

руктур / *Поспелов О. П., Камарчук Г. В., Фісун В. В., Александров Ю. Л., Пилипенко О. І.*; заявитель и патентообладатель НТУ «ХПИ» и ФТИНТ НАНУ. – опубл. 10.10.2008. Бюл. № 19. **11.** Рішення про видачу патенту на корисну модель по заявці № и 2008 14007. Спосіб одержання провідних наноструктур / *Поспелов О. П., Пилипенко О. І., Александров Ю. Л., Камарчук Г. В.* – від 06.04.2009. **12.** *Михайлов О. В.* Желатин – иммобилизованные металлокомплексы / *Михайлов О. В.* – М. : Научный мир, 2004. – 236 с. **13.** *Гриликес С. Я.* Электрохимическое и химическое полирование: теория и практика. Влияние на свойства металлов / *Гриликес С. Я.* – [2-е изд., перераб. и доп.]. – Л. : Машиностроение, Ленингр. отд-ние, 1987. – 236 с. **14.** *Вокрис J.O'M.* Modern electrochemistry / *J.O'M. Вокрис, А.К.N. Reddy, M. Gamboa-Aldeco.* – New York/Boston/Dordrecht/London/Moscow : Kluwer Academic Publishers, 2002. – 887 p.

*Поступила в редколлегию 08.06.09*

УДК 621.357

**В.О. САВЧЕНКО, М.В. ВЕДЬ**, докт. техн. наук,  
**Н.Д. САХНЕНКО**, докт. техн. наук, НТУ “ХП”  
**С.А. КОРНИЙ**, канд. хим. наук, ФМИ НАНУ, г. Львов

## **НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ Fe – Co ИЗ ЦИТРАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА**

Наведено результати досліджень щодо електрохімічного одержання сплаву залізо-кобальт з цитратного розчину. Обґрунтовано використання кожного з компонентів електроліту. Показана залежність вихода за струмом від густини струму. Проаналізована морфологія поверхні біметалевих катодних осадів у присутності іонів  $Zn^{2+}$ . Наведено властивості та сфери застосування таких покриттів.

In this paper we presented the research results of iron-cobalt alloy electrochemical production from citrate electrolyte. Justified usage of each electrolyte component; showed current yield dependenc from current density; analyzed the bimetallic cathode deposits surface morphology in the presence of  $Zn^{2+}$  ions; showed the field of such coatings' usage

Одной из актуальных задач современной технологии электрохимических производств является создание высокоэкономичных электролизеров для получения водорода. Такие электролизеры широко распространены, например, а металлургической и пищевой промышленности, а также на электростанциях. Подавляющее количество водорода получают в настоящее время из природного газа путем реакции конверсии или реформинга [1], причем

стоимость водорода, получаемого из природного газа в 3 – 4 раза меньше стоимости электролитического водорода. Вместе с тем из-за возрастающей нехватки топливных ресурсов и постепенного значительного повышения цены природного газа химический способ получения не может рассматриваться как перспективный в будущем. Для снижения напряжения электролизера, а соответственно и материальных затрат на получение электролитического водорода нами предложено использование каталитически активного электрода с покрытием сплавом Fe – Co [2]. Напряжение на электролизере и его зависимость от плотности тока существенно уменьшаются для таких электродов в сравнении с традиционными электродными материалами. Доказана целесообразность использования сплава железо – кобальт как электродного материала для воднощелочного электролиза.

Катализаторы, содержащие ультрадисперсные порошки металлов группы железа, могут быть использованы для обезвреживания выхлопных газов и использоваться для нейтрализации  $\text{NO}_x$  и CO. На Fe – Co катализаторах достигается 99 %-ая конверсия  $\text{NO}_x$  при температуре 673 К с монооксидом углерода в качестве восстановителя. Введение 2,5 об. % кислорода в смесь  $\text{NO}_x$  и CO снижает конверсию  $\text{NO}_x$  до 90%. Для восстановления оксидов азота как монооксидом углерода, так и пропаном, более устойчивым к ингибирующему действию паров воды оказался Fe – Co катализатор, в сравнении с Fe – Mn, вероятно, вследствие более слабой адсорбции воды на его поверхности [3].

Для восстановления и упрочнения деталей, как твердое и износостойкое покрытие используют сплав Fe – Co [4]. Покрытие, получаемые из соединений железа с кобальтом и частицами керамики, возможно использовать на поверхностях скольжения пары цилиндр – поршень в двигателях внутреннего сгорания и в компрессорах для повышения эффективности работы устройств, а также снижения расхода смазочных материалов.

Сплавы с содержанием железа 10 – 20 % рекомендованы для наращивания толстых слоев металла в гальванопластике [5]. Кобальт, как и железо, является ферромагнитным переходным металлом и занимает особое место среди элементов для легирования железных сплавов тем, что расширяет и замыкает  $\gamma$ -область железа и образует с железом непрерывные растворы. Материалы системы Fe – Co являются одними из важнейших, и применяются во многих областях электротехники и металлургии. Концентрационный диапазон их различен: от небольшого легирования кобальтом железа, до бинарной

системы, в которой концентрация кобальта в железе соответствует 50 – 90 %.

Получение сплавов электрохимическим способом позволяет осаждать покрытия с заданной толщины контролируемым составом.

Сплав Fe – Co осаждали из цитратного раствора, который был приготовлен из реактивов марки «х.ч.». Измерение кислотности рабочего электролита проводили на рН-метре марки рН – 150 М. Как электроды использовали пластины меди, кобальта и железа (Ст.3). Перед нанесением слоя сплава поверхность электродов подвергались предварительной обработке по стандартной методике: шлифование, обезжиривание, активация в растворах, соответствующих обрабатываемым металлам. Покрытия наносили при использовании источника постоянного тока Б5 – 44. Рабочие электроды взвешивали на аналитических весах АДВ-200М до и после осаждения сплава Fe – Co. Химический анализ сплавов проводили рентгенофлуоресцентным методом при использовании спектрометра СПРУТ 5.

Интенсификации процесса осаждения покрытий железом и его сплавами достигается при повышении температуры электролита, однако горячие растворы требуют большого расхода энергии, необходимы специальные устройства для вентиляции и частая корректировка электролита вследствие испарения. Холодные электролиты лишены указанных недостатков, более устойчивы против окисления кислородом воздуха и позволяют получать покрытия с хорошими физико-механическими свойствами. В работе [6] установлено, что при рН = 3,5 весь ток на катоде распределялся между процессами выделения кобальта и железа, а в более кислых растворах значительная доля тока расходуется на выделение водорода и восстановление Fe (III) до Fe (II). Для осаждения сплава Fe – Co предложено использовать цитратный электролит, так как лимонная кислота снижает скорость реакции  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$  при комнатной температуре и рН 3,5 – 4,5. Поскольку известно, что при рН ~ 4 аскорбиновая кислота повышает устойчивость электролита, для предотвращения окисления Fe (II) ее вводили в раствор. Для поддержания постоянной кислотности в качестве буфера использовали борную кислоту.

При осаждении сплава Fe – Co из цитратного электролита с соотношением компонентов Fe:Co:Сi<sup>3-</sup> = 1 – 2 : 1 : 3 на зависимости выхода по току (ВТ, %) от плотности тока ( $j$ , А/дм<sup>2</sup>) наблюдается максимум при  $j = 5$  А/дм<sup>2</sup> (рис. 1).

Полученные при таком режиме покрытия отличаются высоким качеством, блеском, хорошо сцеплены с основой. Установлено, что состав сплава

зависит от плотности тока, причем с увеличением  $j$  от 5 до 9 А/дм<sup>2</sup> количество железа в покрытии снижается в интервале 80...65 % мас.

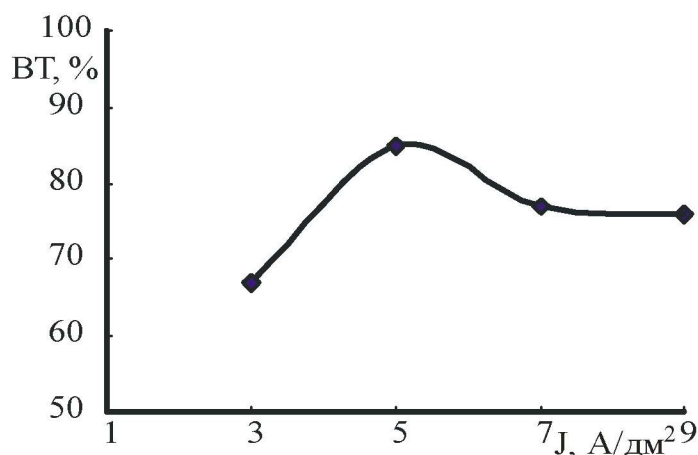


Рис. 1. Зависимость выхода по току (ВТ, %) сплава Fe – Co от плотности тока ( $j$ , А/дм<sup>2</sup>) при соотношении компонентов электролита Fe : Co : Cit<sup>3-</sup> = 2 : 1 : 3

Поскольку побочная реакция выделения водорода снижает выход по току сплава, для торможения этого процесса вводили в электролит катионы металла с высоким перенапряжением водорода ( $Zn^{2+}$ ). Установлено, что при концентрации  $ZnSO_4$  до 0,02 М значения выхода по току увеличивались на 10%, однако включение в покрытие цинка приводило к образованию темных крупнокристаллических трещеноватых осадков (рис. 2 а) в сравнении с покрытиями, полученными из цитратного электролита без добавки катионов  $Zn^{2+}$  (рис. 2 б).

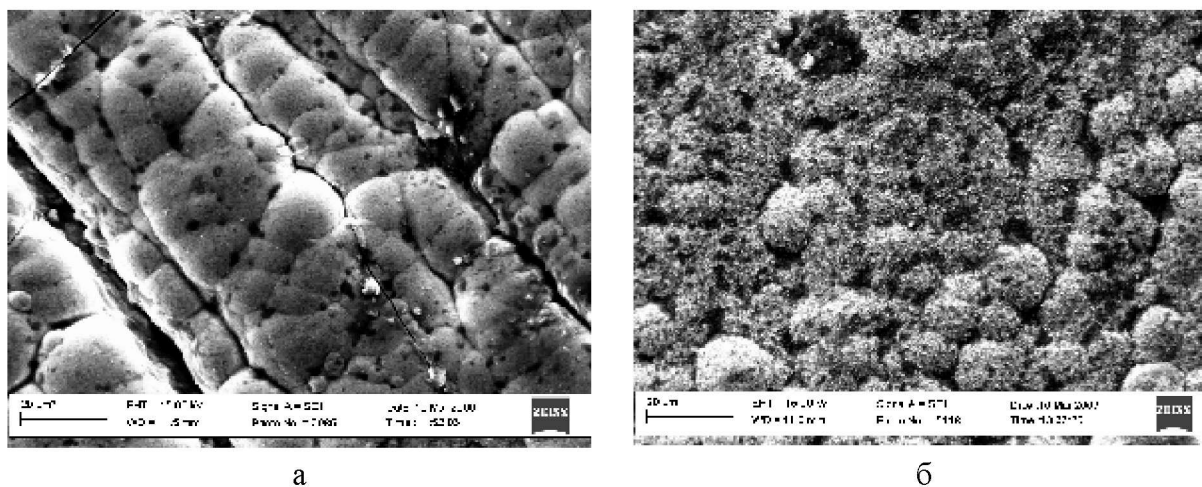


Рис. 2. Микроструктура поверхности осадков сплава Fe – Co из цитратного электролита: а – с добавкой 0,02 М  $ZnSO_4$ ; б – без добавления ионов  $Zn^{2+}$ .

Структура осадка определяет химические и физико-механические свойства, а следовательно, и качество электроосажденного металла или сплава. Защитные свойства металлопокрытий тем выше, чем мельче кристаллы и плотнее упаковка в кристаллической решетке.

Таким образом, показано влияние состава электролита и режимов электролиза на содержание компонентов и морфологию гальванического сплава Fe – Co.

Список литературы: 1. *Зайченко В.М.* Комплексная переработка природного газа с получением водорода для энергетики и углеродных материалов широкого промышленного применения / *В.М. Зайченко, В.В. Штильрайн, В.Я. Штеренберг* // Теплоэнергетика. – 2006. – № 3. – С. 51 – 58. 2. *Савченко В.О.* Електроодні матеріали на основі сплаву залізо – кобальт для воднолужного електролізу / *В.О. Савченко, М.В. Ведь, Б.І. Байрачний* // Вісник національного технічного університету «ХП». – 2007. – № 32. – С. 151 – 154. 3. Проблемы электрокатализа / [*Багоцкий В.С., Богдановская В.А., Васильев Ю.Б. и др.*]; под ред. *В.С. Багоцкого*. – М.: Наука. 1980. – 272 с. 4. Пат. 2230836 Российская федерация, МПК С25D 3/56. Способ электролитического осаждения сплава железо-кобальт / *Серебровский В.И.*; заявитель и патентообладатель Курская гос. сельхоз. академия им. проф. *И.И. Иванова*. – № 2002130285/02; заявл. 12.11.2002; опубл. 20.06.2004. 5. Садаков Г.А. Гальванопластика / *Садаков Г.А.* – М.: Машиностроение, 1987. – 288 с. 6. *Ротинян А.Л.* Катодная поляризация при совместном разряде ионов железа, кобальта и водорода / *А.Л. Ротинян, Е.Н. Молоткова* // Журнал физической химии. – 1961. – № 1. – С. 158 – 163.

*Поступила в редколлегию 23.04.09*