

Корисна модель стосується способу нанесення електрохімічних покриттів сплавом кобальт-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 ренієм [1], г/дм³:

CoSO₄·7H₂O - 143-238, переважно 214

NH₄ReO₄ - 2-40, переважно 20

H₃BO₃ - 10-45, переважно 25

Na₂SO₄ - 10-120, переважно 15 г

pH 1.8-2.5

t, °C - 50, не вище 90

i, A/дм² - 0.5-15.0, бажано 2.0.

За представлених умов автори осаджували покриття сплавом Re-Co, з високим виходом за струмом (<98 %), з питомою витратою електроенергії в діапазоні 1.6-2.5 кВт·год./кг сплаву. Швидкість електролізу сплавів знаходиться в діапазоні від 0.1 до 15 г/А·дм². Отримані катодні осади сплаву містять 10-80 ваг. % ренію (3-56 ат. %) та мають вигляд гомогенного осаду реній-кобальтового сплаву у вигляді твердого розчину або гомогенного порошку сплаву зі стабільним складом. Автори не уточнюють умов одержання саме суцільних металевих покриттів (не порошку), що є недоліком наведеного способу отримання сплаву.

Відомий аналог за параметрами електролізу до заявленого, вибраний як найближчий аналог, є спосіб одержання сплавів кобальт-реній (Co-Re) з електроліту [2], 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);

pH 5±0.1. t, °C - 70

i, A/дм² - 5.

За вказаних умов одержують якісні покриття сплавом Co-Re, які можуть бути перспективними у застосуванні як каталітично активних електродів для 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. Недоліком монолігандного цитратного електроліту є також відносно низький корозійний опір осаджених сплавів Co-Re, який у лужному корозійному середовищі (1 М КОН)) при концентрації ренію ~50 ат. % дорівнює ~0.3 кОм·см² [3].

В основу корисної моделі поставлена задача розробити спосіб одержання щільних, світлих, блискучих, нанокристалічних покриттів сплавом кобальт-реній (Co-Re), що мають підвищену корозійну стійкість й високу електрокаталітичну активність у реакції виділення водню у лужному середовищі.

Поставлена задача вирішується тим, що спосіб нанесення покриттів сплавом кобальт-реній проводять постійним струмом щільністю 0,5-2,0 A/дм² при pH 8,5-9,5 та температурі 50-55 °C у комплексному цитратно-пірофосфатному електроліті, що включає кобальту сульфат, натрію цитрат, калію перенат, натрію сульфат, калію пірофосфат, при такому співвідношенні компонентів, г/дм³:

CoSQ₄·7H₂O 25-35

Na₃C₆H₅O₇·5,5H₂O 85-90

Na₂SO₄·10H₂O 90-100

K₄P₂O₇ 65-70

KReO₄ 3.

Для приготування електроліту рекомендовано використовувати водні розчини компонентів, які змішують у наступній послідовності: у розчин натрію цитрату додають розчин натрію сульфату, потім, при перемішуванні, розчин кобальту(II) сульфату, розчин калію пірофосфату нагрівають до температури 50-60 °C та додають до попередньої суміші, останнім додають розчин калію перенату. Отриманий розчин доводять дистильованою водою до розрахункового об'єму. Після цього розчин витримують протягом доби для встановлення іонних рівноваг та утворення комплексів.

За означеним способом електрохімічне осадження покриттів сплавом кобальт-реній реалізують таким чином: підготовлений електроліт з pH 8,5-9,5 підігрівають до температури 50-55 °C при перемішуванні, а потім у ванну завантажують деталі (мідь, нержавіюча сталь), які попередньо знежирені та протравлені за стандартними методиками, катодна щільність постійного струму 0,5-2,0 A/дм², аноди нерозчинні. Час електролізу варіюється відповідно до заданої товщини покриття (1-2

години).

Властивості покриттів:

Твердість за Віккерсом (HV)

Корозійна стійкість (опір)

Швидкість корозії

Струм обміну

Перенапряга виділення водню при щільності струму 10 мА/см²

Вихід за струмом

Приклад 1

Приклад застосування електроліту для осадження каталітично активного сплаву кобальт-реній (струм обміну водню складає ~1,6 мА/см², перенапряга виділення водню при щільності струму 10 мА/см² - ~128 мВ в 1 М розчині КОН).

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

кобальту (II) сульфат	30
калію перенат	3
натрію цитрат	88
натрію сульфат	95-100
калію пірофосфат	65-67
при цьому рН електроліту	8,5-9,5.

Процес ведуть зі щільністю струму 2,0 А/дм² та за температури 50 °С протягом 1 години, при перемішуванні електроліту. Покриття щільне, блискуче, дрібнокристалічне, добре зчеплене з підкладкою. Вміст ренію в одержаних гальванічних покриттях: 13,5 ат. %. Вихід за струмом сплаву складає 42 %.

Приклад 2.

Приклад застосування електроліту для осадження сплаву кобальт-реній, найбільш стійкого до корозії у лужному середовищі.

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

кобальту (II) сульфат	30
калію перенат	3
натрію цитрат	88
натрію сульфат	95-100
калію пірофосфат	65-67
при цьому рН електроліту	8,5-9,5.

Процес ведуть за щільності струму 0,5-1,0 А/дм² та температурою 50-55 °С протягом 1-2 годин, при перемішуванні електроліту. Покриття щільне, напівблискуче, дрібнокристалічне, добре зчеплені з підкладкою. Вміст ренію в одержаних гальванічних покриттях: 22 ат. %. Вихід за струмом сплаву складає 73 %. Корозійна стійкість покриття у розчині 1 моль/л КОН складає 3 кОм·см².

Таблиця

Відомості про склад запропонованого електроліту, режими електролізу та отримані результати

Склад електроліту, характеристики покриттів	Аналог		Найближчий аналог		Корисна модель	
Склад електроліту:	г/дм ³		г/дм ³		г/дм ³	
	CoSO ₄ ·7H ₂ O	214	Co(NH ₂ SO ₃) ₂	8,5-31,1	CoSO ₄ ·7H ₂ O	28-36
	-	-	C ₆ H ₈ O ₇	6,5-65,9	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·5,5H ₂ O	86-90
	NH ₄ ReO ₄	20	NH ₄ ReO ₄	0-23,5	KReO ₄	3-15
	-	-	-	-	K ₄ P ₂ O ₇	65-67
	H ₃ BO ₃	25	-	-	-	-
	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	15	-	-	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	95-100
	NaOH	до рН	NaOH	до рН	NaOH	до рН
	H ₂ SO ₄	до рН	H ₂ SO ₄	до рН	H ₂ SO ₄	до рН
рН	1,8-2,5		5,0		8,5-9,5	
Температура розчину, °С	60		70		50-55	
Вміст компонентів	ат. %					

у сплаві			
кобальт	44-97	57-100	58-78
реній	3-56	0-43	14-23
Вихід за струмом, %	98	20-90	42-73
Характеристики покриття	порошок	Покриття однорідні, але містять сітку мікротріщин	Покриття однорідні, щільні, напівблискучі, дрібнокристалічні

Запропонований спосіб електрохімічного осадження покриттів сплавом кобальт-реній включає екологічно безпечний електроліт, так як містить сульфати та цитрати, дозволяє знизити витрати енергії, оскільки процес відбувається при невисоких температурах, дає можливість одержувати з високим виходом за струмом щільні, напівблискучі, без внутрішніх напружень покриття сплавом Co-Re з вмістом ренію 13,5-23 ат. %, струмом обміну водню 1,6 мА/см² та корозійним опором у лужному середовищі до 3,1 кОм·см².

ДЖЕРЕЛА ІНФОРМАЦІЇ:

1. Патент PL230575B1 (ПНР) 28.08.2015 Sposób otrzymywania stopów ren-kobalt.
2. 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. DOI:10.1149/1.3430084.
3. Yuliya Yapontseva, Valeriy Kublanovsky, Tetyana Maltseva, Yuri Troshchenkov, Oleksii Vyshnevskiy. Electrodeposition, composition and properties of cobalt–rhenium alloys coatings // Materials Advances. 2023. DOI:10.1039/d3ma00309d.