

КОРОЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ СПЛАВІВ CoW, CoRe ТА CoWRe

Ю. С. ЯПОНЦЕВА, Т. В. МАЛЬЦЕВА, В. С. КУБЛАНОВСЬКИЙ

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, Київ

Встановлено хімічний склад, вихід за струмом та корозійні властивості бінарних CoW, CoRe та тернарних CoWRe сплавів, отриманих з двох типів електролітів: цитратного та цитратно-пірофосфатного. Виявлено, що сплави, осажені з цитратного електроліту, містять значно більше тугоплавких металів (51,0 at.% Re та 46,2 W + Re) за тієї самої густини струму осадження ($10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), ніж з цитратно-пірофосфатного (13,5 Re та 23,9 at.% W + Re). Основна перевага використання цитратно-пірофосфатного електроліту – високий вихід за струмом (до 85,7%). Дослідженнями корозії в 3,5%-му розчині NaCl встановлено, що корозійна тривкість сплавів CoWRe вища, ніж CoRe, і становить 3,2 і 2,8 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ для цитратного електроліту та 5,4 і 3,6 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ – для цитратно-пірофосфатного. Вона пов'язана з фазовим складом покриттів, зокрема, з утворенням твердого розчину ренію у кобальті для сплаву CoRe та нанокристалічного покриття для сплаву CoWRe.

Ключові слова: *корозія, кобальт, вольфрам, реній, електроосадження, сплав.*

Chemical composition, current efficiency, and corrosion properties of CoW, CoRe binary alloys, and CoWRe ternary alloys obtained from two types of electrolytes: citrate and citrate-pyrophosphate are shown. It is found that alloys that are deposited from a citrate electrolyte contain significantly more refractory metals (51.0 at.% Re and 46.2 W + Re) at the same deposition current density (10 mA cm^{-2}) than alloys that are deposited from a citrate pyrophosphate electrolyte (13.5 at.% Re and 23.9 at.% W + Re). The main advantage of using citrate-pyrophosphate electrolyte is its high current efficiency (up to 85.7%). Corrosion studies in a solution of 3.5% NaCl show that the corrosion resistance of CoWRe alloys is higher than that of CoRe and is 3.2 and 2.8 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ for citrate electrolyte and 5.4 and 3.6 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ for citrate pyrophosphate electrolyte, respectively. The corrosion resistance of coatings deposited from citrate-pyrophosphate electrolyte is related to their phase composition, namely, the formation of a solid solution of rhenium in cobalt for CoRe alloy and the formation of a nanocrystalline coating for CoWRe alloy.

Keywords: *corrosion, cobalt, tungsten, rhenium, electrodeposition, alloy.*

Вступ. Сплави з тугоплавкими металами, зокрема вольфрамом і ренієм, мають велике значення у сучасній техніці, оскільки володіють унікальними механічними та фізико-хімічними характеристиками: високим опором корозії, тривкістю до стирання і жароміцністю. Методом електроосадження з водних розчинів можна управляти хімічним складом та товщиною, а отже, і властивостями сплавів. Сучасні дослідники особливу увагу приділяють сплавам вольфраму [1]. Осадження сплавів ренію вивчено мало. Описано [2–4] електроосадження сплавів NiRe та CoRe та встановлено, що їх склад та вихід за струмом суттєво залежать від pH електролітів та лігандів, здатних формувати комплексні сполуки з нікелем та кобальтом. Зроблено висновок про те, що комплексоутворення у розчині та на поверхні електрода визначає склад одержаних сплавів та, в подальшому, – їх властивості.

Контактна особа: В. С. КУБЛАНОВСЬКИЙ, e-mail: kublanovsky@ionc.kar.net

Новим напрямком досліджень є електроосадження тернарних сплавів тугоплавких металів з металами підгрупи заліза, що містять або два тугоплавких метали, або два метали групи заліза залежно від призначення покриттів [5–7]. Інформація про їх фізико-хімічні характеристики залежно від складу та способу отримання практично відсутня. Тому мета цього дослідження – порівняти хімічний склад та визначити корозійну тривкість покриттів сплавами, що містять один (CoRe) або два тугоплавких метали одночасно (CoWRe), які отримані з електролітів із різними рН та складом комплексних сполук, здатних розряджатися на катоді.

З розробленого цитратно-пірофосфатного електроліту осаджували подвійні сплави CoW з 20...24 at.% вольфраму [8]. Порівнювали корозійні властивості цього покриття і подвійних та потрійних сплавів, що містять реній. Раніше [6] описано електроосадження потрійних сплавів CoWRe з цитратно-пірофосфатного електроліту, які містять 15...40 Re та 10...4 at.% W. Наведено [9] результати дослідження корозійної тривкості в розчині 1M KOH подвійних та потрійних сплавів CoW, CoRe та CoWRe залежно від вмісту вольфраму та ренію. Нижче ці сплави вивчено у модельному 3,5%-му розчині NaCl.

Матеріали та методи досліджень. Сплави CoW, CoRe та CoWRe осаджували з цитратно-пірофосфатних (Cit–PPi) електролітів за рН розчину 9,0, а CoRe і CoWRe – з цитратних (Cit) за рН 3,5 (див. таблицю). Покриття отримували у термостатованій комірці у гальваностатичному режимі за допомогою джерела постійного струму ЛІПС-35 в умовах примусової конвекції за швидкості обертання магнетної мішалки $300 \text{ rot}\cdot\text{min}^{-1}$. Як робочий електрод використовували мідну пластину площею $0,25 \text{ cm}^2$. Анодом була платина. Хімічний склад зразків вивчали на емісійному електронному мікроскопі JSM-6700F, оснащеному енергодисперсійним спектрометром JED-2300 (JEOL).

Досліджували корозію методом вольтамперометрії, застосовуючи систему AUTOLAB (GPSTAT 20 + FRA) з програмним забезпеченням GPES 4,9, у 3,5%-му розчині NaCl при $20 \pm 1^\circ\text{C}$ зі швидкістю розгортання потенціалу $1,0 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ у комірці, зібраній за триелектродною схемою з насиченим хлоридсрібним електродом порівняння та допоміжним у вигляді платинової сітки. За результатами поляризаційних вимірювань в області стаціонарного потенціалу ($\pm 100 \text{ mV}$) розраховували опір корозії.

Склад електролітів для електроосадження сплавів, $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$

Сплав	CoSO ₄	Na ₂ WO ₃	KReO ₄	Na ₃ Cit	K ₂ PO ₄	Na ₂ SO ₄
CoW (Cit–PPi)	0,1	0,2	–	0,2	0,2	0,3
CoRe (Cit–PPi)	0,1	–	0,01	0,2	0,2	0,3
CoWRe (Cit–PPi)	0,1	0,2	0,01	0,2	0,2	0,3
CoRe (Cit)	0,1	–	0,01	0,2	–	0,3
CoWRe (Cit)	0,1	0,2	0,01	0,2	–	0,3

Результати та їх обговорення. На рис. 1. подано хімічний склад та вихід за струмом досліджених сплавів, осаджених з двох електролітів за густини струму $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Залежності для сплаву CoW (Cit) взяті для порівняння з праці [10], які отримали під час електроосадження з кислого цитратного електроліту в умовах, найбільш наближених до нашого експерименту.

Виявили (рис. 1a), що під час осадження з Cit–PPi електроліту сплав CoRe містить 13,5 at.% ренію та за співвідношення йонів кобальту та ренію у розчині 20:1 їх співвідношення у сплаві становить 6,5:1. Тобто електровідновлення ренію відбувається з великою швидкістю, незважаючи на малу концентрацію реагують-

них частинок у розчині. Під час осадження сплаву CoWRe з цього електроліту кількість тугоплавких металів у покритті неадитивна, незважаючи на те, що концентрація йонів у розчині така ж, як і для подвійних сплавів, а зафіксували зменшення вмісту вольфраму та збільшення ренію за сумарної їх кількості ~ 24 at.%. Порівнюючи зі складом покриттів, осаджених за тієї ж густини струму з Cit електроліту, виявили значне збільшення концентрації ренію як в бінарному, так і в тернарному сплаві. Вихід за струмом сплавів (рис. 1b), осаджених з Cit-PPi електроліту, значно вищий, ніж з Cit електроліту. При цьому для потрійних сплавів CoWRe він більший вищий, ніж для подвійних CoW та CoRe.

На рис. 2. наведено результати корозійних випробувань зразків у розчині NaCl методами імпедансної спектроскопії та вольтамперометрії. Опір корозії розраховували за еквівалентною схемою, що складається з омичного опору розчину, опору перенесення заряду (у даному випадку опору корозії) та елемента постійної фази.

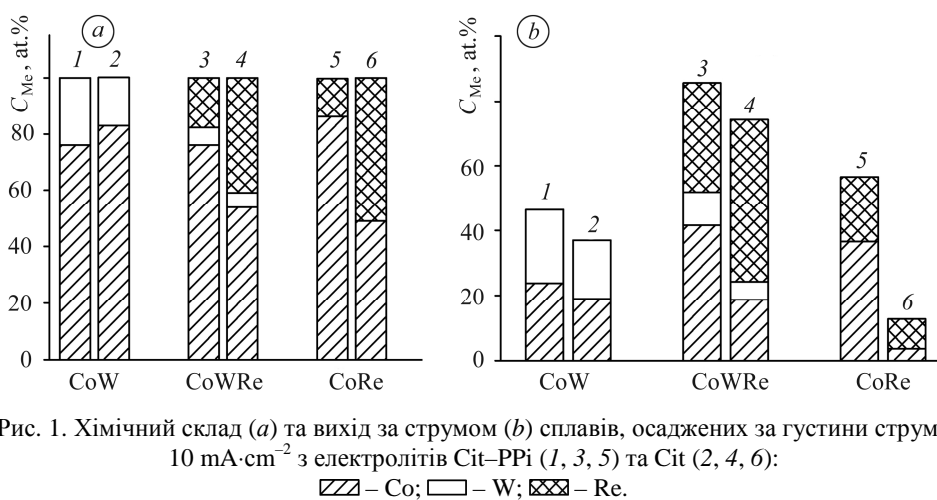


Рис. 1. Хімічний склад (a) та вихід за струмом (b) сплавів, осаджених за густини струму $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ з електролітів Cit-PPi (1, 3, 5) та Cit (2, 4, 6):

Co – W ; Re .

Fig. 1. Chemical composition (a) and current efficiency (b) of alloys deposited at a current density of $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ from electrolytes Cit-PPi (1, 3, 5) and Cit (2, 4, 6):

Co – W ; Re .

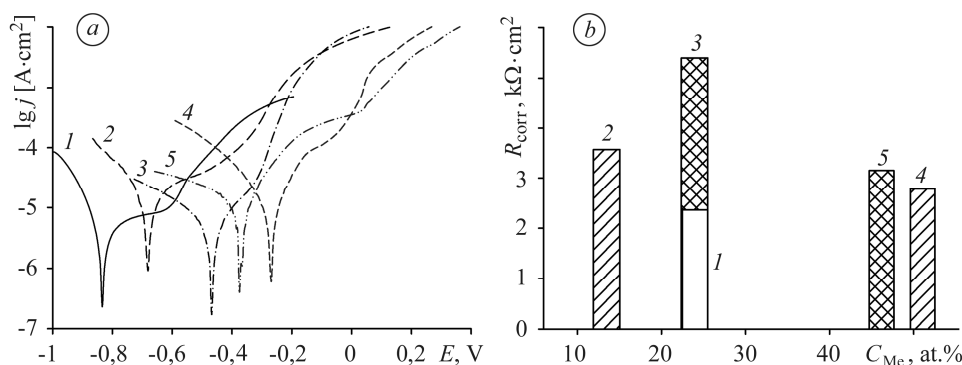


Рис. 2. Вольтамперні криві (a) та залежність корозійного опору від вмісту тугоплавких металів (b): 1 – CoW; 2 – CoRe; 3 – CoWRe; 4 – CoRe-Cit; 5 – CoWRe-Cit.

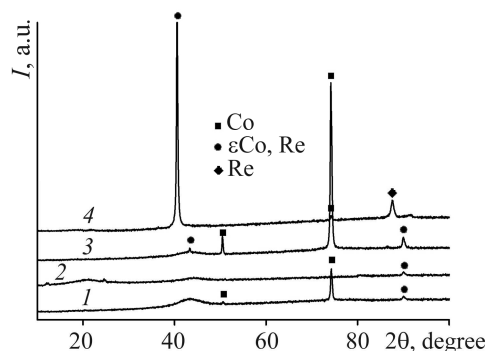
Fig. 2. Voltammetric curves (a) and dependence of corrosion resistance on the content of refractory metals (b): 1 – CoW; 2 – CoRe; 3 – CoWRe; 4 – CoRe-Cit; 5 – CoWRe-Cit.

На вольтамперних залежностях (рис. 2а) видно, що сплав CoW має найнегативніший корозійний потенціал, а всі сплави, що містять реній, володіють позитивнішим значенням, яке збільшується з ростом його вмісту в покритті. Залежність питомого опору корозії від сумарного вмісту у сплаві тугоплавких металів (рис. 2b) свідчить, що сплави з ренієм корозійотривкіші, ніж сплав CoW. При цьому корозійний опір тернарних сплавів вищий, ніж бінарних, для кожного з досліджених електролітів. Виявлено [11], що металевий реній корозійотривкий у розчині NaCl.

Можна припустити, що зі збільшенням вмісту корозійотривкого компонента зростає стійкість всього сплаву, але результати експерименту вказують на те, що тривкість покриттів, осаджених з Cit-PPi електроліту, вища, незважаючи на суттєво меншу концентрацію ренію у сплаві. Таким чином, не знайдено прямої пропорційної залежності між складом сплавів та їх корозійним опором. Пояснити цей факт можна відмінностями у фазовому складі покриттів. Для найбільш корозійотривких в умовах експерименту сплавів виконали рентгенофазовий аналіз (рис. 3).

Рис. 3. Дифрактограми покриттів сплавами CoWRe (1, 2); CoRe (3, 4), осаджених з електролітів Cit (1, 3) та Cit-PPi (2, 4).

Fig. 3. X-ray diffraction of coatings of CoWRe (1, 2); CoRe (3, 4) alloys deposited from electrolytes Cit (1, 3) and Cit-PPi (2, 4).



Порівнюючи рентгенограми, виявили суттєві відмінності, які і можуть обумовлювати різницю властивостей. Зокрема рентгенограми сплавів, осаджених з Cit електроліту (рис. 3, криві 1, 3), відрізняються піками, що відповідають фазам металевого кобальту, причому для бінарного сплаву його інтенсивність вища, незважаючи на найменший вміст кобальту у покритті з усіх досліджених зразків. Цим сплавам притаманні також широкі піки фази твердого розчину та дифузне гало для тернарного сплаву за того ж кута, де для покриття CoRe видно такий пік. Сплав CoRe (крива 4) – це в основному твердий розчин впровадження ренію у кобальт, де сплав під час електроосадження росте в одному напрямку і фактично покриття – це монокристалічна плівка. Можливо, саме тому покриття з 13.5 at.% Re характеризується високим опором корозії.

На рентгенограмі найбільш корозійотривкого сплаву CoWRe, осадженого з Cit-PPi електроліту, є тільки один широкий пік малої інтенсивності, який відповідає фазі твердого розчину, та дифузне гало, що свідчить про те, що отриманий твердий розчин не має впорядкованої кристалічної ґратки, або покриття нанокристалічне за межею чутливості приладу.

ВИСНОВКИ

Корозійна тривкість електролітичних сплавів ренію вища, ніж бінарного сплаву CoW. При цьому найбільшим опором корозії володіють покриття, що містять вольфрам та реній одночасно (до 5,4 kΩ·cm²). В цитратно-пірофосфатному електроліті можна отримувати нанокристалічні покриття (CoWRe) та такі, що є твердим розчином ренію у кобальті (CoRe), який обумовлює їх високі антикорозійні характеристики.

1. *Tribological and corrosive characteristics of electrochemical coatings based on cobalt and iron superalloys* / N. Tsyntsaru, A. Dikumar, H. Cesiulis, J.-P. Celis, Zh. Bobanova, S. Sidel'nikova, S. Belevskii, Yu. Yapontseva, O. Bersirova, and V. Kublanovskii // *Powder Metall. Met. Ceram.* – 2009. – **48**. – P. 419–428.
2. *Eliaz N. and Gileadi E.* Induced codeposition of alloys of tungsten, molybdenum and rhenium with transition metals // *Modern Aspects of Electrochem.* – New York: Springer, 2008. – **42**. – P. 192.
3. *Берсірова О. Л., Кублановський В. С.* Електролітичні сплави нікель–реній: синтез, структура та корозійні властивості // *Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2018. – **54**, № 4. – С. 57–61.
(*Bersirova O. and Kublanovsky V.* Nickel–rhenium electrolytic alloys: synthesis, structure, and corrosion properties // *Materials Science.* – 2019. – **54**, № 4. – P. 506–511.)
4. *Cote P. J., Capsimalis G. P., and Greco V. P.* Electrodeposition of an amorphous cobalt rhenium alloy // *J. of Electrochem. Soc.* – 1974. – **121**, № 6. – P. 776–777.
5. *Corrosion properties of galvanic Fe–Mo(W), Fe–Mo–W coatings* / M. V. Ved', N. D. Sakhenko, A. V. Karakurkchi, K. D. Pershina, and I. Yu. Yermolenko // *Functional Mat.* – 2019. – **26**. – P. 534–540.
6. *Electrodeposition of CoWRe alloys from polyligand citrate-pyrophosphate electrolyte* / Yu. S. Yapontseva, T. V. Maltseva, V. S. Kublanovsky, and O. A. Vyshnevskiy // *J. of Alloys and Comp.* – 2019. – **803**. – P. 1–8.
7. *Yapontseva Yu. S., Kublanovsky V. S., and Vyshnevskiy O. A.* Electrodeposition of CoMoRe alloys from a citrate electrolyte // *J. of Alloys and Comp.* – 2018. – **766**. – P. 894–901.
8. *Yapontseva Y. S., Dikumar 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.
9. *Yapontseva Yu., Maltseva T., and Kublanovsky V.* Electrosynthesis of nanostructured thin coatings with superalloys CoW, CoRe and CoWRe with valuable properties in hardness and corrosion resistance // *Materials Today: Proc.* – 2019. DOI:10.1016/j.matpr.2019.11.115.
10. *Electrodeposition and characterization of Co–W alloy from regenerated tungsten salt* / Ma Liwen, Xi Xiaoli, Nie Zuoren, Dong Tingting, and Mao Yuhui // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2017. – **12**. – P. 1034–1051.
11. *Determination of corrosion rate of rhenium and its alloys* / A. Davydov, V. Shaldaev, A. Malofeeva, O. Chernyshova, and V. Volgin // *Chem. Eng. Trans.* – 2014. – **41**. – P. 289–294.

Одержано 10.07.2020