

ЕЛЕКТРОЛІТИЧНІ СПЛАВИ НІКЕЛЬ–РЕНІЙ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА КОРОЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ

О. Л. БЕРСИРОВА, В. С. КУБЛАНОВСЬКИЙ

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

Електролітичні сплави Ni–Re отримано зі сульфаматного та цитратного електролітів за густин струму від 0,3 до 5,0 A·dm⁻² та температур 15 та 40°C. Встановлено кількісний склад покривів, структуру і морфологію осадів залежно від складу електроліту та режимів електролізу. Осади Ni–Re, отримані з простого сульфаматного електроліту, містять 20...60% ренію, а з комплексного цитратного – 5...30% (за низької концентрації перенату калію 0,01 M KReO₄) та 90...92% (за концентрації 0,02 M KReO₄). З підвищенням температури під час співосадження зі сульфаматного електроліту вміст ренію у сплаві знижується, а за співосадження з цитратного розчину склад осаду змінюється несуттєво. Виявлено, що структура отриманих сплавів нанокристалічна, а розмір зерен осаду зменшується зі збільшенням в них частки ренію. Корозійна тривкість покривів із меншим вмістом ренію в осаді вища, а найкращі корозійні характеристики демонструють сплави з 8...10% ренію.

Ключові слова: *сплав ренію, електроосадження, Ni–Re покрив, сульфаматний та цитратний електроліти, корозійні властивості.*

Електролітичні сплави нікелю, кобальту та заліза з ренієм – перспективні сучасні матеріали, що володіють низькою цінних властивостей [1–5]: високими механічними та магнетними характеристиками, мікротвердістю, зносо-, та корозійною тривкістю, поліпшеними електрокаталітичними властивостями. Зокрема, гальванічні покриття подвійними та потрійними сплавами Co–W, Ni–W, Ni–Re, Ni–Re–W придатні для модифікування металевих поверхонь, що працюють за екстремальних умов, коли проявляється т.зв. “ренієвий ефект”, тобто одночасно підвищується і міцність, і пластичність осадів [3]. Покриття на основі нікелю та кобальту з додаванням ренію з низькою перенапругою виділення водню, придатні як катодні матеріали в електрокаталітичних процесах для заміни активних електродів з дорогоцінних металів [1, 2]. Електроосадження сплавів тугоплавких металів із металами підгрупи заліза суттєво залежить від режиму електролізу та складу електролітів [1–8]. Змінюючи їх, можна прогнозовано отримувати покриття із бажаним вмістом того чи іншого компонента та варіювати властивості осаду [9–12]. Тому важливо встановити закономірності взаємозв’язку між кінетикою співосадження металів (Ni та Re) у сплав, його складом, структурою і корозійними властивостями [13–16]. Щоб одержати сплави Ni–Re, можна вживати стабільні нетоксичні електроліти. Раніше досліджували [5] особливості осадження Ni–Re з простого сульфаматного і комплексного цитратного електролітів і виявили механізми співосадження нікелю та ренію у сплав: класичний – у сульфаматному та “індукований” [1, 2] – у цитратному.

Нижче сформовано електролітичні наноструктуровані сплави Ni–Re з сульфаматного і цитратного електролітів за різних умов електролізу та визначено корозійні характеристики отриманих покривів.

Методика експерименту. Зразки покривів сплавами одержували за густин струму 0,3; 0,5; 1,0; 1,5; 3,0 і 5,0 $A \cdot dm^{-2}$. Температура випроб 15 та 40°C. Реактиви мали класифікацію “х.ч”. Робочим електродом була мідна пластинка площею 1,0 cm^2 , а анодом – сітка з платини. На підготовлену підкладинку наносили підшар нікелю з розчину 240 g/l $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ та 80 g/l HCl за густини струму 3,0 $A \cdot dm^{-2}$ (див. таблицю, де електроліт № 1 – базовий, на основі якого розроблено розчини електроосадження нікельрениєвих покривів).

Міцність зчеплення та пластичність покривів контролювали згідно з ГОСТ 9-302-88. Зразки заздалегідь витримували до температури приміщення, знежирювали етанолом, а потім промивали дистильованою водою і висушували.

Склад розчинів електроосадження покривів Ni-Re, mol/l

Електроліт	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	0,10	0,10	0,10	0,10
$KReO_4$	–	0,02	0,02	0,01
$Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$	–	–	0,20	0,20
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	0,50	0,50	0,50	0,50
pH	3,50	5,00	6,00	6,00

Склад і морфологію осадів аналізували методами сканівної електронної мікроскопії (SEM): TESCAN VEGA. Метод рентгенофлуоресцентної спектроскопії (XRF) використовували вибірково як експресний для швидкого аналізу нових зразків. Структуру електродів визначали XRD мето-

дом, розмір зерен осаду оцінювали за рівнянням Шерера. Корозійні властивості електроосаджених покривів досліджували методами електрохімічної імпедансної спектроскопії (EIS) та вольтамперної потенціометрії за допомогою системи AUTOLAB із програмним забезпеченням GPSTAT 20 та FRA. Корозію покривів вивчали в 0,5 M H_2SO_4 та в суміші: 7 g/l Na_2SO_4 + 3 g/l NaCl при $24 \pm 1^\circ C$.

Результати та обговорення. Вивчали вплив pH електроліту, густини струму осадження, температури електролізу на формування сплавів Ni-Re, їх морфологію та структуру. Рис. 1 ілюструє морфологію поверхні зразків, модифікованих електроосадженням сплавом Ni-Re зі сульфатного та цитратного електролітів. На мікрофотографіях подано відсоткову частку ренію в складі осаду: $Re/(Ni+Re)$, %.

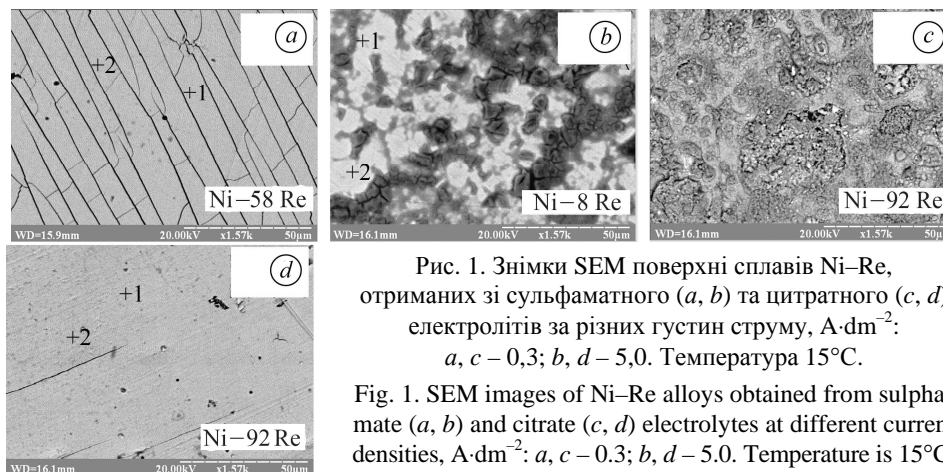


Рис. 1. Знімки SEM поверхні сплавів Ni-Re, отриманих зі сульфатного (a, b) та цитратного (c, d) електролітів за різних густин струму, $A \cdot dm^{-2}$: a, c – 0,3; b, d – 5,0. Температура 15°C.

Fig. 1. SEM images of Ni-Re alloys obtained from sulphamate (a, b) and citrate (c, d) electrolytes at different current densities, $A \cdot dm^{-2}$: a, c – 0,3; b, d – 5,0. Temperature is 15°C.

Міцність зчеплення визначали методом нанесення рисок. Осаждені зі сульфатного розчину нікельрениєві покриви, особливо з більшим вмістом ренію у сплаві, напружені, схильні до розтріскування, в деяких випадках відшаровувалися від основи. Високу міцність зчеплення покриву з основою мали зразки, одержані з цитратного розчину. Найвищу адгезію покривів до основи зафіксували під час осадження з цитратного електроліту з підвищеним вмістом перенату калію за температури до 40°C.

Пластичність покриттів визначали методом згину зразка до утворення тріщин. Пластичні нікельєнієві покриття формували з цитратного електроліту. Найпластичнішим з них властиві більші розміри зерен й малі внутрішні напруження. Формуються такі осади за низької поляризації електрода. З сульфаматного електроліту покриття менш пластичні.

Побудували (рис. 2) залежності вмісту ренію в осаді від густини струму осадження для сплавів Ni–Re, отриманих з обох електролітів з різною концентрацією перенату калію. Виявили, що їх характер подібний: вміст ренію в осаді знижується зі збільшенням густини струму осадження. У сульфаматному електроліті в широкому діапазоні густин струму отримали осади з 20...60% ренію. Для цитратного велику роль відіграє концентрація солі ренію: за низьких значень концентрацій перенату калію (0,01 М) осади містили від 5 до 30% ренію. Крива 3 розташована нижче, ніж отримана для сульфаматного електроліту. З підвищенням концентрації солі ренію у розчині вдвічі (до 0,02 М) формуються осади з високим вмістом ренію (90...92%): крива 2 лежить вище, ніж крива для сульфаматного електроліту і набагато вище, ніж крива для цитратного електроліту з низькою концентрацією ренію. З ростом температури електроліту під час електроосадження зі сульфаматного електроліту кількість ренію у сплаві знижується, а із цитратного за цих умов змінюється несуттєво, але значно поліпшується рівномірність покриття за складом.

Вміст ренію у сплаві можна контролювати, змінюючи відносну концентрацію основного компонента ($KReO_4$) розчину електроліту, рН, температуру і густину струму осадження. Найбільший вміст ренію (92%) досягнуто із цитратного електроліту, а 60% – зі сульфаматного за виходу за струмом 20...99%.

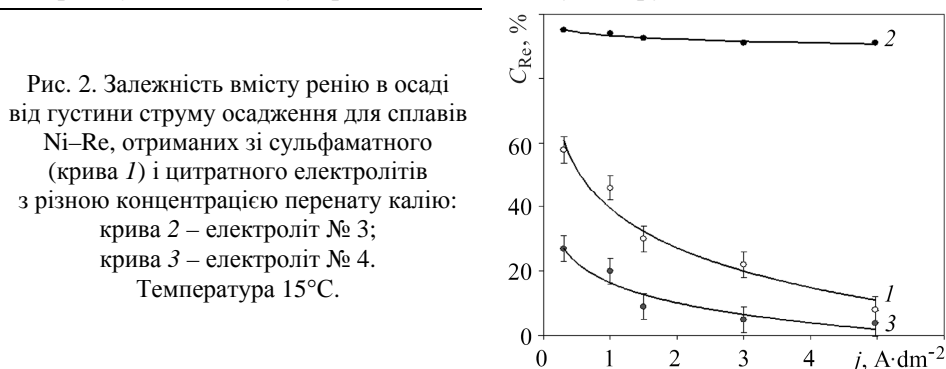


Рис. 2. Залежність вмісту ренію в осаді від густини струму осадження для сплавів Ni–Re, отриманих зі сульфаматного (крива 1) і цитратного електролітів з різною концентрацією перенату калію: крива 2 – електроліт № 3; крива 3 – електроліт № 4. Температура 15°C.

Fig. 2. Dependence of the rhenium content in the deposit on the deposition current density for the Ni–Re alloys obtained from the sulphamate (curve 1), and citrate electrolytes with different concentrations of potassium perrhenate (curve 1 – electrolyte № 3; curve 3 – electrolyte № 4). Temperature is 15°C

Функціональність електролітичних покриттів суттєво залежить від морфології поверхні, зокрема, розмірів кристалів осаду. За XRD-спектрами для сплавів Ni–Re, електроосаджених зі сульфатної та цитратної ванни, розрахували основні структурні параметри осадів. У всіх випадках покриття були нанокристалічні. Розмір зерен осаду (τ) обчислювали за формулою Шерера. Виявили (рис. 3), що в електроосадженому сплаві зі збільшенням частки ренію розмір зерен зменшується. Корозійну поведінку електроосаджених покриттів Ni–Re досліджували методами вольтамперної потенціометрії та спектроскопії електрохімічного імпедансу (рис. 4).

Встановили, що тривкіші до корозії покриття з меншим вмістом ренію в осаді. Зокрема, зразкам зі сплавів, що містять 58% Re та осаджені за густини струму $0,3 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$, притаманні нижчі значення опору корозії, вищі струм та швидкість корозії, зсув потенціалу корозії у бік позитивніших значень (рис. 4, крива 1). Зразки з 22% Re, сформовані за густини струму $3,0 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$, корозійнотривкіші

(крива 2), а з 10% Re, отримані за густини струму $5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ (крива 3) мають найвищі корозійні характеристики.

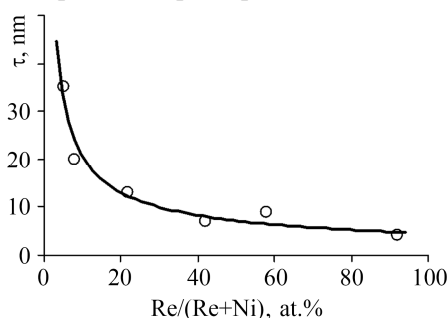


Рис. 3. Fig. 3.

Рис. 3. Залежність розрахованих розмірів зерен осаду (τ) від частки ренію в осадженому сплаві Ni-Re.

Fig. 3. Dependence of the calculated grain sizes of the deposit (τ) on the ratio of rhenium in the deposited Ni-Re alloy.

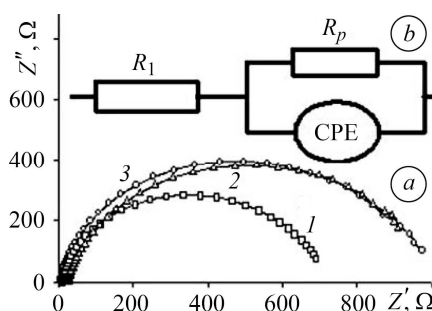


Рис. 4. Fig. 4.

Рис. 4. Спектри електрохімічного імпедансу (EIS) (a), отримані для зразків покриттів Ni-Re, осаджених зі сульфатного електроліту (№ 2), та еквівалентна схема (b), що описує процес. Густина струму осадження, $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$: 1 – 0,3; 2 – 3,0; 3 – 5,0.

Температура електроосадження 15°C ; R_1 – опір розчину; R_p – опір переносу заряду (близький до корозійного); CPE – елемент постійної фази.

Fig. 4. Electrochemical impedance spectra (EIS) (a) obtained for samples of Ni-Re coating deposited from sulphamate electrolyte (№ 2), and an equivalent circuit (b) describing the process. Deposition current density, $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$: 1 – 0.3; 2 – 3.0; 3 – 5.0. Temperature of deposition is 15°C ; R_1 – solution resistance; R_p – resistance to charge transfer (next to corrosion); CPE – constant phase element.

ВИСНОВКИ

Для осаджених зі сульфатного електроліту покриттів сплавами Ni-Re зі збільшенням густини струму від $0,3$ до $5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ вміст ренію в сплаві знижується. Покриття осадів зі сульфатного електроліту сильно напружені, що призводить до їх відшаровування, а із цитратного високопластичні та міцно зчеплені з основою. Для цитратного електроліту велику роль відіграє концентрація перенату калію. З підвищенням концентрації солі ренію у розчині вдвічі (від $0,01$ до $0,02 \text{ M}$) формуються осади зі значно вищою часткою ренію ($90\ldots92\%$ проти $5\ldots30\%$). З ростом температури вміст ренію у сплаві зі сульфатного електроліту знижується. Отримані сплави мають нанокристалічну структуру з розміром зерен осаду від 5 до 35 nm . Зі збільшенням частки ренію в осаді він зменшується. Найвищі корозійні характеристики мають сплави з $8\ldots10\%$ ренію. Зі збільшенням його частки в осаді корозійна тривкість слабшає.

РЕЗЮМЕ. Электролитические сплавы Ni-Re получены из сульфатного и цитратного электролитов при плотностях тока от $0,3$ до $5,0 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ и температуре 15 и 40°C . Установлены количественный состав покрытий, структура и морфология осадков в зависимости от состава электролита и режимов электролиза. Осадки Ni-Re, полученные из простого сульфатного электролита, содержат $20\ldots60\%$ рения, а из комплексного цитратного – $5\ldots30\%$ (при низкой концентрации перрената калия $0,01 \text{ M KReO}_4$) и $90\ldots92\%$ (при концентрации $0,02 \text{ M KReO}_4$). С повышением температуры при осаждении из сульфатного электролита содержание рения в сплаве снижается, а из цитратного состав осадка изменяется незначительно. Выявлено, что структура полученных сплавов нанокристаллическая, а размер зерен осадка уменьшается с увеличением в них доли рения. Коррозионная стойкость покрытий с меньшим содержанием рения в осадке выше. Лучшие коррозионные свойства демонстрируют сплавы с $8\ldots10\%$ рения.

SUMMARY. Electrolytic Ni–Re alloys are obtained from sulfamate and citrate electrolytes at current densities from 0.3 to 5.0 A·dm⁻² and at temperatures of 15 and 40°C. The quantitative composition of the coatings, structure and morphology of the obtained deposits, depending on the composition of the electrolyte and the electrolysis modes, have been established. The Ni–Re alloys, deposited from a simple sulfamate electrolyte, contain 20...60% rhenium, and from the complex citrate bath 5...30% (for low concentrations of potassium perrenate 0.01 M KReO₄) and 90...92% (at concentration 0.02 M KReO₄). The increase in temperature during electrodeposition from sulfamate electrolyte reduces the rhenium content in the alloy, and from the citrate only slightly affects the composition of the deposit. It is found that the structure of the obtained alloys is nanocrystalline, the grain size of the deposit decreases with an increase in the fraction of rhenium in the alloy. Corrosion resistance is higher for coatings with less rhenium content in the deposit. The best corrosion properties are demonstrated by the alloys about 8...10% rhenium.

1. *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.
2. *Characterization of Re–Ni films after the initial stages of electrodeposition* / O. Berkh, L. Burstein, A. Gladkikh et al. // *J. Electrochem. Soc.* – 2016. – **163**, № 7. – P. 295–299.
3. *Shirong W.* The electrodeposition and property study of nickel–rhenium alloy // A Thesis. – China: Harbin Institute of Technology, 2005.
4. *Żabiński P., Franczak A., and Kowalik R.* Electrocatalytically active Ni–Re binary alloys electrodeposited with superimposed magnetic field // *Archives of Metal. and Mat.* – 2012. – **57**, № 2. – P. 495–501.
5. *Берсірова О., Бук С., Кублановський В.* Електроосадження сплавів Ni–Re з сульфаматного та цитратного електролітів // *Укр. хім. журн.* – 2017. – **83**, № 6. – С. 110–116.
6. *Iron binary and ternary coatings with molybdenum and tungsten* / G. Yar-Mukhamedova, M. Ved, N. Sakhnenko, A. Karakurkchi // *Appl. Surf. Sci.* – 2016. – **383**. – P. 346–352.
7. *Берсірова О. Л., Билык С. В., Кублановський В. С.* Електрохімічний синтез наноструктурних електрокаталітичних покриттів Fe–W // *Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2017. – **53**, № 5. – С. 136–142.
(*Bersirova O., Bilyk S., and Kublanovskii V.* Electrochemical synthesis of Fe–W nanostructural electrocatalytic coatings / *Materials Science.* – 2018. – **53**, № 3. – P. 732–738.)
8. *Tribocorrosion testing of self-passivating molybdenum and tungsten alloys containing cobalt and iron* / H. Cesiulis, J. Sinkevičiute, O. Bersirova, P. Ponthiaux // *BALTTRIB 2009 – 5th Int. Conf., Dedicated to Lithuanian Millennium, 85th Anniversary of Lithuanian University of Agriculture, and 60th Anniversary of Department of Mechanical Engineering, Proc. (19–21 November 2009).* – Kaunas (Lithuania), 2009. – P. 253–258.
9. *Bersirova O., Kublanovsky V., and Cesiulis H.* Electrochemical formation of functional silver coatings: Nanostructural peculiarities // *ECS Transact.* – 2013. – **50**. – P. 155–163.
10. *Bersirova O. and Kublanovskii V.* Crystalline roughness as a morphological characteristic of the surface of electroplated silver coatings // *Russian J. Appl. Chem.* – 2009. – **82**, № 11. – P. 1944.
11. *Берсірова О. Л., Кублановський В. С.* Корозійні властивості електроосаджених тонких покриттів полікристалічного срібла // *Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2012. – **48**, № 2. – С. 71–76.
(*Bersirova O. and Kublanovsky V.* Correlation of corrosion properties of electrodeposited polycrystalline silver thin coatings and surfaces uniform at the nanoscale // *Materials Science.* – 2012. – **48**, № 2. – P. 197–202.)
12. *Bersirova O., Krolkowski A., and Kublanovsky V.* Deposition conditions and corrosion characteristics of galvanic silver coatings for microelectronics // *Ochrona Korozja.* – 2002. – № 11A. – P. 149–152.
13. *Electrodeposition and corrosion properties of nanocrystalline Fe–W alloys* / V. Kublanovsky, O. Bersirova, A. Dikusar et al. // *Physicochemical Mech. of Mat.* – 2008. – Spec. Issue № 7. – P. 308–314.
14. *Cobalt-molybdenum-phosphorus alloys: Electroplating and corrosion properties* / V. Kublanovsky, O. Bersirova, Yu. Yarpontseva, H. Cesiulis, and E. Podlaha–Murphy // *Protection of Met. and Phys. Chem. of Surf.* – 2009. – **45**, № 5. – P. 588–594.
15. *The influence of electrolyte composition on the corrosion properties of Co–Mo electrolytic alloys* / V. Gromova, Ju. Yarpontseva, O. Bersirova, and V. Kublanovsky // *Металлофізика и новейшие технологии.* – 2006. – **28**. – P. 83–90.
16. *Corrosion and anodic behavior of electrodeposited Ni–Mo alloys* / O. Bersirova, H. Cesiulis, M. Donten, A. Krolkowski, Z. Stoek, and G. Baltrunas // *Physicochemical Mech. of Mat.* – 2004. – Spec. Issue № 4. – P. 620–625.

Одержано 12.06.2018