

Корисна модель належить до способу нанесення електрохімічних нанокристалічних покриттів сплавом кобальт-вольфрам-реній на метали та сплави для одержання покриттів, які виявляють підвищену корозійну стійкість й високу електрокаталітичну активність у реакції виділення водню та призначені для застосування у галузях машинобудівної та хімічної промисловості.

Відомий спосіб електролітичного нанесення покриття сплавами кобальту з вольфрамом [1], моль/дм³ (у перерахунку на г/дм³):

CoSO₄·0.2 (CoSO₄·7H₂O-56)

Na₂WO₄·0.2 (Na₂WO₄·2H₂O-66)

C₆H₈O₇·0.04 (C₆H₈O₇-8)

Na₃C₆H₅O₇ - 0.25 (Na₃C₆H₅O₇·5.5 H₂O -111)

H₃BO₃ - 0.65 (H₃BO₃-40)

pH-6.7

t, °C - 60

i, A/дм²-1.

Проведення процесу осадження в представлених умовах оптимізує електролітичне нанесення сплаву кобальт-вольфрам (Co-W) для створення нанокристалічних покриттів, які містять 10-15 ат. % вольфраму, з розміром кристалітів не більше ніж 15 нм, мають високі механічні (твердість), антикорозійні, а також каталітичні властивості в реакції виділення водню: щільність струму обміну водню на досліджуваних покриттях сплавами Co-W складає не менш ніж 0.03 mA/cm² [2]. Каталітичні властивості подібних покриттів у реакції виділення водню можна покращити шляхом додавання ренію, який за струмом обміну водню є наближеним до платини.

Найбільш близьким аналогом електролізу до запропонованої корисної моделі є спосіб одержання сплавів кобальт-реній (Co-Re) з електроліту [3], що містить ммоль/дм³ (у перерахунку на г/дм³):

Co(NH₂SO₃)₂ 34-124(8.5-31.1);

NH₄ReO₄ до 93 (до 23.5);

C₆H₈O₇ 34-343 (6.5-65.9);

pH5±0.1.

t, °C - 70

i₅A/дм²-5.

За вказаних умов одержують якісні покриття сплавом Co-Re, які можуть бути перспективними у застосуванні як каталізатори електролітичного виділення водню. Недоліком способу є використання електролітів, які дозволяють одержувати покриття з вмістом ренію здебільшого у межах ~40-50 ат. %, з малим діапазоном варіювання хімічним складом. Крім того, достатньо високий вихід за струмом сплаву спостерігається лише за умови високої концентрації перенату амонію у розчині електроліту - вищої за 35 ммоль/дм³. Вихід за струмом найбільш електрокаталітично активних покриттів із вмістом ренію 10-30 ат. % у цьому електроліті низький <20 %.

При розробці ефективного електрокаталізатора необхідним є поєднання високої електроакаталітичної активності та корозійної стійкості у лужному розчині. Так каталітично активні покриття бінарним сплавом кобальт-реній, для осадження яких застосовують електроліт [3], як відомо, не відрізняються високим корозійним опором, й навпаки, корозійно стійкі та з високою твердістю покриття сплавами кобальт-вольфрам [1] не володіють достатньо високими показниками каталітичної активності в реакції виділення водню. Поєднання в одному сплаві електрокаталітичної активності ренію та корозійної стійкості вольфраму є шляхом до отримання перспективного для використання матеріалу.

В основу корисної моделі поставлена задача розробити спосіб одержання щільних, світлих, блискучих, нанокристалічних покриттів сплавом кобальт-вольфрам-реній (Co-W-Re) з високим виходом за струмом та можливістю більш широкого варіювання вмісту сплавотвірних компонентів для надання покриттям різних цільових функціональних властивостей. Це сприятиме розвитку екологічно безпечних технологій електрохімічного осадження покриттів тернарними сплавами кобальту з тугоплавкими металами, які мають покращені функціональні властивості (каталітичні, антикорозійні, твердість).

Поставлена задача вирішується тим, що спосіб нанесення покриттів сплавом кобальт-вольфрам-реній, що проводять постійним струмом щільністю 0.5-4.0 A/дм² при pH 8.5-9.5 та температурі 50-55°C у комплексному цитратно-пірофосфатному електроліті, що містить кобальту сульфат, натрію цитрат, калію перенат, натрію сульфат, калію пірофосфат, згідно з корисною моделлю, до електроліту додають натрію вольфрамат та електроліт з можливістю нанесення покриттів сплавом кобальт-вольфрам-реній, який містить компоненти у таких концентраціях, г/дм²:

CoSO₄·7H₂O - 25-35

Na₂WO₄·2H₂O - 60-65

KReO₄ - 3-15

Na₃C₆H₅O₇·5.5 H₂O - 85-90

Na₂SO₄ 10 H₂O - 90-100

K₄P₂O₇ - 65-70,

при цьому рН електроліту - 8.5-9.5

Для приготування електроліту рекомендовано використовувати водні розчини компонентів, які змішують у наступній послідовності: у розчин натрію цитрату при перемішуванні додають натрію сульфат, потім кобальту(II) сульфат, калію пірофосфат, розчин нагрівають до температури 40-50 °С і додають натрію вольфрамат, калію перенат. Отриманий розчин доводять дистильованою водою до розрахункового об'єму. Після цього, розчин витримують протягом доби для встановлення іонних рівноваг та утворення комплексів.

Запропонований спосіб електрохімічного осадження покриттів сплавом кобальт-вольфрам-реній виконують таким чином: підготовлений електроліт з рН 8.5-9.5 підігрівають до температури 50-55 °С при перемішуванні, а потім у ванну завантажують деталі (мідь, нержавіюча сталь), які попередньо знежирені та протравлені за стандартними методиками, катодна густина постійного струму 0.5-3 А/дм², аноди нерозчинні. Час електролізу варіюється відповідно до заданої товщини покриття (1-2 години). За таких умов хімічний склад покриттів, які осаджуються у вигляді щільних плівок, можна змінювати у досить широкому діапазоні завдяки тому, що додавання пірофосфату калію до загальновідомих цитратних електролітів призводить до збільшення концентрації кобальту у сплаві (до 78 ат. %). Це відбувається за рахунок змінення складу електрохімічних комплексів в електроліті і дозволяє одержувати покриття з різним співвідношенням кобальту і ренію - від 1.4:1.0 до 3.6:1.0. При цьому, вміст вольфраму можна варіювати в межах від 3 до 11 ат.%. З урахуванням того, що реній переважно відновлюється на катоді, незважаючи на малу концентрацію його іонів у розчині, застосування змішаного цитратно-пірофосфатного електроліту та варіювання співвідношення лігандів дає можливість точного підбору складу покриття в широкому діапазоні і дозволяє виконувати конкретне технічне завдання. Можливість одержати різне співвідношення тугоплавкого, каталітично активного ренію, корозійностійкого феромагнітного кобальту та компонента з високою твердістю - вольфраму - дає широкий спектр можливих застосувань покриттів сплавом кобальт-вольфрам-реній: для зміцнення поверхні виробів, для збільшення електрокаталітичної активності електродів, або для надання поверхні корозійної стійкості, гіпотетично, також, для варіювання магнітних властивостей. Присутність вольфраму у складі покриттів сплавом Co-W-Re дозволяє збільшити твердість та корозійну стійкість покриттів, а реній додає каталітичної активності у реакції електролітичного виділення водню. Властивості покриттів:

твердість за Віккерсом (HV)

504-644 кг/мм²

корозійна стійкість (опір)

0.8-1.5 кОм·см²

швидкість корозії

(3.2-4.1)·10⁻⁵ мм/рік

струм обміну водню

не менш ніж 0.40 мА/см²

вихід за струмом

80-93 %

Приклад 1.

Приклад застосування електроліту для осадження каталітично активного сплаву кобальт-вольфрам-реній (струм обміну водню складає ~0.40 мА/см², перенапряга виділення водню при густині струму 10 мА/см² - ~150 мВ в 1 М розчині КОН).

Електроосадження покриттів ведуть на мідну підкладку із застосуванням електроліту наступного складу, г/дм³:

CoSO ₄ ·7H ₂ O	30
Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	65
KReO ₄	3
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·5.5H ₂ O	88
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	95-100
K ₄ P ₂ O ₇	65-67
рН електроліту	8.5-9.5

Процес ведуть зі щільністю струму 2.0-3.0 А/дм² та за температури 50-55 °С протягом 1 години, при перемішуванні електроліту. Покриття щільне, блискуче, дрібнокристалічне, добре зчеплені з підкладкою. Вміст ренію в одержаних гальванічних покриттях: 27.0-27.6 ат.%, вольфраму 6.3-7.1 ат.%. Вихід за струмом сплаву складає 78%.

Приклад 2.

Приклад застосування електроліту для осадження сплаву кобальт-вольфрам-реній, найбільш стійкого в лужних корозійних умовах (ІМ КОН).

Електроосадження покриттів ведуть на мідну підкладку із застосуванням електроліту наступного складу, г/дм³:

CoSO ₄ ·7H ₂ O	30
Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	65
KReO ₄	9

Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·5.5H ₂ O	88
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	95-100
K ₄ P ₂ O ₇	65-67
pH електроліту	8.5-9.5

Процес ведуть за густиною струму 0.5-1.0 А/дм² і температурою 50-55 °С на протязі 1-2 годин, при перемішуванні електроліту. Покриття щільне, напівблискуче, дрібнокристалічне, добре зчеплені з підкладкою. Вміст ренію в одержаних гальванічних покриттях: 16.3-22.5 ат. %, вольфраму 5.9-8.9 ат. %. Найвищою корозійною стійкістю володіють покриття, які містять сумарно 25-28 ат. % ренію і вольфраму (~2-3 кОма·см² в 1 М розчині КОН). Вихід за струмом сплаву складає 85 %.

Приклад 3.

Приклад застосування електроліту для осадження найбільш сплаву кобальт-вольфрам-реній з максимальною твердістю.

Електроосадження покриттів ведуть на мідну підкладку із застосуванням електроліту наступного складу, г/дм³:

CoSO ₄ ·7H ₂ O	30
Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	65
KReO ₄	15
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·5.5H ₂ O	88
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	95-100
K ₄ P ₂ O ₇	65-67
pH електроліту	8.5-9.5

Процес ведуть за густиною струму 1,0 А/дм² і температурою 50-55 °С на протязі 1 години, при перемішуванні електроліту. Покриття щільні, напівблискучі, дрібнокристалічні, добре зчеплені з підкладкою. Вміст ренію в одержаних гальванічних покриттях: ~27 ат. %, вольфраму ~9 ат. %. Твердість покриттів складає 644±5 кг/мм² (за Вікерсом). Вихід за струмом сплаву складає 93 %.

Відомості про склад запропонованого електроліту, режими електролізу та отримані результати наведено у таблиці.

Таблиця

Склад електроліту, характеристики покриттів	Аналог		Найближчий аналог		Корисна модель	
Склад електроліту, моль/дм³ (г/дм³):	г/дм³		г/дм³		г/дм³	
	CoSO₄	56	Co(NH₂SO₃)₂	8.5-31.1	CoSO₄·7H₂O	28-36
	Na₂WO₄	66	Na Вольфрамат		Na₂WO₄·2H₂O	63-66
	Na₃C₆H₅O₇·C₆H₈O₇	111 8	C₆H₈O₇	6.5-65.9	Na₃C₆H₅O₇·5.5 H₂O	86-90
	-	-	NH₄ReO₄	0-23.5	KReO₄	3-15
	-	-	-	-	K₄P₂O₇	65-67
	H₃BO₃	40	-	-	-	-
	-	-			Na₂SO₄·10H₂O	90-100
	NaOH	дорН	NaOH	до рН	NaOH	ДорН
	H₂SO₄	дорН	H₂SO₄	до рН	H₂SO₄	дорН
рН	6.7		5.0		8.5-9.5	
Температура розчину, °С	60		70		50-55	
Вміст компонентів у сплаві	ат . %					
кобальт	85-90		57-100		58-78	
реній	-		0-43		13-39	
вольфрам	10-15		-		3-11	
Вихід за струмом, %			20-90		80-93	
Характеристики покриття			Покриття однорідні, але містять сітку мікротріщин.		Покриття однорідні, щільні, напівблискучі, дрібнокристалічні.	

Запропонований спосіб електрохімічного осадження покриттів сплавом кобальт-вольфрам-реній, містить екологічно безпечний електроліт, так як має сульфати та цитрати, дозволяє знизити витрати енергії, оскільки процес відбувається при невисоких температурах, з можливістю одержувати з

високим виходом за струмом щільні, напівблискучі, без внутрішніх напружень покриття Co-W-Re з вмістом ренію до 39 ат. %, вольфраму до 11 ат. %, мікротвердістю до 644 кг/мм² та корозійним опором у лужному середовищі до 3 кОм·см².

Джерела інформації:

1. N. Tsyntsaru, H. Cesiulis, E. Pellicer, J.-P. Celis, J. Sort Structural, magnetic, and mechanical properties of electrodeposited cobalt-tungsten alloys: Intrinsic and extrinsic interdependencies et al. // *Electrochimica Acta*. 2013. 104: 94-103

2. Ведь М.В., Сахненко М.Д. Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей: Монографія / М.В. Ведь, М.Д. Сахненко. - Харків: НТУ „ХПІ“, 2010. - 272 с

3. Naor A., Eliaz N., and Gileadi E. Electrodeposition of Alloys of Rhenium with Iron-Group Metals from Aqueous Solutions. // *J. Electrochem. Soc.* 2010.157: D422-D427.