стойкость покрытий в кислых, нейтральных и щелочных растворах. Исследовано влияние плотности тока осаждения, а следовательно, и химического состава покрытий на их коррозионное поведение в растворе КОН. Обнаружено, что сопротивление коррозии зависит от содержания в осадке рения – наиболее коррозионно-стойкого компонента. Исследованы каталитические свойства полученных сплавов в реакции выделения водорода в растворе КОН. Выявлено, что рений негативно влияет на перенапряжение выделения водорода и сплав, обладающий лучшими антикоррозионными свойствами, демонстрирует большее перенапряжение водорода, чем на чистом кобальте. С уменьшением содержания рения в осадке проявляется каталитическая активность, т. е. перенапряжение восстановления водорода ослабевает, но существенно понижается коррозионная стойкость покрытий.

Ключевые слова: *коррозия, кобальт, молибден, рений, электроосаждение.*

Введение. Сплавы тугоплавких металлов, в частности молибден и рений, обладают высоким сопротивлением коррозии и истиранию, улучшенными каталитическими, магнитными и оптическими свойствами, потому имеют большое значение в современной технике. Получить металлургические и электрометаллургические сплавы Mo и Re с металлами подгруппы железа, а в частности с кобальтом, сложно из-за разницы температур их плавления: для 1495°C Co; для 2617°C Mo и для 3186°C Re. Метод электроосаждения из водных растворов дает возможность сформировать тонкие покрытия сплавами и проконтролировать химический состав, структуру и толщину полученных осадков. Электровосстановить молибден из растворов водных электролитов невозможно, а рений удается из кислых растворов, но с малым выходом по току и большой долей оксидной фазы в осадке [1]. Однако же при соосаждении с металлами подгруппы железа, в частности с кобальтом, и молибден, и рений образуют электролитические сплавы с ценным набором функциональных свойств.

Электролитические сплавы Co–Mo обладают мягкомагнитными [2–4] и каталитическими свойствами в реакции выделения водорода [5–7], а также коррозионно-стойки в агрессивных средах [8, 9]. Рений имеет высокую твердость, жаропрочность, низкую проницаемость для водорода и не образует карбидов, что обеспечивает применение этого элемента и его сплавов в авиационной, аэрокосмической и ядерной промышленности, а также в электронике и производстве катализаторов [10]. Одним из уникальных его свойств при легировании сплавов является увеличение прочности и пластичности, так называемого “рениевого эффекта”. Поскольку важнейшей проблемой при электроосаждении молибденовых сплавов является трещиноватость осадков, то, увеличивая пластичность и равномерность покрытий путем добавления рения, можно ее решить. Максимальный пластифици-

цирующий эффект наблюдается при содержании рения в термических сплавах с молибденом в области твердых растворов, примерно равном 30...35 ат.% [11].

Установлены [12] потенциалы и плотности тока коррозии чистого молибдена, рения и термических сплавов Mo–Re различного состава в кислом, нейтральном и щелочном хлоридных растворах. Выявлено, что скорость коррозии сплавов выше, чем индивидуальных металлов, что, возможно, связано с особенностями растворения оксидных пленок на их поверхности.

Ранее исследованы [2, 8] коррозионные свойства двойных сплавов Co–Mo, электроосажденных из полилигандного цитратно-пирофосфатного электролита. Зафиксирована их высокая коррозионная стойкость в хлоридных и сульфатно-хлоридных растворах. Приведены [5] результаты изучения их каталитической активности в реакции электровосстановления водорода в растворе КОН. Таким образом, полученные сплавы – эффективные катализаторы выделения водорода, обладающие высокой коррозионной стойкостью. Чтобы изучить напряженность осадков и их трещиноватость, сплавы легировали рением, т. е. осаждали тройной сплав Co–Mo–Re из одной ванны и исследовали влияние рения на коррозионные характеристики и каталитическую активность покрытий.

Методика эксперимента. Сплавы Co–Mo–Re осаждали из цитратного электролита следующего состава ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$): 0,1 – $\text{CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 0,05 – $\text{Na}_2\text{MoO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 0,05 – KReO_4 ; 0,2 – $\text{Na}_3\text{Cit}\cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$; 0,5 – $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Осаждали в термостатированной ячейке в гальваностатическом режиме при помощи источника постоянного тока ЛИПС-35 в условиях принудительной конвекции при скорости вращения магнитной мешалки 300 rpm, pH изменяли в диапазоне 3,5...8 и корректировали добавлением КОН либо H_2SO_4 . В качестве рабочего электрода использовали медную пластинку площадью $0,2\text{ cm}^2$. Анодом была платиновая проволока. Химический состав образцов изучали с помощью эмиссионного электронного микроскопа JSM-6700F, оснащенного энергодисперсионным спектрометром JED-2300 (JEOL).

Исследовали коррозию методами импедансной спектроскопии и вольтамперометрии с помощью системы AUTOLAB (GPSTAT 20 + FRA) с программным обеспечением GPES 4.9 and FRA 4.9 в растворах ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$): 0,01 – H_2SO_4 ; 0,5 – Na_2SO_4 ; 1,0 – КОН при $20\pm 1^\circ\text{C}$ в ячейке, собранной по трехэлектродной схеме с насыщенным хлоридсеребряным электродом сравнения и вспомогательным – платиновой проволокой. Все потенциалы приведены относительно этого электрода сравнения. Спектры электрохимического импеданса снимали после выдержки образца в коррозионном растворе в течение 10 min для установления стационарного потенциала. Напряжение подавали синусоидально с амплитудой 5 mV. Спектры получали в интервале частот 50 kHz...1 MHz и по ним определяли параметры коррозии. По результатам вольтамперометрического исследования построили катодные и анодные поляризационные кривые со скоростью развертки потенциала $1,0\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. По данным поляризационных измерений в области стационарного потенциала ($\pm 100\text{ mV}$) рассчитали сопротивление и токи коррозии.

Вольтамперометрические измерения каталитических характеристик сплавов в реакции выделения водорода выполняли в растворе $1,0\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ КОН в условиях естественной конвекции в термостатируемой ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами. Для получения j – E зависимостей использовали потенциостат ПИ-50-1.1 и программатор ПР-8.

Результаты и их обсуждение. При исследовании электроосаждения сплава Co–Mo–Re из цитратного электролита выяснили, что качественные блестящие покрытия с хорошей адгезией к медной подложке можно получить при значениях pH 3,5 и 6,3. Выход по току при осаждении из электролита с pH 3,5 в диапазоне

плотностей тока $20 \dots 60 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ изменялся от 20,3 до 84,5%. Несмотря на то, что при плотности $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ выход по току сплава достаточно низок, однако, при таком режиме электролиза формируется наиболее качественное равномерное блестящее покрытие без трещин. На рис. 1 представлены годографы импеданса и вольтамперные характеристики коррозии сплавов, осажденных из электролита с pH 3,5 при плотности тока $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ в кислой, нейтральной и щелочной средах.

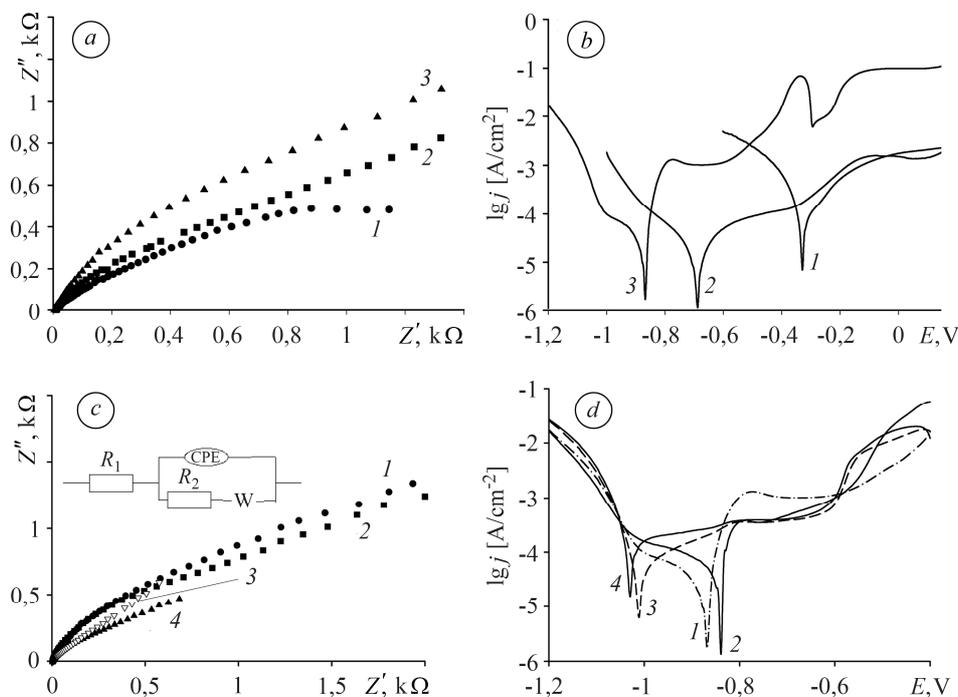


Рис. 1. Спектры электрохимического импеданса (а, с) и стационарные вольтамперные кривые (b, d) коррозии сплавов, полученные в растворах с различным pH (а, b: 1 – H_2SO_4 ; 2 – Na_2SO_4 ; 3 – KOH) и плотностями тока ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) (с, d: 1 – 20; 2 – 40; 3 – 50; 4 – 60).

Fig. 1. Electrochemical impedance spectra (a, c) and stationary voltammetric curves (b, d) of alloys corrosion obtained in solutions with different pH (a, b: 1 – H_2SO_4 ; 2 – Na_2SO_4 ; 3 – KOH) and current densities ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) (c, d: 1 – 20; 2 – 40; 3 – 50; 4 – 60).

Обнаружили (рис. 1), что наиболее коррозионно-стойки сплавы в нейтральной среде, где при увеличении анодной поляризации возникают две последовательные площадки растворения фаз, а наименее – в кислоте, где покрытие растворяется равномерно с постоянной скоростью вплоть до подъема кривой при достижении потенциала выделения кислорода. В щелочной среде возникают два пика растворения различных фаз сплава, что связано с пассивацией поверхности и образованием оксидов и гидроксидов металлов, входящих в состав покрытия. Каталитические свойства сплавов Co–Mo–Re в реакции восстановления водорода, а также коррозионные свойства покрытий, электроосажденных при плотностях тока $20 \dots 60 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, исследовали в растворе KOH. Для определения коррозионного сопротивления использовали эквивалентную схему (см. рис. 1с). При увеличении плотности тока осаждения коррозионные характеристики сплавов ухудшались во всех растворах (см. таблицу). Такое поведение обусловлено, прежде всего, изменением химического состава и состояния поверхности осадков, их морфологии и степени развития поверхности. Содержание кобальта и молибдена в покрытии увеличивается с ростом плотности тока, а рения уменьшается. Таким образом, понижение удельного сопротивления коррозии можно объяснить уменьшением в осадке количества рения (рис. 2).

Зависимость параметров коррозии сплавов Co–Mo–Re от их состава и pH коррозионной среды

Среда	Состав, at. %	j , mA·cm ⁻²	R		E_{corr}	j_{corr} , A·cm ⁻²
			kΩ·cm ⁻²			
H ₂ SO ₄	36Co–4Mo–60Re	20	10,30	9,20	-0,330	3,42·10 ⁻⁴
	41Co–4Mo–55Re	40	6,95	7,10	-0,348	4,73·10 ⁻⁴
	53Co–11Mo–36Re	60	1,06	1,18	-0,345	2,73·10 ⁻³
Na ₂ SO ₄	36Co–4Mo–60Re	20	15,40	45,60	-0,689	4,84·10 ⁻⁵
	41Co–4Mo–55Re	40	10,85	34,40	-0,799	2,40·10 ⁻⁵
	53Co–11Mo–36Re	60	1,25	4,43	-0,901	2,86·10 ⁻⁴
KOH	36Co–4Mo–60Re	20	10,35	29,80	-0,864	1,44·10 ⁻⁵
	41Co–4Mo–55Re	40	8,10	20,70	-0,838	2,3·10 ⁻⁵
	47Co–7Mo–46Re	50	3,97	10,20	-1,012	7,06·10 ⁻⁵
	53Co–11Mo–36Re	60	2,93	2,34	-1,031	2,58·10 ⁻⁴

Здесь j – плотность тока осаждения покрытий; R , R_p – сопротивление коррозии, определенное методами импеданса и вольтамперометрии; E_{corr} – потенциал коррозии; j_{corr} – плотность тока коррозии.

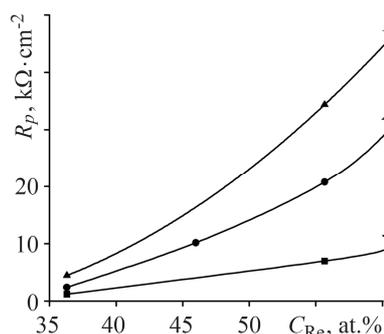


Рис. 2. Зависимость сопротивления коррозии от содержания рения в растворах:
1 – Na₂SO₄; 2 – KOH; 3 – H₂SO₄.

Fig. 2. Dependence of corrosion resistance on the content of rhenium in solutions: 1 – Na₂SO₄; 2 – KOH; 3 – H₂SO₄.

Следовательно, наиболее коррозионно-стойким компонентом, влияющим на свойства сплава, является рений. Его воздействие становится очевидным, если сравнить результаты сопротивления коррозии двойного сплава Co–Mo, электроосажденного из цитратно-пирофосфатного электролита [8] в растворе Na₂SO₄ и в нейтральном сульфатно-хлоридном, удельное сопротивление которого составило 3,03...13,20 kΩ·cm⁻² (по данным вольтамперометрии) в зависимости от содержания молибдена в покрытии. С добавлением рения коррозионная стойкость электролитических кобальтмолибденовых сплавов значительно улучшается, приближалась к таковой сплавов Co–W, осажденных также из полилигандного цитратно-пирофосфатного электролита [13].

Как свидетельствует зависимость плотности тока обмена реакции выделения водорода в кислых растворах от энергии связи водород–металл [14], сплав Co–Mo–Re также может проявлять каталитические свойства в реакции восстановления водорода (рис. 3).

Выявили, что по сравнению с чистым кобальтом, наиболее качественный сплав с наибольшим коррозионным сопротивлением, осажденный при 20 mA·cm⁻², вопреки ожидаемому результату увеличивает перенапряжение выделения водорода. Сплав, осажденный при 60 mA·cm⁻² и проявляющий каталитическую активность, уменьшает его на 300 mV по сравнению с кобальтом, но при этом слабо сопротивляется коррозии. Это можно объяснить прежде всего различием в химическом составе, а также изменением поверхности осадка. При повышенной плот-

ности тока покрытие более крупнокристаллическое и скорость выделения водорода также растет с увеличением истинной площади поверхности электрода.

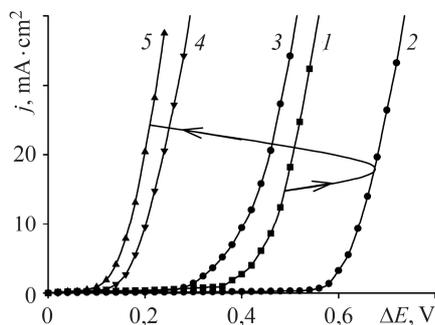


Рис. 3. Fig. 3.

Рис. 3. Вольтамперные кривые электровосстановления водорода на электролитическом кобальте – 1 и сплавах Co–Mo–Re, осажденных при плотностях тока, $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$: 2 – 20; 3 – 40; 4 – 50; 5 – 60.

Fig. 3. Voltammetric curves of hydrogen electroreduction on electrolytic cobalt – 1 and Co–Mo–Re alloys deposited at current densities, $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$: 2 – 20; 3 – 40; 4 – 50; 5 – 60.

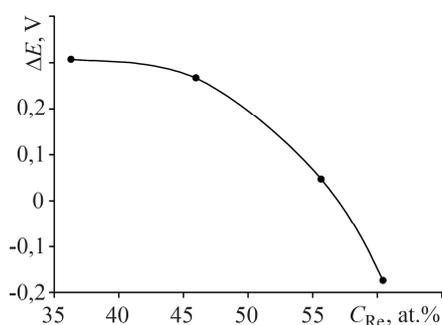


Рис. 4. Fig. 4.

Рис. 4. Зависимость перенапряжения электровосстановления водорода при плотности тока $20\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ от содержания рения в покрытии.

Fig. 4. Dependence of the overvoltage of hydrogen electroreduction at a current density of $20\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ on the content of rhenium in the coating.

Электроосаждением сплавов при pH цитратного электролита 6,3 и плотности тока $20\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ удается получить покрытия с равным количеством молибдена и рения (29,5 at.%) и выходом по току 42%. Предполагали, что такой материал может продемонстрировать каталитическую активность, сравнимую с активностью двойных молибденовых сплавов, и коррозионную стойкость, характерную для сплавов рения. При исследовании электрокаталитических свойств в растворе KOH при плотности тока $20\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ перенапряжение выделения водорода по сравнению с электролитическим кобальтом уменьшается на 210 mV, т. е. сплав становится каталитически активным в реакции восстановления водорода, но при этом менее коррозионно-стойким, чем ожидали. Так, сопротивление коррозии по данным импедансной спектроскопии для растворов $0,01\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$, $0,5\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}\text{ Na}_2\text{SO}_4$ и $1,0\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}\text{ KOH}$ составило 1,47; 4,47 и $1,22\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ соответственно. Таким образом, лучшим для осаждения сплавов Co–Mo–Re является электролит при pH 3,5.

ВЫВОДЫ

Выявлено, что электролитические сплавы Co–Mo–Re коррозионно-стойкие не только в нейтральной, но и в кислой и щелочной средах. Зависимость коррозионных свойств и каталитической активности покрытий от содержания рения имеет антибатный характер. Наиболее коррозионно-стойкий сплав с 60 at.% рения увеличивает перенапряжение выделения водорода в щелочной среде по сравнению с чистым кобальтом. Покрытие, содержащее 36 at.% рения, проявляет каталитическую активность в реакции электровосстановления водорода, но слабо сопротивляется коррозии.

РЕЗЮМЕ. Вивчено корозійні властивості електролітичних сплавів Co–Mo–Re, осаджених з цитратного електроліту за pH 3,5 і 6,3. Виявлено високу корозійну тривкість покриттів у кислих, нейтральних та лужних розчинах. Досліджено вплив густини струму осадження, тобто і хімічного складу покриттів, на їх корозійну поведінку в розчині KOH. Встановлено,

що опір корозії залежить від вмісту в осаді ренію – найбільш корозійнотривкішого компонента. Досліджено каталітичні властивості отриманих сплавів у реакції виділення водню у розчині KOH. Виявлено, що реній негативно впливає на перенапругу виділення водню і сплав з поліпшеними антикорозійними властивостями має більшу перенапругу, ніж чистий кобальт. Зі зменшенням вмісту ренію в осаді проявляється каталітична активність, тобто перенапруга відновлення водню падає, але суттєво знижується корозійна тривкість покриттів.

SUMMARY. The corrosion properties of Co–Mo–Re electrolytic alloys deposited from citrate electrolyte at pH 3.5 and 6.3 are studied. It is shown that coatings have high corrosion resistance in acidic, neutral and alkaline solutions. The effect of the deposition current density and, consequently, the chemical composition of the coatings on their corrosion behavior in KOH solution are investigated. It is found that corrosion resistance depends on the rhenium content of the deposit which is the most corrosion-resistant component. The catalytic properties of the obtained alloys in the hydrogen evolution in KOH solution are investigated. It is shown that rhenium exerts a negative influence on the overvoltage of hydrogen evolution, and the alloy having better anticorrosive properties demonstrates hydrogen overpotential greater than pure cobalt. Reduction of the rhenium content in the deposit leads to the manifestation of catalytic activity, i.e. reduction of the overvoltage of hydrogen reduction, but at the same time to a significant decrease in the coatings corrosion resistance.

1. Zhang Xiao-Xia, Zhao Yu-Jia, and Wei Yue-Zhou. Electrolytic reduction of Re(VII) using a flow type electrolysis cell and its possibility of radiopharmaceuticals application // Nuclear Sci. and Techn. – 2015. – **26**. – P. 10308.
2. Corrosion and magnetic properties of electrolytic Co–Mo alloys / V. S. Kublanovskii, Yu. S. Yapontseva, Yu. N. Troshchenkov, and V. A. Gromova // Russian J. Appl. Chem. – 2010. – **83**. – P. 440–444.
3. Electrochemical production of magnetic Co–Mo alloys thin films / Y. Messaoudi, A. Azizi, N. Fenineche, G. Schmerber, and A. Dinia // Sensor Letters. – 2013. – **11**. – P. 1–6.
4. Go'mez E., Pellicer E., and Valle's E. Electrodeposited cobalt-molybdenum magnetic materials // J. Electroanalytical Chem. – 2001. – **517**. – P. 109–116.
5. Kublanovsky V. S. and Yapontseva Y. S. Electrocatalytic properties of Co–Mo alloys electrodeposited from a citrate-pyrophosphate electrolyte // Electrocatalysis. – 2014. – **5**. – P. 372.
6. Electrocatalytic properties of cobalt-molybdenum alloy deposits in the hydrogen evolution reaction / V. V. Kuznetsov, A. A. Kalinkina, T. V. Pshenichkina, V. V. Balabaev // Russ. J Electrochem. – 2008. – **44**. – P. 1350.
7. Influence of sputtering parameters on hydrogen evolution overvoltage in sputter-deposited Co–Mo alloy electrode / T. Ohmon, H. Go, A. Nakayama, H. Mametsuka, E. Suzuki // Mat. Letters. – 2001. – **47**. – P. 103–106.
8. Коррозионные свойства покрытий кобальт–молибден, осажденных из цитратно-пирофосфатных электролитов / Ю. Японцева, В. Кублановский, О. Берсирова, В. Громова // Фіз.-хім. механіка матеріалів. Спец. вип. № 8. “Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів”. – 2010. – С. 343–348.
9. Krawiec H., Vignal V., and Latkiewicz M. Structure and electrochemical behaviour in the Ringer's solution at 25°C of electrodeposited Co-Mo nanocrystalline coating // Mat. Chem. and Phys. – 2016. – **183**. – P. 121–130.
10. Naor A., Eliaz N., and Gileadi E. Electrodeposition of alloys of rhenium with iron-group metals from aqueous solutions // J. Electrochem. Soc. – 2010. – **157**. – P. 422–427.
11. Savitskii E. M. and Tylkina M. A. A. Study and use of rhenium alloys. – India: Amerind Publishing Co., Pvt. Ltd, 1983.
12. Determination of corrosion rate of rhenium and its alloys / A. D. Davydov, V. S. Shaldaev, A. N. Malofeeva, O. V. Chernyshova, and V. M. Volgin // Chem. Eng. Transact. – 2014. – **41**. – P. 289–294.
13. Yapontseva Y. S., Dikuser A. I., and Kyblanovskii V. S. Study of the composition, corrosion, and catalytic properties of Co–W alloys electrodeposited from a citrate pyrophosphate electrolyte // Surf. Eng. Appl. Electrochem. – 2014. – **50**. – P. 330.
14. Volcano plots in hydrogen electrocatalysis – uses and abuses / P. Quaino, F. Juarez, E. Santos, and W. Schmickler // Beilstein J. Nanotechnol. – 2014. – **5**. – P. 846–854.

Получено 12.06.2018