

КОРОЗІЙНА ПОВЕДІНКА ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИХ СПЛАВІВ CoRe ЗА ВИТРИМКИ У ЛУЖНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Ю. С. ЯПОНЦЕВА¹, Т. В. МАЛЬЦЕВА¹, В. С. КУБЛАНОВСЬКИЙ¹,
О. А. ВИШНЕВСЬКИЙ²

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, Київ;

² Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М. П. Семененка НАН України, Київ

Досліджено корозійну поведінку в 1 М розчині КОН електролітичних бінарних і трійних сплавів, осаджених з цитратно-пірофосфатних електролітів. На підставі вимірювань імпедансу показано утворення щільного оксидного шару, який перекриває доступ електроліту до металу через тріщини та пори. Підібрано та обґрунтовано еквівалентні схеми та розраховано параметри корозійного процесу за 9 days витримки зразків у корозивному розчині. За допомогою хімічного картування показано, що продуктом корозії є переважно оксид кобальту. Потрійний сплав характеризується вищою початковою корозійною тривкістю $6 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ та значним поляризаційним опором після сповільнення та стабілізації корозійного процесу – $37 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$.

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

Corrosion behavior of electrolytic binary and ternary alloys in the 1 M KOH solution deposited from citrate-pyrophosphate electrolytes was studied. Based on the performed impedance measurements, the formation of a dense oxide layer, which blocks the access of the electrolyte to the metal through cracks and pores, is shown. Equivalent schemes have been selected and substantiated, and the parameters of the corrosion process have been calculated for 9 days of the samples exposure in the corrosive solution. Using chemical mapping, it is shown that the corrosion product is predominantly cobalt oxide. A ternary alloy is characterized by a higher initial corrosion resistance of $6 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ and a significant polarization resistance after slowing down and stabilization of the corrosion process – $37 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$.

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

Вступ. Електрохімічний синтез сплавів тугоплавких металів, зокрема ренію, є перспективним методом модифікування поверхні деталей машин та механізмів для надання їм високої міцності, твердості та корозійної тривкості в агресивних середовищах [1]. Електролітичні сплави ренію з металами групи заліза є каталізаторами багатьох хімічних і електрохімічних реакцій, зокрема для отримання електролітичного водню, що є дуже важливим в умовах сучасного розвитку “зеленої” енергетики [2–4]. Серед тугоплавких металів (W, Mo, Re) реній займає особливе місце. На відміну від молібдену та вольфраму вміст ренію в електролітичних сплавах може змінюватись у дуже широкому діапазоні залежно від складу електроліту, природи комплексоутворювачів та рН. Сплави CoRe також можна отримати з аморфною або кристалічною структурою. Тобто особливості електроосадження сплавів CoRe дають змогу варіювати, контролювати та відтворювати їх склад та структуру, а отже і функціональні властивості.

Метод електрохімічного синтезу дає змогу отримувати не тільки бінарні сплави, а й такі, що містять три та більше компонентів та можуть мати два метали групи заліза або два тугоплавких метали залежно від сформульованого завдання [5–7].

Раніше описано [8] електроосадження, корозійні та електрокаталітичні властивості тернарних сплавів, зокрема CoWRe, які виявляють значну електрокаталітичну активність у реакції виділення водню в лужному розчині та високу корозійну тривкість.

Бінарні та тернарні електролітичні покриття сплавами ренію є перспективні для використання в електролізерах для отримання водню з лужних розчинів. Корозійна поведінка електрокаталізаторів в агресивному середовищі не тільки під час роботи (за катодного потенціалу), а й у періоди простою, є важливим технологічним аспектом.

Матеріали та методи досліджень. Сплави CoRe та CoWRe осаджували з цитратно-пірофосфатних електролітів за pH розчину 9,0. Склад електролітів для осадження сплавів такий ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$): сплав CoRe – 0,1 CoSO_4 , 0,01 KReO_4 , 0,2 Na_3Cit , 0,2 K_2PO_4 , 0,3 Na_2SO_4 та сплав CoWRe – 0,1 CoSO_4 , 0,2 Na_2WO_3 , 0,01 KReO_4 , 0,2 Na_3Cit , 0,2 K_2PO_4 , 0,3 Na_2SO_4 . Покриття отримували у термостатованій комірці у гальваностатичному режимі за густини струму $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, використовуючи джерело 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 пластинку площею $1,0 \text{ cm}^2$, а анодом була платина.

Досліджували корозію методами імпедансної спектроскопії. Вимірювали, використовуючи систему AUTOLAB з програмним забезпеченням FRA 4.9 у розчині $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ KOH за температури $25\pm 1^\circ\text{C}$ у комірці, яка зібрана за двоелектродною схемою з допоміжним електродом (платиновою сіткою). Напругу подавали синусоїдально з амплітудою 5 mV. Спектри отримані в інтервалі частот 5,0 kHz... 20 mHz. Параметри корозійного процесу визначені з аналізу отриманих спектрів.

Морфологію та хімічний склад зразків після осадження та витримки у лужному розчині вивчали за допомогою автоемісійного сканувального електронного мікроскопа JSM-6700F, оснащеного енергодисперсійним спектрометром JED-2300 (JEOL). Умови роботи такі: прискорювальна напруга 20 kV, струм пучка 0,75 nA, розмір пучка 1 μm . Тривалість розрахунку для аналізу енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії становив 60 s. Чистий Co, W та Re використовували як стандарти. Необроблені кількості (Co, K, W, L, Re, L) скориговані з урахуванням матричних ефектів за допомогою алгоритму ZAF, реалізованого JEOL. Аналізували від трьох до п'яти точок на кожний зразок.

Результати досліджень та їх обговорення. Отримані покриття містять 22,3 at.% ренію, є рівномірними та блискучими, при цьому дослідження мікрофотографій показують, що сплав є напруженим та має мікротріщини, що є характерною особливістю та проблемою осадження сплавів тугоплавких металів з металами підгрупи заліза.

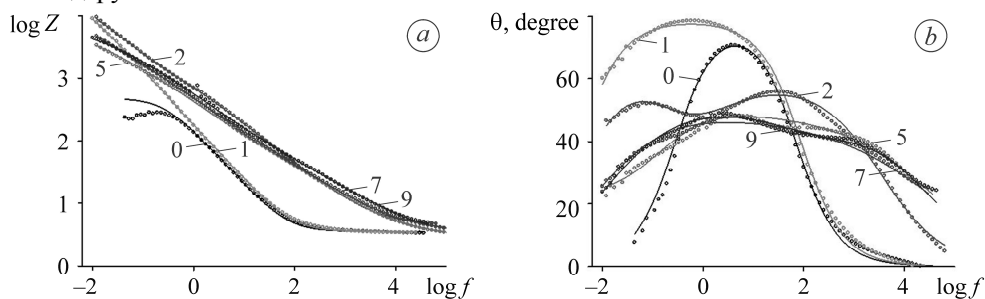


Рис. 1. Діаграма Бодє (*a* – модуль імпедансу; *b* – фазовий кут) сплавів CoRe. Кількість діб витримки зразків у розчині KOH вказана на рисунку.

Fig. 1. Bode plots (*a* – impedance module; *b* – phase angle) of CoRe alloys. The days number of the samples exposure in the KOH solution is indicated in the figure.

Для покриття сплавом CoRe після електроосадження та зберігання в повітряній атмосфері еквівалентна схема відповідає найпростішій схемі Ранделя, в яку входить опір розчину (R_s), елемент сталої фази (CPE1) та поляризаційний опір (R_p). Поверхню такого сплаву покривають тонким самородним оксидом, який мимоволі утворюється за контакту з киснем повітря, а також під час електроосадження, де може бути неповне відновлення оксидів ренію різної валентності до металу. Вибір цієї еквівалентної схеми ґрунтується на спостереженні, що у EIS нового зразка очевидна лише одна стала часу (рис. 1). Таку еквівалентну схему можна застосувати для розрахунку параметрів імпедансу покриття після витримки в лужному розчині упродовж першої доби. При цьому, як бачимо з таблиці, поляризаційний опір зростає більш ніж у 30 разів. При цьому фазовий кут наближається до 90° на проміжних частотах. Така поведінка вказує на те, що електрод після 24 h витримки у лузі має ліпші ємнісні характеристики, пов'язані з пасивною плівкою, порівняно з подальшими вимірюваннями. Згідно з літературними даними [9], фазові кути, близькі до 90° , типові для майже ємнісної поведінки, що відповідає підвищеній корозійній тривкості компактних та однорідних пасивних плівок. Дані EIS, починаючи з другої доби витримки зразків у корозивному розчині, апроксимовані еквівалентною схемою (рис. 2).

**Параметри електрохімічного імпедансу,
які розраховані для покриттів сплавами CoRe та CoWRe**

Тривалість витримки, days	$R_s, \Omega \cdot \text{cm}^2$	$\text{CPE1}/Y_0, 10^{-4} \times \times \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$	n_1	$R_{out}, \text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	$\text{CPE2}/Y_0, 10^{-6} \times \times \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$	n_2	$R_{in}, \text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_p, \text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$
CoRe								
0	3,4	3,76	0,853	1,05	–	–	–	1,05
1	3,5	4,24	0,877	37,7	–	–	–	37,7
2	4,3	0,833	0,775	25,6	5,67	0,628	0,78	26,38
5	2,8	2,74	0,863	25,2	1,96	0,539	3,39	28,59
7	3,2	2,43	0,738	34,9	1,58	0,517	3,36	38,26
9	3,5	2,27	0,742	26,2	1,07	0,534	5,72	31,92
CoWRe								
0	3,7	5,54	0,874	6,06	–	–	–	6,06
1	4,4	4,95	0,881	17,4	–	–	–	17,4
2	4,1	4,35	0,878	16,5	–	–	–	16,5
5	3,3	0,56	0,747	37,4	15,7	0,601	2,33	39,7
7	4,1	0,46	0,785	63,3	6,83	0,636	2,71	66,0
9	3,9	0,51	0,797	37,5	4,55	0,635	2,73	40,2

Ця схема передбачає присутність пористого шару через зародження тріщин у напруженому покритті, в якому утворюються оксидні сполуки, і вона містить елемент сталої фази (CPE1) та опір корозії (R_{out}), який створюється оксидною фазою. Однак цей шар не є щільним, принаймні на початковому етапі. Електроліт має можливість проникати через пори та взаємодіяти з металами вглибині них.

Таким чином, створюється другий бар'єрний шар, який також містить елемент сталі фази на межі електрод–електроліт (CPE2) та опір корозії, який належить безпосередньо до переносу заряду, тобто опір корозії металу (R_{in}). За літературними даними [10] для таких матеріалів загальний опір корозії покриття можна розрахувати як суму опорів зовнішньої оксидної фази та перенесення заряду, що в таблиці позначено, як R_p .

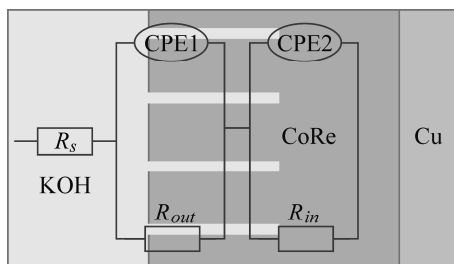


Рис. 2. Еквівалентна схема з двома сталими часу для розрахунку параметрів спектрів.

Fig. 2. Equivalent circuit with two time constants used for the fitting of spectra.

Як бачимо (див. таблицю), опір зовнішньої частини (тобто пористого шару) стабілізується впродовж двох діб, тобто утворюється така кількість оксиду, яка практично блокує доступ електроліту всередину пор. Візуально це показано на рис. 3. Значення CPE1 на два порядки більше, ніж CPE2; це пов'язано з тим, що перший елемент сталі фази залежить від пористої структури, в якій відбувається поглинання води, що зумовлює збільшення ємності [11]. З іншого боку, знижені значення CPE2 при n_2 між 0,5 та 0,6 пояснюються товстим оксидним шаром. Криві фазового кута Боде вказують на дві сталі часу, які узгоджуються з передбачуваною двошаровою структурою оксиду.

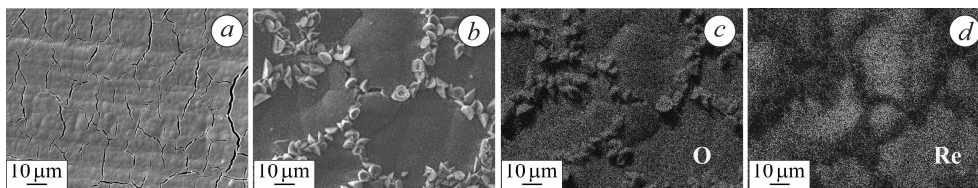


Рис. 3. Мікрофотографії поверхні покриття CoRe після електроосадження (a) та витримки у лужному розчині (b); розподіл елементів O (c) та Re (d) на поверхні.

Fig. 3. Micrographs of the CoRe coating surface: after electrodeposition (a) and exposure in an alkaline solution (b); distribution of elements O (c) and Re (d) on the surface.

Як бачимо (рис. 3), після тривалої витримки зразка у розчині KOH мікротріщини заповнюються продуктами корозії. Результати EDX-аналізу з розподілу елементів по поверхні показують, що вся поверхня покриття містить оксигеновмісні речовини, при цьому ренію практично немає в об'ємних продуктах корозії, які утворилися у тріщинах. Тобто продукти корозії, які блокують доступ електроліту вглиб покриття, є оксидом кобальту. Продуктами корозії на поверхні між тріщинами є маленькі дендритоподібні утворення, які містять 57,6 at.% O; 4,9 at.% Re; решта – Co, а кристали – 76,4 at.% O; 0,25 at.% Re; решта – Co.

Раніше знайдено [8], що тернарні сплави CoWRe демонструють більшу електрокаталітичну активність у реакції виділення водню, ніж аналогічні бінарні сплави CoRe. Ці покриття показали також велику корозійну тривкість у розчинах різної мінералізації, зокрема у лужних. Розглянемо корозійну поведінку тернарних сплавів за тривалої витримки у розчині KOH.

Тернарні сплави CoWRe, які використали для цього експерименту, мали у складі 27,0 at.% Re та 6,3 at.% W. Імпедансні вимірювання показані на рис. 4. Видно, що утворення оксиду на поверхні покриття можна описати простою екви-

валентною схемою за перші три вимірювання, тобто впродовж 2 days, при цьому фазовий кут також наближається до 90° на проміжних частотах та електрод після 48 h має ліпші ємнісні характеристики, пов'язані з пасивною плівкою. Після цього корозійний процес стабілізується та майже не змінюється впродовж подальших вимірювань і його можна описати за схемою на рис. 2.

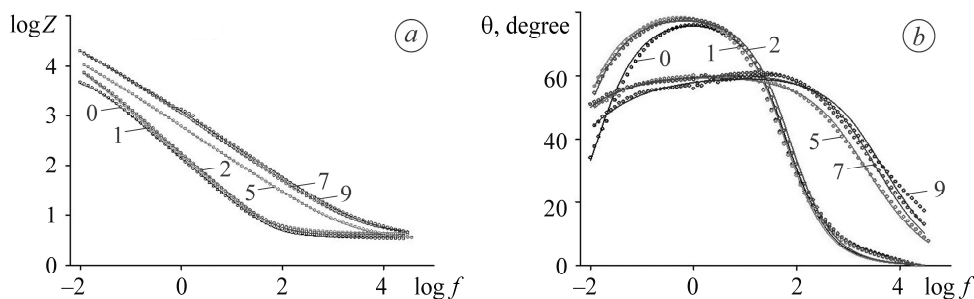


Рис. 4. Діаграма Бодє (*a* – модуль імпедансу; *b* – фазовий кут) сплавів CoWRe. Кількість діб витримки зразків у розчині KOH вказана на рисунку.

Fig. 4. Bode plots (*a* – impedance module; *b* – phase angle) of CoWRe alloys. The days number of the samples exposure in the KOH solution is indicated in the figure.

Як бачимо (див. таблицю), початковий опір корозії тернарного сплаву суттєво вищий, ніж для бінарного та зростає втричі впродовж перших 48 h. Ущільнення оксидного шару призводить до збільшення загального поляризаційного опору до $40 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$.

На рис. 5 показані мікрофотографії покриття CoWRe до та після корозійних випробувань. Тернарні сплави мають суттєво менші внутрішні напруження, кількість і розмір тріщин. Тому не спостерігаємо такого заростання тріщин продуктами корозії, як для покриття CoRe. Поверхня тернарного сплаву рівномірно вкрита шаром дендритоподібних продуктів, які не порушують ані цілісності покриття, ані розподілу елементів на поверхні. Хімічний склад поверхні після корозії за результатами EDX-аналізу такий: 62,7 at.% O, 3,7 at.% Re, 0,02 at.% W, решта – Co. Зважаючи на специфіку аналізу, можна говорити, що це склад продуктів корозії, а не поверхні металу під ними.

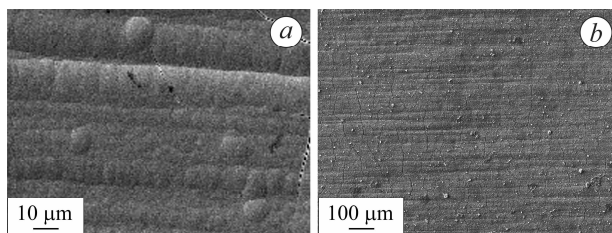


Рис. 5. Мікрофотографії поверхні покриття CoWRe після електроосадження (*a*) та витримки у лужному розчині (*b*).

Fig. 5. Micrographs of the CoWRe coating surface after electrodeposition (*a*) and exposure in an alkaline solution (*b*).

За результатами порівняння, тернарні сплави виявилися не тільки електроактивнішими у реакції виділення водню у лужному розчині, але і корозійно тривкіші порівняно з бінарними за тривалої витримки.

ВИСНОВКИ

Бінарні CoRe та тернарні CoWRe електролітичні сплави, які отримані з цитратно-пірофосфатних електролітів, за однакових умов відрізняються за корозій-

ним опором за витримки у лужному розчині, але мають схожий механізм утворення щільного подвійного оксидного шару, який суттєво уповільнює корозію. Бінарний сплав CoRe, який має великі внутрішні напруження, кородує з утворенням крупних кристалічних продуктів, які містяться у тріщинах та складаються з оксиду кобальту. Тернарний сплав CoWRe має початковий опір корозії у шість разів вищий за такий для сплаву CoRe, менші внутрішні напруження та високу корозійну тривкість за тривалої витримки в агресивному середовищі.

1. Naor A., Eliaz N., and Gileadi E. Electrodeposition of rhenium–nickel alloys from aqueous solutions // *Electrochimica Acta*. – 2009. – **54**. – P. 6028–6035.
2. *The hydrogen evolution reaction on rhenium metallic electrodes: a selected review and new experimental evidence* / R. Garcia-Garcia, G. Ortega-Zarzosa, M. E. Rincón, and G. Orozco // *Electrocatalysis*. – 2015. – **6**. – P. 263–273.
3. *Electrodeposition and properties of Co–Re alloys* / Yu. S. Yapontseva, T. V. Maltseva, V. S. Kublanovsky, O. A. Vyshnevskiy, and Yu. N. Troshchenkov // *Int. J. of Refractory Metals and Hard Mat.* – 2021. – **96**. – Article number: 105469.
4. *Electrocatalysis of the hydrogen evolution reaction by rhenium oxides electrodeposited by pulsed-current* / A. Vargas-Uscategui, E. Mosquera, B. Chornik, and L. Cifuentes // *Electrochimica Acta*. – 2015. – **178**. – P. 739–747.
5. *Corrosion properties of galvanic Fe–Mo(W), Fe–Mo–W coatings* / M. V. Ved', N. D. Sakhnenko, A. V. Karakurkchi, K. D. Pershina, and I. Yu. Yermolenko // *Functional Mat.* – 2019. – **26**. – P. 534–540.
6. *Electrodeposition of catalytic ternary cobalt based coatings* / M. V. Ved', N. D. Sakhnenko, M. A. Glushkova, Yu. K. Hapon, and M. A. Kozyar // *Vopr. Khim. Khim. Tekhnol.* – 2015. – №. 5. – P. 4–11.
7. *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.
8. *Electrodeposition and properties of CoWRe alloys* / Yu. S. Yapontseva, T. V. Maltseva, V. S. Kublanovsky, and O. A. Vyshnevskiy // *J. of Mat. Res.* – 2022. – **37**. – P. 2216–2224.
9. *Tamilselvi S., Raman V., and Rajendran N. Corrosion behaviour of Ti–6Al–7Nb and Ti–6Al–4V ELI simulated body fluid solution by electrochemical impedance spectroscopy* // *Electrochimica Acta*. – 2006. – **52**. – P. 839.
10. *Alternating current oxidation of Ti–6Al–4V alloy in oxalic acid for corrosion resistant surface finishing SN* / R. M. Bandeira, G. C. Rêgo, C. A. Picone, J. van Drunen, W. R. Correr, L. C. Casteletti, S. A. Spinola Machado, and G. Tremiliosi-Filho // *Appl. Sci.* – 2020. – **2**. – P.1092.
11. *Influence of the thickness and roughness of polyaniline coatings on corrosion protection of AA7075 aluminum alloy* / R. M. Bandeira, J. van Drunen, A. C. Garcia, and G. Tremiliosi-Filho // *Electrochimica Acta*. – 2017. – **240**. – P. 215.

Одержано 29.11.2022