

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 – иммобилизированные 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, М. 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 NO_x и CO. На Fe – Co катализаторах достигается 99 %-ая конверсия NO_x при температуре 673 К с монооксидом углерода в качестве восстановителя. Введение 2,5 об. % кислорода в смесь NO_x и CO снижает конверсию 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 γ -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 $Fe:Co:Cit^{3-} = 1 - 2 : 1 : 3$ на зависимости выхода по току (ВТ, %) от плотности тока (j , А/дм²) наблюдается максимум при $j = 5$ А/дм² (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/дм² количество железа в покрытии снижается в интервале 80...65 % мас.

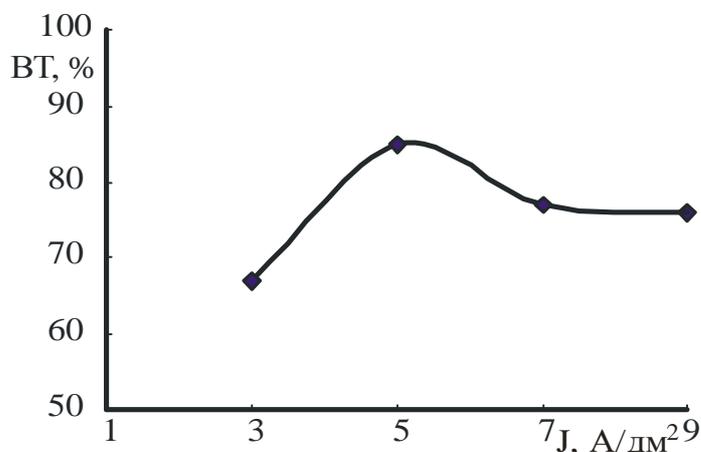


Рис. 1. Зависимость выхода по току (ВТ, %) сплава Fe – Co от плотности тока (j , А/дм²) при соотношении компонентов электролита Fe : Co : Cit³⁻ = 2 : 1 : 3

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 трещиноватых осадков (рис. 2 а) в сравнении с покрытиями, полученными из цитратного электролита без добавки катионов Zn^{2+} (рис. 2 б).

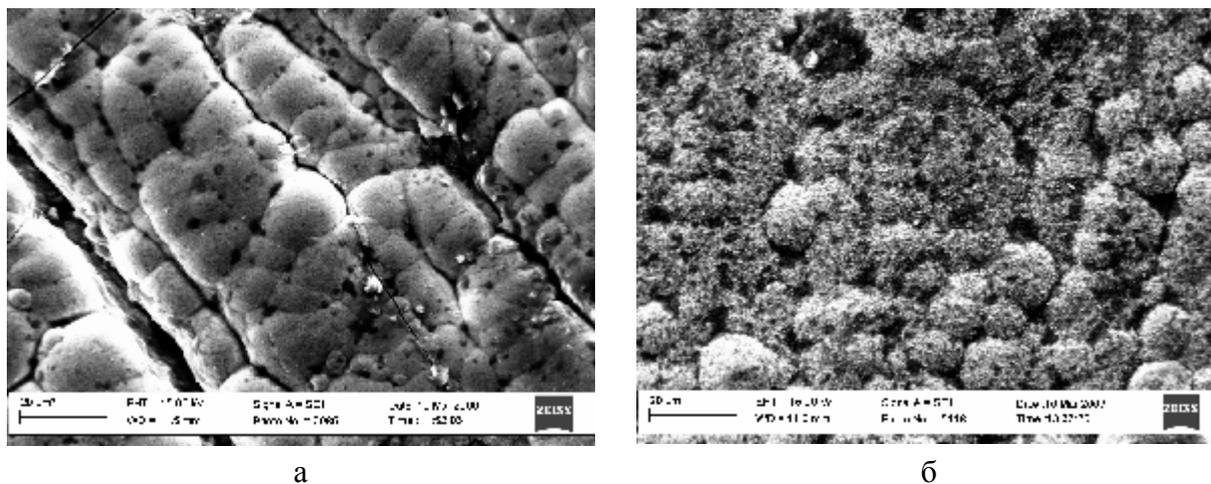


Рис. 2. Микроструктура поверхности осадков сплава Fe – Co из цитратного электролита: а – с добавкой 0,02 М $ZnSO_4$; б – без добавления ионов Zn^{2+} .

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. Шпильрайн, 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 C25D 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