

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"**

**САВЧЕНКО ВАЛЕРІЯ ОЛЕГІВНА**



УДК 621.35

**ТЕХНОЛОГІЯ ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ  
ПОКРИТТІВ СПЛАВАМИ Fe – Co**

05.17.03 – технічна електрохімія

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Харків – 2011

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі технічної електрохімії Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут" Міністерства освіти і науки України.

**Науковий керівник:** доктор технічних наук, професор  
**Ведь Марина Віталіївна,**  
Національний технічний університет  
"Харківський політехнічний інститут",  
професор кафедри загальної та неорганічної хімії

**Офіційні опоненти:** доктор хімічних наук, професор  
**Ларін Василь Іванович,**  
Науково-дослідний інститут хімії  
Харківського національного університету  
імені В.Н. Каразіна, м. Харків,  
директор

кандидат технічних наук,  
старший науковий співробітник  
**Скнар Юрій Євгенович,**  
Український державний хіміко-технологічний  
університет, м. Дніпропетровськ,  
старший науковий співробітник

Захист відбудеться "24" березня 2011 р. о 12<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 в Національному технічному університеті "Харківський політехнічний інститут" за адресою: 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21, технічний корпус (аудиторія 22).

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут".

Автореферат розіслано "19" лютого 2011 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради



Шабанова Г.М.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Розвиток сучасних технологій в енергетиці, комунальному господарстві, на транспорті, конструювання компактного обладнання та приладів неможливі без використання новітніх матеріалів з широким спектром функціональних властивостей.

Один із шляхів їх створення полягає у формуванні на поверхні традиційних конструкційних матеріалів тонких шарів функціональних покриттів, що відрізняються корозійною стійкістю, твердістю, зносостійкістю, магнітними властивостями тощо. Процеси синтезу екологічно чистого палива (водню), знешкодження викидів автотранспорту та відпрацьованих технологічних газів потребують застосування матеріалів, яким притаманна каталітична активність в гетерогенних окисно-відновних реакціях і невисока вартість. До кола таких матеріалів, в першу чергу, слід віднести сплави перехідних металів, зокрема родини феруму, найбільш перспективним серед яких вважають сплав залізо-кобальт. Електрохімічний спосіб одержання таких сплавів, розвинутий у роботах вітчизняних і закордонних фахівців, дозволяє гнучко керувати складом, а, відповідно, і властивостями матеріалу.

Ключовою проблемою залишається стабілізація електроліту, термін експлуатації якого обмежений, а електродні процеси ускладнюються внаслідок окиснення катіонів  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$ . Для формування покриттів залізом та його сплавами здебільшого використовують електроліти з рН 2–3, що робить їх агресивними до підкладок та обладнання.

Таким чином, розробка електроліту для осадження покриттів сплавом Fe-Co з підвищеним ресурсом, а також шляхів керування вмістом сплавотвірних компонентів при формуванні покриттів є актуальною науково-практичною задачею, яка визначає напрямок дисертаційної роботи.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконувалась за планами науково-дослідних робіт кафедри технічної електрохімії НТУ "ХПІ" відповідно до плану фундаментальних НДР МОН України: "Дослідження закономірностей синтезу та деградації електрохімічних систем природоохоронної та ресурсозаощаджувальної спрямованості" (ДР № 0104U003016), "Дослідження закономірностей електрохімічного синтезу функціональних покриттів з прогнозованими властивостями" (ДР № 0107U000596), "Розробка теоретичних підстав електросинтезу наноструктурованих покриттів нового покоління для екологічно безпечних енерго- та ресурсозберігаючих технологій" (ДР № 0110U001244), в яких здобувач була виконавцем окремих етапів.

**Мета і задачі дослідження.** Мета дослідження – удосконалення технології електроосадження функціональних покриттів сплавами залізо–кобальт (Fe–Co) широкого діапазону складів.

Для досягнення зазначеної мети розв'язані наступні задачі:

- встановити кінетичні закономірності і механізм електрохімічного осадження покриттів сплавами залізо–кобальт, визначити чинники керування складом сплаву;
- розробити стабільний електроліт нанесення покриттів сплавом, визначити вплив складу електроліту на вміст сплавотвірних елементів у покриттях;
- встановити технологічні режими електроосадження сплавів з широким діапазоном вмісту компонентів, дослідити вплив параметрів електролізу на склад і морфологію покриттів, визначити граничні режими для використання розчинних анодів;
- систематизувати кількісні характеристики сплавів (корозійну стійкість, внутрішні напруги, каталітичну активність, магнітні характеристики) і виявити зв'язок між складом та функціональними властивостями покриттів;
- провести дослідно-промислові випробування ресурсу електроліту та функціональних властивостей покриттів сплавами.

*Об'єкт дослідження* – іонні рівноваги та електродні процеси, що перебігають при формуванні покриттів сплавом залізо–кобальт.

*Предмет дослідження* – кінетичні закономірності та технологічні параметри електроосадження сплавів.

*Методи дослідження.* При виконанні дисертаційної роботи було використано комплекс сучасних фізичних та фізико-хімічних методів. Кінетичні параметри парціальних реакцій визначали методом лінійної та циклічної вольтамперометрії. Концентрацію іонів  $\text{Fe}^{3+}$  в електроліті визначали фотоколориметрично. Хімічний склад, морфологію синтезованих покриттів досліджували за даними рентгенофлуоресцентного та рентгеноструктурного фазового аналізів і оптичної мікроскопії. Корозійну стійкість сплавів визначали методами імпедансної спектроскопії і поляризаційного опору. Внутрішні напруги в покриттях вимірювали методом гнучкого катоду. Активність електролітичних сплавів тестували в процесах окиснення вуглеводнів на лабораторному стенді та електролітичного виділення водню в модельному електролізері. Магнітні характеристики встановлювали з використанням вібраційного магнітометра.

**Наукова новизна отриманих результатів.** В дисертаційній роботі вперше встановлено наступне:

- за комплексом характеристичних кінетичних критеріїв встановлено механізм утворення сплавів Fe–Co, відповідно до якого кобальт осаджується в сплав через уповільнену стадію перенесення заряду з попередньою дисоціацією цитратного комплексу, а залізо – з гальмуванням стадії перенесення заряду з наступною дисоціацією моноцитратного комплексу;
- підвищення ресурсу електроліту до 10 разів досягається введенням стабілі-

- заторів: цитрату натрію до 0,2 моль/дм<sup>3</sup>, який зв'язує Fe<sup>3+</sup> у міцні комплекси, що не перешкоджають формуванню якісних покриттів, та аскорбінової кислоти до 0,01 моль/дм<sup>3</sup>, яка гальмує окиснення Fe<sup>2+</sup> до Fe<sup>3+</sup> на 90 %;
- керування складом електролітичних сплавів Fe–Co в інтервалі вмісту заліза 5–80 % мас. здійснюють варіюванням співвідношення концентрацій комплексоутворювачів та ліганда при рН 5,0–6,0, густини струму в інтервалі 3–7 А/дм<sup>2</sup>, зокрема для одержання якісних покриттів з вмістом заліза 40–60 % мас. оптимальним є співвідношення Fe:Co:Cit=1:1:1 (патент України 32606; патент України 49037);
  - корозійна стійкість покриттів сплавом Fe–Co зростає зі збільшенням вмісту кобальту за рахунок його підвищеної здатності до пасивації, а покриття з ω(Co)=20–50 % мас. відносяться до стійких в нейтральних хлоридвмісних середовищах і до підвищено стійких – у слабо лужних;
  - зі збільшенням вмісту заліза у покриттях зростає коерцитивна сила, завдяки чому покриттям сплавом Fe<sub>60</sub>Co<sub>40</sub> при товщині 0,1 мкм притаманні максимальна намагніченість насичення (0,2 Тл) і коерцитивна сила (18 кА/м);
  - використання електродів з покриттям Fe<sub>80</sub>Co<sub>20</sub> дозволяє на 15 % знизити енерговитрати електролізу у слабо лужних розчинах за рахунок зменшення перенапруги виділення кисню й водню; на контактах з покриттям Fe<sub>30</sub>Co<sub>70</sub> температура окиснення вуглеводнів знижується завдяки високій спорідненості сплавотвірних металів до кисню і утворенню нестехіометричних оксидів.

Знайшли подальший розвиток уявлення про механізм співосадження сплаву Fe–Co, за яким можливо отримувати покриття різного складу з широким спектром функціональних властивостей. Робота відзначена золотою медаллю та грамотою VI міжнародного салону винаходів та нових технологій "Новий час" у 2010 році (м. Севастополь).

**Практичне значення отриманих результатів.** Запропоновано склад цитратного електроліту з підвищеним ресурсом і режими осадження, які забезпечують формування покриттів сплавами Fe–Co з вмістом заліза від 5 до 80 % мас. Розроблено технологію, яка дозволяє одержувати покриття з підвищеною корозійною стійкістю, високими магнітними властивостями та каталітичною активністю в гетерогенних окисно-відновних реакціях залежно від складу сплаву, керування яким здійснюють за рахунок варіювання концентрацій компонентів електроліту, густини і форми струму поляризації та температури.

Ефективність запропонованої технології електроосадження корозійностійких покриттів сплавами Fe–Co доведена позитивними результатами лабораторно-промислових випробувань у ТОВ "Кермет-У" (м. Харків). Стабільність ци-

тратного електроліту для формування покриттів сплавами Fe–Co також підтверджено випробуваннями у ЧП "Промпостачзбут" (м. Харків).

В НТУ "ХП" результати досліджень впроваджені в навчальному процесі при викладанні дисциплін "Хімічний опір матеріалів та захист від корозії", "Сучасні технології в електрохімічних виробництвах та хімічних джерелах струму" при підготовці фахівців за напрямом 7.051301.

**Особистий внесок здобувача.** Положення і результати, що виносяться на захист дисертаційної роботи, отримані здобувачем особисто. Серед них: обґрунтування планів і програм експериментів, виконання досліджень, обробка та узагальнення отриманих результатів, безпосередня участь у впровадженні результатів. Постановка задач досліджень, аналіз і обговорення отриманих результатів виконувалися здобувачем сумісно з науковим керівником.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення та результати роботи доповідались та обговорювались на: II і III Всеукраїнських науково-практичних конференціях студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, 2008, 2010 рр.); XVI Міжнародній науково-практичній конференції "Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я" (2008 р., м. Харків); IV Міжнародній конференції з хімії та хімічної освіти "Свиридовские чтения – 2008" (м. Мінськ, 2008 р.); IX Всеукраїнській конференції студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії" (м. Київ, 2008 р.); VI Всеукраїнській конференції молодих вчених, студентів та аспірантів з актуальних питань хімії (м. Харків, 2008 р.); XVIII Міжнародній конференції з хімічних реакторів CHEMREACTOR – 18 (о. Мальта, 2008); IV Українській науково-технічній конференції з технології неорганічних речовин "Сучасні проблеми технології неорганічних речовин" (м. Дніпродзержинськ, 2008 р.); V Українському з'їзді з електрохімії (м. Чернівці, 2008 р.); Міжнародній науково-технічній конференції "Ресурсо- и энергосберегающие технологи и обрудование, экологически безопасные технологи" (м. Мінськ, 2008 р.); I–III Всеукраїнських науково-технічних конференціях з міжнародною участю "Молодіжний електрохімічний форум" (м. Харків, 2008–2010 рр.); I та II Всеукраїнських конференціях студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання", (м. Харків, 2009, 2010 рр.); Міжнародній конференції "Современные проблемы физической химии и электрохимии растворов" (м. Харків, 2009 р.); Міжнародній конференції "Сотрудничество для решения проблемы отходов" (м. Харків, 2009 р.); Міжнародній конференції з хімії "Основные тенденции развития химии в начале XXI века" (м. Санкт-Петербург, 2009 р.); IV Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених "Хімія та сучасна технологія" (м. Дніпропетровськ, 2009 р.); XII науковій конференції "Львівські хімічні читання–2009" (м. Львів, 2009 р.); школі-семінарі молодих учених "Рост кристаллов" (м. Харків, 2009 р.); III і IV Всеукраїнських наукових конференціях студентів, аспірантів і молодих учених "Хімічні проблеми сьогодення" (м. Донецьк, 2009, 2010 рр.); IX, X Міжнародних конференціях-виставках "Проблеми корозії та

протикорозійного захисту матеріалів" (м. Львів, 2008, 2010 pp.); Міжнародному Фрумкінському симпозиумі "Electrochemical Technologies and Materials for 21<sup>st</sup> century" (м. Москва, 2010 р).

**Публікації.** Основний зміст дисертації відображено у 35 наукових публікаціях, з них 10 статей в наукових фахових виданнях ВАК України, 2 патенти України.

**Структура й обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, додатків, списку літератури. Загальний обсяг дисертації становить 183 сторінки; 46 рисунків по тексту; 1 рисунок на 1 окремій сторінці; 28 таблиць по тексту; 1 таблиця на 1 сторінці; 5 додатків на 13 сторінках; 162 найменування використаних літературних джерел на 19 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність і доцільність дисертаційної роботи, сформульовано мету наукового дослідження, показано зв'язок проведених досліджень з державними науковими програмами, визначено об'єкт, предмет і методи дослідження, виділені наукова новизна та практична значущість отриманих результатів, представлені відомості про особистий внесок здобувача, а також апробацію результатів роботи.

**Перший розділ** присвячено критичному аналізу науково-технічної інформації щодо перспектив використання електрохімічного способу формування сплавів; основних закономірностей співосадження металів підгрупи заліза та їх властивостей залежно від складу сплаву; електролітів формування покриттів кобальтом, залізом та сплавами Fe–Co. Проаналізовано сучасний стан питання щодо проблем створення матеріалів на основі сплавів сімейства заліза з при їх використанні як магнітних матеріалів, активного шару електродів для отримання водню та каталітичних систем в гетерогенних окисно-відновних реакціях. На підставі проведеного аналізу літературних даних виявлено невирішені питання і сформульовано мету, задачі досліджень та напрямки їх вирішення.

У **другому розділі** детально описано використані матеріали та електроліти; методику проведення експериментів, алгоритми обробки отриманих даних із зазначенням застосованої технічної апаратури. Як матеріал основи для осадження сплаву Fe–Co використовували сталь Ст. 3, мідь, сплав Nd–Fe–В. Для приготування електролітів використовували реактиви марки "х.ч." та "ч.д.а.":  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ , аскорбінову і боратну кислоти. Полярizzaційні вимірювання виконували на потенціостатах ПИ-50-1 та ІРС–Pro М. Дослідження кінетики катодних реакцій проводили із залученням методів лінійної (ЛВА) та циклічної (ЦВАМ) вольтамперометрії з варіюванням швидкості сканування потенціалу в межах  $s = 0,002\text{--}0,1$  В/с. Визначення коро-

зійної стійкості покриттів проводили методом поляризаційного опору та імпульсною спектроскопією на фоні 1 моль/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при додаванні NaCl і NaOH (рН 10). Вміст Fe<sup>3+</sup> в електроліті визначали фотоколориметричним методом. Внутрішні напруги в покриттях визначали методом гнучкого катоду. Активність електролітичних сплавів тестували в реакціях окиснення бензолу на лабораторному стенді та електролітичного виділення водню в модельному електролізері. Склад газів на виході з реактору аналізували хроматографом ОКСИ 5М-5. Магнітні характеристики встановлювали з використанням вібраційного магнітометру. Склад покриттів визначали рентгенофлуоресцентним аналізом за допомогою портативного ("СПРУТ") та енерго-дисперсійного (INCA Energy 350) спектрометрів. Морфологію покриттів досліджували скануючим електронним мікроскопом ZEISS EVO 40XVP (у співробітництві з науковцями ФМІ ім. Г.В. Карпенка НАН України).

У **третьому розділі** наведено результати дослідження іонних рівноваг і кінетики катодних реакцій при роздільному та сумісному відновленні кобальту і заліза (II) з розведених сульфатних та цитратних електролітів.

Визначено ступінь протонування цитрат-іонів залежно від рН розчину та проаналізовано іонні рівноваги, що приводять до утворення в електроліті (рН 5,5–6,0) в результаті конкурентної боротьби за ліганд комплексів складу [MCit]<sup>-</sup>, де М – Fe, Co.

Аналіз поляризаційних залежностей в сульфатному електроліті вказує, що залізо виділяється в сплав з незначною деполяризацією, а кобальт з надполяризацією. При збільшенні концентрації іонів Fe<sup>2+</sup>, порівняно з Co<sup>2+</sup>, зростає внесок хімічної реакції, пов'язаний з тим, що іони Fe<sup>2+</sup> більш гідролізовані та схильні до окиснення. У присутності цитрату осадження кобальту в сплав відбувається з надполяризацією, а заліза – без деполяризації. Аналіз парціальних залежностей, отриманих у цитратному електроліті при співвідношенні Fe<sup>2+</sup>:Co<sup>2+</sup>:Cit<sup>3-</sup>=1:1:1 (рис.1), свідчить, що швидкість осадження заліза у сплав вища за кобальт, а, відповідно, при однаковій концентрації у розчині сплав збагачується залізом. Це пояснюється більшою міцністю цитратних комплексів кобальту, для яких K<sub>н</sub>([CoCit]<sup>-</sup>)=10<sup>-5</sup>, а K<sub>н</sub>([FeCit]<sup>-</sup>)=10<sup>-4,4</sup>, а також різницею у механізмі відновлення сплавотвірних металів.

На підставі аналізу характеристичних кінетичних критеріїв: критерію Семерано X<sub>s</sub> і X<sub>c</sub>, залежностей густини струму піку j<sub>p</sub> від швидкості розгортання потенціалу s та концентрації електродноактивних речовин c (j<sub>p</sub>-lgs, j<sub>p</sub>/√s - s, j<sub>p</sub>-c тощо), визначені лімітуючі стадії, добуток коефіцієнту переносу на число електронів (αz<1), кількість лігандів (X<sub>L</sub>=1), порядок реакції по катіонам (p<sub>Fe<sup>2+</sup></sub>=0,7) і цитрату (p<sub>Cit<sup>3-</sup></sub>=-1), з використанням яких встановлено механізм співосадження металів. За цим механізмом відновлення кобальту відбувається зі сповільненою стадією розряду і попередньою хімічною реакцією дисоціації комплексу, а залі-



за – включає сповільнену стадію розряду з наступною хімічною реакцією дисоціації комплексу. Характеристичні критерії свідчать, що із збільшенням концентрації катіонів зростає роль адсорбції в кінетиці електродного процесу.

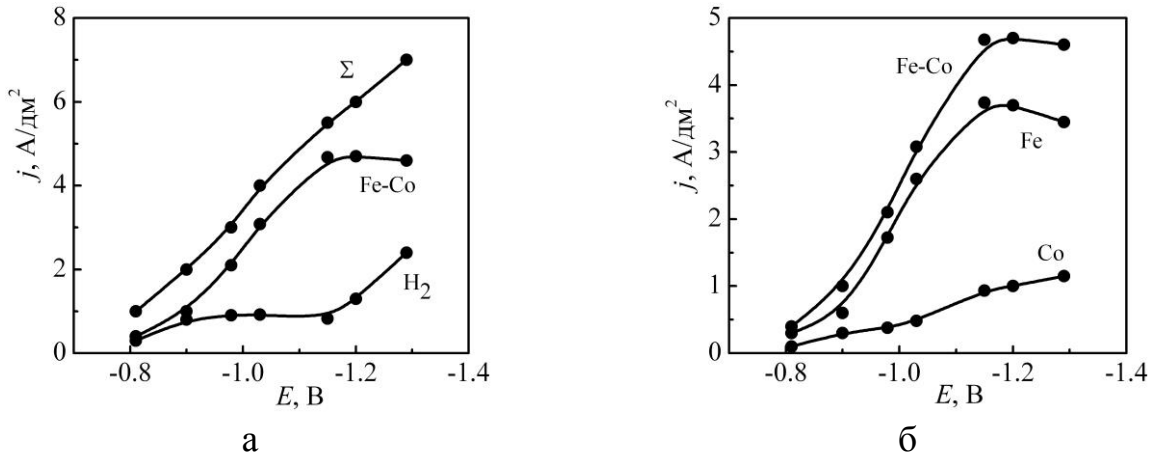


Рис.1 – Сумарна ( $\Sigma$ ) і парціальні потенціостатичні залежності відновлення Fe–Co, Fe, Co, H<sub>2</sub> з цитратного електроліту при співвідношенні компонентів Fe<sup>2+</sup>:Co<sup>2+</sup>:Cit<sup>3-</sup>=1:1:1

Механізм, наданий схемою (рис. 2), відбиває сукупність електродних реакцій при електроосажденні сплаву Fe–Co з цитратного електроліту, а також

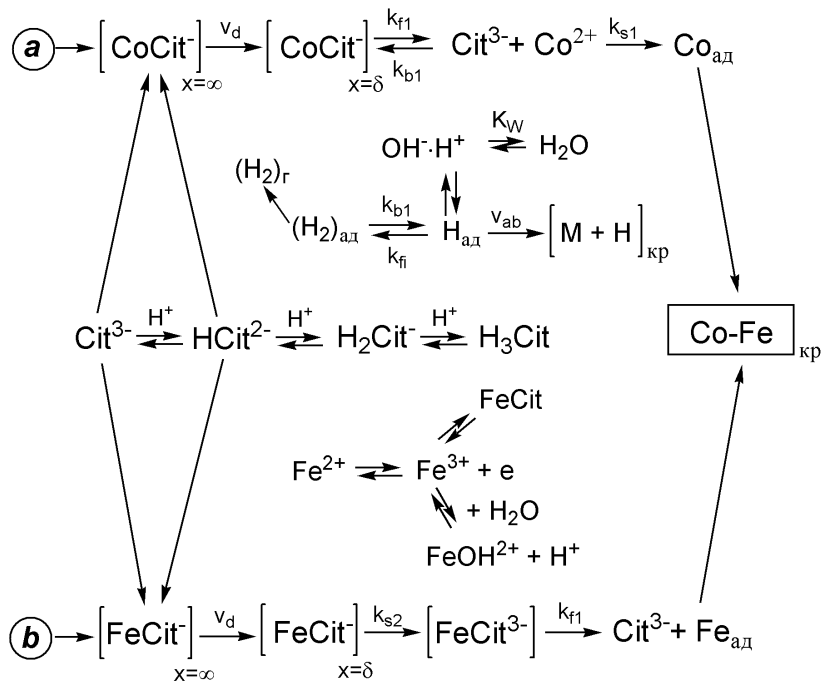


Рис.2 – Схема процесу електролітичного осадження покриття сплавом Fe–Co

іонні рівноваги за участю цитрату і катіонів, побічні реакції виділення водню, або зв'язаного з ним наводнювання металів, а також окиснення Fe<sup>3+</sup> з наступним гідролізом та/або утворенням цитратних комплексів. З цього витікає один із шляхів стабілізації електроліту, а саме: іони Fe<sup>3+</sup>, які ускладнюють електродний процес, зв'язують в міцні цитратні комплекси, константа нестійкої яких на

шість порядків нижча за комплекси двозарядних катіонів. Виходячи з кінетичних закономірностей і механізму сплавоутворення визначено співвідношення концентрацій сполук металів і цитрату, інтервал робочих потенціалів, що відповідають утворенню сплаву, і межі робочих густин струму.

**Четвертий розділ** присвячено розробці стабільного цитратного електроліту та технологічних режимів електрохімічного осадження сплаву Fe–Co варіюваного складу.

Встановлено, що введення цитрату до 0,2 моль/дм<sup>3</sup> при концентрації  $c(\text{Fe}^{2+})=0,2$  моль/дм<sup>3</sup> і рН 5,5–6,0 вміст  $\text{Fe}^{3+}$  в розчині знижується порівняно з сульфатним кислим електролітом на 30 %, а, термін експлуатації електроліту відповідно зростає. Доведено, що аскорбінова кислота в поєднанні із цитратом натрію знижує швидкість окиснення розчину, а цитратний електроліт для осадження покриттів сплавом Fe–Co має високу стабільність і якість покриттів та забезпечує ресурс 120 А·год/дм<sup>3</sup> порівняно з 20–40 А·год/дм<sup>3</sup> для сульфатного і сульфатного електролітів.

Оптимізація складу електроліту ґрунтується на результатах дослідження впливу концентрації  $\text{Fe}^{2+}$  (рис.3) та цитрату (рис.4) на вміст заліза в сплаві. При збільшенні  $c(\text{Fe}^{2+})$  в розчині вміст заліза в сплаві змінюється нелінійно, що визначається наведеним вище механізмом. Якщо концентрація  $\text{Fe}^{2+}$  перевищує 0,2 моль/дм<sup>3</sup>, її подальше змінення практично не впливає на вміст заліза в сплаві. Отже, зважаючи на цей факт і схильність  $\text{Fe}^{2+}$  до окиснення, недоцільно збільшувати концентрацію заліза в електроліті. Встановлено, що залежність  $\omega(\text{Fe})-c(\text{Fe}^{2+})$  можна надати рівнянням, що зв'язує вміст заліза в сплаві з його

концентрацією в розчині: 
$$\omega(\text{Fe}) = \frac{c(\text{Fe}^{2+})}{c(\text{Fe}^{2+}) + 0,1}$$
 і дозволяє управляти складом

сплаву шляхом варіювання концентрації  $\text{Fe}^{2+}$  в електроліті. Високий рівень кореляції експериментальної і розрахункової залежностей свідчать про адекватність моделі.

Підвищення концентрації цитрату викликає зниження виходу за струмом до 50–60 % та збільшення вмісту заліза в сплаві порівняно з кобальтом, що цілком витікає з механізму сплавоутворення, але не є доцільним. Виходячи з встановлених закономірностей найбільш прийнятним вбачається співвідношення компонентів  $\text{Fe}^{2+}:\text{Co}^{2+}:\text{Cit}^{3-}=1:1:1$ , а для осадження сплаву широкого концентраційного діапазону ( $\omega(\text{Fe})=30-80$  % мас.) рекомендовано використовувати електроліт складу, моль/дм<sup>3</sup>:  $\text{FeSO}_4$  0,1–0,5;  $\text{CoSO}_4$  0,1–0,5;  $\text{Na}_3\text{Cit}$  0,2–1,0;  $\text{H}_3\text{BO}_3$  2,0;  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  0,01.

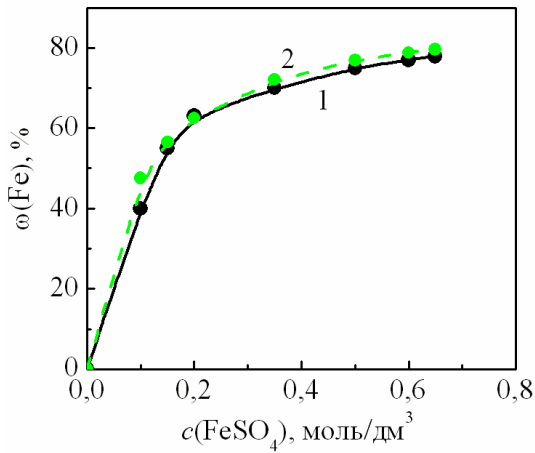


Рис.3 – Вплив концентрації  $\text{FeSO}_4$  на вміст заліза  $\omega(\text{Fe})$  у сплаві Fe–Co з електроліту складу, моль/дм<sup>3</sup>:  $\text{CoSO}_4$  – 0,2;  $\text{Na}_3\text{Cit}$  – 0,2.  
1 – експеримент; 2 – розрахунок.

pH 5,5;  $t=25$  °C;  $j=5$  А/дм<sup>2</sup>

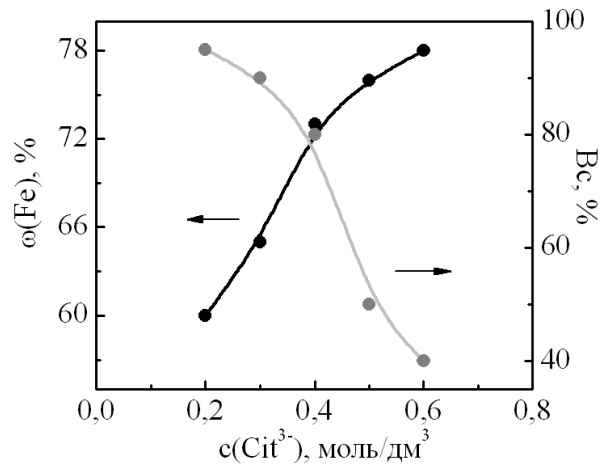
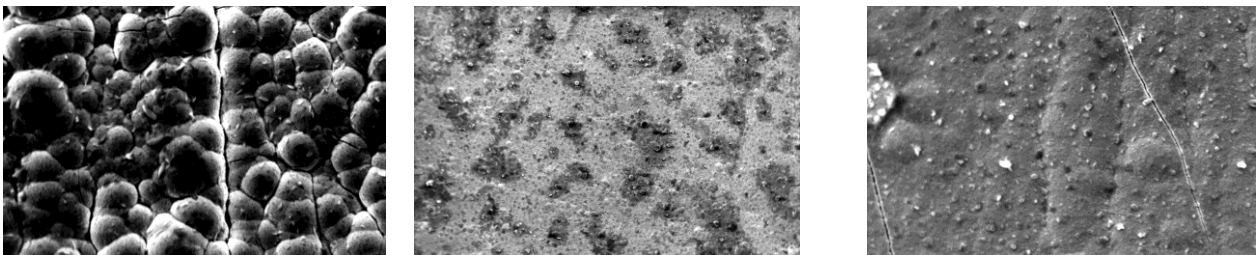


Рис.4 – Вплив концентрацій цитрату на вміст заліза  $\omega(\text{Fe})$  та вихід за струмом  $V_c$  сплаву Fe–Co з електроліту складу, моль/дм<sup>3</sup>:  $\text{FeSO}_4$  – 0,2;  $\text{CoSO}_4$  – 0,2.

Керування складом сплаву забезпечується також варіюванням режимів електролізу, тому досліджено вплив густини катодного струму ( $j_k$ ), температури ( $t$ ), параметрів поляризації, перемішування на склад і вихід за струмом електролітичних сплавів, морфологію поверхні і якість покриттів при осадженні з цитратного електроліту. В інтервалі густин струму  $j_k=5-7$  А/дм<sup>2</sup> вихід за струмом сплаву Fe–Co досягає 85–95 %, а із збільшенням густини струму зростає вміст заліза. Цей факт пов'язано з тим, що з підвищенням густини струму потенціал робочого електроду зсувається в негативний бік і обумовлює інтенсифікацію електроосадження більш активного компонента та виділення водню. Водночас змінюється і морфологія поверхні, а саме із збільшенням густини струму зменшується розмір зерна, проте при підвищеній густині струму спостерігається розтріскування покриттів (рис.5), тому для формування якісних покриттів рекомендується густина струму  $j_k=3-7$  А/дм<sup>2</sup>.



*a*

*б*

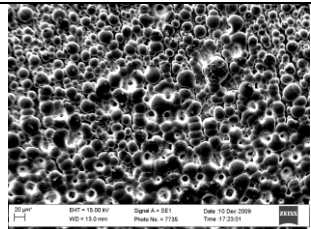
*в*

Рис.5 – Морфологія поверхні покриттів сплавом Fe–Co з цитратного електроліту складу, моль/дм<sup>3</sup>:  $\text{FeSO}_4$  0,2;  $\text{CoSO}_4$  0,2;  $\text{H}_3\text{BO}_3$  0,2;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$  0,2;  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  0,01; pH 5,5;  $t=25$ °C. при  $j$ , А/дм<sup>2</sup>: *a* – 2; *б* – 5; *в* – 8. Збільшення  $\times 1000$ .

За рівних інших умов вміст заліза в сплаві зростає з підвищенням температури, але при температурах, вищих за 45 °С, практично не залежить від густини струму. Більш суттєво температура впливає на  $\omega(\text{Fe})$  при нижчій густині струму, що підтверджує достовірність запропонованого механізму. Виходячи з отриманих температурних залежностей  $\omega(\text{Fe})$  і виходу за струмом можна констатувати, що електроліз доцільно проводити в діапазоні температур 20–40 °С, особливо враховуючи той факт, що збільшення температури прискорює окиснення електроліту. Таким чином, керувати складом сплаву рекомендується шляхом варіювання параметрів електролізу у межах:  $j_k=3-7 \text{ А/дм}^2$ ;  $t=25-40 \text{ }^\circ\text{С}$ . Запропонований електроліт і режими забезпечують одержання якісних покриттів зі швидкістю осадження до 0,9 мкм/хв при виході за струмом  $V_c=85-95 \text{ \%}$ .

Найбільш доцільним і ефективним шляхом підвищення вмісту кобальту в сплаві виявляється не змінення співвідношення концентрацій сплавотвірних металів, а використання імпульсного електролізу. Дослідження показали, що покриття сплавом Fe–Co мікроглобулярної структури з  $\omega(\text{Co})=50 \text{ \% мас.}$  можна отримати лише при підвищеній густині струму, чого стаціонарним електролізом досягти не вдається (табл.1). Порівняно з осадженням сплаву Fe–Co у стаціонарному режимі, коли кількість заліза в покритті перевищує кількість кобальту при однаковій концентрації в електроліті, імпульсний електроліз дозволяє одержувати сплав, в якому співвідношення компонентів відповідає їх співвідношенню в розчині. Це пов'язано з механізмом відновлення  $\text{Co}^{2+}$  в сплав у цитратному електроліті: під час паузи перебігає дисоціація цитратного комплексу кобальту і розряд іонів  $\text{Co}^{2+}$  в імпульсі протікає без додаткових ускладнень, обумовлених наявністю уповільненої попередньої хімічної реакції.

Таблиця 1 – Електроосадження сплаву Fe–Co в імпульсному режимі

Склад електроліту, моль/дм <sup>3</sup>	Режим осадження	Склад сплаву	Морфологія поверхні x 1000
FeSO <sub>4</sub> 0,2 CoSO <sub>4</sub> 0,2 H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 0,2 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> Na <sub>3</sub> 0,2 C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> 0,01	$j_i=15 \text{ А/дм}^2$ $t_i/t_n=10/10 \text{ мс } t=25^\circ\text{C}$	Fe50Co50	

Закономірності анодної поведінки індивідуальних металів і сплаву Fe–Co, визначені в роботі дозволили встановити діапазони робочих густин струму і потенціалів для використання складених розчинних анодів. Так, гранична густина струму для заліза становить 4,5 А/дм<sup>2</sup>, а для сплаву Fe–Co – 6,5 А/дм<sup>2</sup>, кобальт за даних умов в цитратному електроліті розчиняється без ускладнень. У діапазоні робочих густин струму анодні потенціали встановлюються в діапазоні 0,12–0,2 В, що відповідає області активного розчинення всіх досліджуваних ма-

теріалів. При підвищеній температурі ( $t=50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) електроліз проводять при більш високих  $j_a$  без досягнення граничної анодної густини струму для заліза й сплаву Fe–Co. Співвідношення площ кобальту і заліза в складеному аноді обирається виходячи з граничної густини струму і складу осаджуваного сплаву.

У **п'ятому розділі** наведено результати дослідження і систематизацію функціональних властивостей синтезованих покриттів залежно від їх складу і морфології поверхні. Однією з важливих експлуатаційних характеристик, що обумовлює фізико-механічні властивості покриттів, є внутрішні напруження. Встановлено, що для осаджених з цитратного електроліту сплавів Fe–Co значення внутрішніх напружень знаходяться у межах 50–90 МПа, із сульфаматного – 40–75 МПа при вмісті кобальту до 60 % мас. При збільшенні  $\omega(\text{Co})$  в сплаві спостерігається зростання внутрішніх напружень, пов'язане з тим, що переважає фаза гексагональної структури, на відміну від покриттів з доміантою Fe, які мають кубічну ґратку. Залежність значень внутрішніх напружень від густини струму має екстремальний характер з мінімумом на рівні 53 МПа, що відповідає  $j=5\text{ А/дм}^2$ , і пояснюється збільшенням вмісту кобальту та наводнюванням при збільшенні густини струму.

Методом поляризаційного опору та імпедансної спектроскопії визначено захисні властивості покриттів, нанесених на сталь і магнітні матеріали Nd–Fe–В. Доведено, що зі збільшенням вмісту кобальту швидкість корозії знижується у всіх досліджуваних середовищах, що пояснюється як підвищеною схильністю кобальту до пасивації, так і формуванням мікроглобулярної структури поверхні покриттів. Встановлено, що за глибинним показником швидкості корозії покриття сплавом Fe–Co відносяться до групи стійких ( $k_h=0,25\text{ мм/рік}$ ) у нейтральних хлоридвмісних середовищах, а у лужних – до підвищено стійких ( $k_h=0,014\text{ мм/рік}$ ).

Покриття сплавами дозволяють не тільки зберігти магнітне поле постійних магнітів Nd–Fe–В, а й забезпечити формування матеріалів з магнітними властивостями. Дослідження магнітних характеристик показало, що коерцитивна сила покриттів зростає до значення  $H_c=18\text{ кА/м}$  зі збільшенням вмісту заліза в осаді і зниженням товщини покриття до 0,1 мкм, що пояснюється зменшенням розміру кристалітів та зміною орієнтації кристалів. Досліджувані покриття мають високі значення намагніченості насичення 0,2 Тл, що відповідають характеристикам металургійних сплавів.

Показано, що можливою областю застосування покриттів сплавом залізо–кобальт є електроліз у нейтральних і слабо лужних середовищах завдяки зниженню напруги електролізера до 20 % за рахунок зниження перенапруги виділення водню й кисню і зміні характеру виділення парамагнітного газу.

Для контактів з покриттям Co–Fe з  $\omega(\text{Co})=50\text{--}70\text{ \% мас.}$  спостерігається зниження температури реакції окиснювання бензолу до  $T_3=300\text{ }^{\circ}\text{C}$  у порівнянні

із традиційними контактами Pd на шамоті ( $T_3=450$  °C), а також покриттями сплавом Co–Ni ( $T_3=490$  °C). Каталітичну дію сплавів заліза з кобальтом можна пояснити їхньою здатністю утворювати оксиди змінної валентності й сполуки з вакансіями по оксигену, що й створює умови для прискорення реакцій за участю кисню, але каталітична активність даних систем обумовлена переважно вмістом кобальту.

Таким чином, варіювання складу сплаву шляхом змінення параметрів електросинтезу, дозволяє одержувати покриття з різними функціональними властивостями для виробів різноманітного призначення (табл.2).

Таблиця 2 – Варіативність технологічних параметрів електроосадження покриттів сплавами залежно від їх практичного застосування

Параметр	Область застосування				
	Захисне покриття	Окиснення вуглеводнів	Системи електролізу		Магнітні плівки
Концентрація компонентів електроліту, моль/дм <sup>3</sup>	FeSO <sub>4</sub> 0,1–0,5; CoSO <sub>4</sub> 0,1–0,5; Na <sub>3</sub> Cit 0,2–1; H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 0,2; C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> 0,01	FeSO <sub>4</sub> 0,2; CoSO <sub>4</sub> 0,2; Na <sub>3</sub> Cit 0,2; H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 0,2; C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> 0,01	FeSO <sub>4</sub> 0,1–0,5; CoSO <sub>4</sub> 0,1–0,5 Na <sub>3</sub> Cit 0,2–1; H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 0,2; C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> 0,01	Fe(NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,4–0,6; Co(NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,1–0,2; H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 0,2	FeSO <sub>4</sub> 0,2; CoSO <sub>4</sub> 0,2; Na <sub>3</sub> Cit 0,2; H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 0,2; C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> 0,01
pH електроліту	5–6	5–5,5	5–6	3	5,5
Температура електроліту, °C	25–40	25	25	25	25
Режим осадження	Постійний струм, $j=5-7$ А/дм <sup>2</sup>	Імпульсний струм, $j_i=15$ А/дм <sup>2</sup> , $t_i/t_n=10/10$ мс	Постійний струм, $j=5-6$ А/дм <sup>2</sup>	Постійний струм, $j=4-5$ А/дм <sup>2</sup>	Постійний струм, $j=5$ А/дм <sup>2</sup>
Вихід за струмом, %	90–95	90	92–95	75–85	95
Товщина покриття, мкм	4–6	5–8	7–10	7–10	0,5–1,5
Склад покриття, $\omega(\text{Co})$ мас. %	25–60	70	15–20	15–20	40
Внутрішні напруги, МПа	53–60	–	53–60	53–55	53
Температура окиснення бензолу, °C	–	300	–	–	–
Глибинний показник швидкості корозії, мм/рік	0,07–0,1		0,01–0,015		0,07–0,1
Коерцитивна сила, кА/м	–	–	–	–	8,0–9,0

За результатами досліджень закономірностей формування функціональних покриттів Fe–Co запропоновано технологічну схему електрохімічного синтезу сплавів заданого складу та прогнозованих властивостей.

У додатках наведено акти випробування синтезованих матеріалів на ТОВ "Кермет-У", випробування стабільності електроліту нанесення покриттів на ЧП "Промпостачзбут", впровадження в навчальний процес, а також технологічні інструкції на процеси одержання гальванічних покриттів сплавами.

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі на основі теоретичних та експериментальних досліджень вирішено науково-практичну задачу удосконалення технології електрохімічного нанесення функціональних покриттів сплавами залізо–кобальт. Основні висновки дисертації полягають у наступному:

1. На підставі дослідження іонних рівноваг й електродних реакцій запропоновано склад цитратного електроліту і режими електросинтезу покриттів Fe–Co, які забезпечують стабільний процес формування сплавів з широким діапазоном вмісту компонентів і спектром функціональних властивостей.

2. Встановлено кінетичні закономірності і механізм електроосадження сплаву, на підставі яких визначено, що виділення кобальту перебігає через уповільнену стадію перенесення заряду з попередньою дисоціацією цитратного комплексу, а залізо – з гальмуванням стадії перенесення заряду з наступною дисоціацією моноцитратного комплексу. Керування кількісним складом сплаву здійснюється за рахунок змінення швидкості парціальних реакцій шляхом варіювання співвідношення концентрацій сплавотвірних катіонів і цитрату, густини і форми катодного струму й температури.

3. Доведено, що стабільність цитратного електроліту осадження Fe–Co зростає на 30 % при додаванні 0,2 моль/дм<sup>3</sup> цитрату за рахунок утворення міцних комплексів Fe (III), та підвищується до 90 % у присутності 0,01 моль/дм<sup>3</sup> аскорбінової кислоти внаслідок гальмування процесу окиснення Fe(II). Встановлено, що оптимальним співвідношенням компонентів, яке забезпечує формування якісних покриттів з  $\omega(\text{Fe})=30\text{--}80\%$  мас. є  $\text{Fe}^{2+}:\text{Co}^{2+}:\text{Cit}^{3-}=1:1:1$ , причому підвищення концентрації цитрату приводить до зниження виходу за струмом, заліза (II) – знижує ресурс електроліту, а кобальту – підвищує собівартість.

4. Визначено, що при однаковому співвідношенні концентрацій сплавотвірних металів в електроліті збагачення сплаву залізом пояснюється різницею механізмів відновлення компонентів, тому керування складом в діапазоні  $\omega(\text{Fe})=50\text{--}80\%$  мас. з високим виходом за струмом (до 95 %) здійснюється шляхом зміни параметрів стаціонарного електролізу – густини катодного струму (3–9 А/дм<sup>2</sup>), температури 25–50 °С. Підвищення  $\omega(\text{Co})$  досягається застосуванням гальваностатичних уніполярних катодних імпульсів ( $j_i=15$  А/дм<sup>2</sup>,  $t_i/t_n=10/10$  мс). Запропоновано удосконалену технологічну схему процесу осадження якісних дрібнокристалічних покриттів широкого діапазону складів з

низькими значеннями внутрішніх напружень. Визначено, що співвідношення площ складених анодів із заліза й кобальту визначається граничною анодною густиною струму по залізу  $4,5 \text{ А/дм}^2$  без обмежень по кобальту для забезпечення активного розчинення металів відповідно до складу осаджуваного сплаву.

5. Встановлено, що функціональні властивості електролітичних сплавів Fe–Co обумовлені їх складом і морфологією поверхні. Корозійна стійкість покриттів сплавом Fe–Co зростає зі збільшенням вмісту кобальту за рахунок його схильності до пасивації та утворення мікроглобулярної структури. За глибинним показником корозії покриття з  $\omega(\text{Co})=20\text{--}50\%$  мас. віднесено до стійких у нейтральних хлоридвмісних середовищах ( $k_h$  до  $0,07 \text{ мм/рік}$ ) і до підвищено стійких у слабо лужних ( $k_h$  до  $0,015 \text{ мм/рік}$ ). Магнітні властивості електролітичних сплавів покращуються зі збільшенням змісту заліза і зниженням товщини покриття за рахунок формування досконалої структури: максимальне значення коерцитивної сили  $18 \text{ кА/м}$  і намагніченості насичення  $0,2 \text{ Тл}$  характерне для покриття Fe<sub>60</sub>Co<sub>40</sub> товщиною  $0,1 \text{ мкм}$ . Доведено, що використання електродів з покриттям Fe<sub>80</sub>Co<sub>20</sub> дозволяє на  $15\%$  знизити напругу електролізера за рахунок зменшення перенапруги виділення кисню й водню, а на контактах з покриттям Fe<sub>30</sub>Co<sub>70</sub> температура окиснення вуглеводнів знижується на  $30\%$  у порівнянні із традиційними каталітичними системами за рахунок високої спорідненості кобальту до кисню.

6. Позитивні результати дослідно-промислових випробувань ресурсу електроліту (ЧП "Промпостачзбут", м. Харків) і корозійної стійкості покриттів Fe–Co (ТОВ "Кермет-У", м. Харків) довели технічну й економічну доцільність розробленої технології.

#### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Савченко В. О. Електродні матеріали на основі сплаву залізо – кобальт для водно-лужного електролізу / В. О. Савченко, М. В. Ведь, Б. І. Байрачний // Вісник НТУ "ХПІ". – Харків: НТУ "ХПІ". – 2007. – № 32. – С. 151–154.

Здобувачем визначені параметри водно-лужного електролізу.

2. Електродні матеріали для окисно-відновних реакцій / В. О. Савченко, Ю. Л. Александров, М. В. Ведь, І. І. Степанова, О. С. Шепеленко, М. Д. Сахненко // Вісник НТУ "ХПІ". – Харків: НТУ "ХПІ", 2008. – № 16. – С. 3–7.

Здобувачем визначено складові напруги на електролізері.

3. Особенности кинетики сплавообразования металлов подгруппы железа / В. О. Савченко, Т. О. Ненастина, М. В. Ведь, М. Д. Сахненко, Т. В. Школьникова, Т. А. Илляшенко // Вісник НТУ "ХПІ". – Харків: НТУ "ХПІ", 2008. – № 32. – С. 143–147.

Здобувачем визначені кінетичні закономірності сплавоутворення.



4. Савченко В. О. Корозійна стійкість нових електродних матеріалів на основі сплавів перехідних металів / В. О. Савченко, М. В. Ведь, Б. І. Байрачний // Фізико–хімічна механіка матеріалів. – Львів: ФМІ, 2008. – № 7. – С. 211–214.

Здобувачем визначені показники швидкості корозії сплавів.

5. Савченко В. О. Некоторые аспекты электроосаждения покрытий Fe–Co из цитратного электролита / В. О. Савченко, М. В. Ведь, Н. Д. Сахненко, С. А. Корний // Вісник НТУ "ХПІ". – Харків: НТУ "ХПІ", 2009. – № 21. – С. 81–85.

Здобувачем досліджено вплив режимів електролізу на склад покриттів.

6. Каталитические материалы на основе сплавов Co–W, Ni–W, Co–Mo, Fe–Co для экотехнологий / В. О. Савченко, Т. Н. Байрачная, М. В. Ведь, Н. Д. Сахненко // Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета. – Харьков: ХНАДУ. – 2009. – Вып. 44. – С.111–114.

Здобувачем визначено принципи керування складом покриттів Fe – Co.

7. Оценка стабильности цитратного электролита осаждения сплавов на основе кобальта / В. О. Савченко, Д. Т. Омарова, М. В. Ведь, Н. Д. Сахненко // Вісник НТУ "ХПІ". – Харків: НТУ "ХПІ", 2010. – № 22. – С. 143–146.

Здобувачем проведено фотоколориметричні вимірювання.

8. Корозійно-електрохімічна поведінка сплавів d-металів / В. О. Савченко, М. Д. Сахненко, М. В. Ведь, І. Ю. Єрмоленко, В. В. Штефан, Т. М. Байрачна // Фізико–хімічна механіка матеріалів. – Львів: ФМІ, 2010. – Т. 1, № 8. – С. 55–60.

Здобувачем реалізовано методику неруйнівного контролю швидкості корозії.

9. Функциональные свойства покрытий сплавами кобальта и никеля / В. О. Савченко, М. В. Ведь, Н. Д. Сахненко, Т. Н. Байрачная, С. В. Олейник // Коррозия : материалы, защита. – Москва: ИФХиЭ РАН, 2010. – № 6. – С. 30–35.

Здобувачем узагальнено результати досліджень.

10. Савченко В.О. Анодное поведение железа, кобальта и сплава Fe–Co в цитратном электролите / В. О. Савченко, М. В. Ведь, С. И. Зюбанова // Вісник НТУ "ХПІ". – Харків: НТУ "ХПІ", 2010. – № 30. – С. 148–152.

Здобувачем обґрунтовано анодні густини струму.

11. Патент 32606 Україна МПК<sup>7</sup> С 25 D 3/12. Електроліт осадження функціональних покриттів сплавом залізо – кобальт / Байрачний Б.І., Орябинська Н.В., Скорікова В.М., Байрачний В.Б., Савченко В.О.; заявник та власник НТУ "ХПІ". – № u200714961; заявл. 28.12.07; опубл. 26.05.08, Бюл. № 10.

Здобувачем запропоновано концентраційні межі компонентів електроліту.

12. Патент 49037 Україна, МПК<sup>7</sup> С 25 D 3/56. Електроліт для нанесення сплаву ферум – кобальт / Ведь М. В., Сахненко М. Д., Саченко В. О.; заявник та власник патенту НТУ "ХПІ". – № u200911877 ; заявл. 20.11.2009 ; опубл. 12.04.2010, Бюл. № 7.

Здобувачем визначено концентраційні межі компонентів.

13. Савченко В. О. Особливості осадження покриття сплавом Fe–Co з цитратного електроліту / В. О. Савченко, М. В. Ведь, Б. І. Байрачний / Збірка тез доповідей Всеукраїнської науково-практичної конференції з хімії та хімічної технології студентів, аспірантів та молодих вчених, 23–25 квітня 2008 р., Київ – К.: НТУУ "КПІ", 2008.– С.121.

Здобувачем відпрацьовано методику приготування електроліту.

14. Savchenko V. New electrode materials for electrolytic hydrogen production / V. Savchenko, M. Ved, T. Bairachnaya, N. Sakhnenko / Abstracts of XVIII International conference on chemical reactors "Chemreactors - 18", September 29 – October 3, 2008, Malta, Novosibirsk: ИК СО РАН, 2008. – С. 452–453.

Здобувачем визначено кінетичні параметри реакції виділення водню.

15. Вплив морфології поверхні сплавів металів підгрупи Феруму на електрокаталітичні властивості / В. О. Савченко, Т.Н. Байрачна, М.В. Ведь, М. Д. Сахненко / Збірка тез доповідей IV української науково-техн. конф. з технології неорганічних речовин "Сучасні проблеми технології неорганічних речовин", 14–16 жовтня 2008 р. – Дніпродзержинськ : ДДТУ, 2008. – С. 193–194.

Здобувачем визначено електрокаталітичні властивості сплавів.

16. Новые технические решения для ресурсо- и энергосбережения / В. О. Савченко, И. А. Афонина, А. М. Панчева, Т. Н. Байрачная / Сборник тезисов докладов международной научно-технической конференция "Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии", 19–20 ноября 2008 г. – Минск : БГТУ, 2008. – С. 233–237.

Здобувачем обґрунтовано використання електродних матеріалів з покриттям Fe–Co для одержання водню.

17. Савченко В. О. Кінетика відновлення кобальту та заліза з цитратного електроліту / В. О. Савченко, М. В. Ведь / Матеріали VI Всеукраїнської конференції молодих вчених, студентів та аспірантів з актуальних питань хімії, 3–6 червня 2008 р., Харків. – Харків : НТК "Інститут монокристалів", 2008. – С. 138.

Здобувачем встановлено механізм відновлення металів з цитратного електроліту.

18. Закономірності осадження сплавів підгрупи Феруму / В. О. Савченко, Д. Т. Омарова, М. В. Ведь, М. Д. Сахненко, Т. О. Ненастіна / Матеріали XVI Міжнар. наук.-практ. конф. "Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я", 4–6 червня 2008 р., Харків.– Харків: НТУ "ХПІ", 2008.– С.485.

Здобувачем досліджено вплив складу електроліту і режимів на покриття.

19. Савченко В. О. Технологические аспекты электроосаждения бинарных сплавов на основе железа / В. О. Савченко, М. В. Ведь, Л. П. Фомина / Збірка тез доповідей Третьої Всеукраїнської наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених "Хімічні проблеми сьогодення", 17–19 березня 2009 р., Донецьк. – Донецьк : ДонНУ, 2009. – С. 144.

Здобувачем проаналізовано вплив режимів поляризації властивості покриттів.

20. Электрохимически синтезированные металлические и биметаллические катализаторы для природоохранных технологий/ В. О.Савченко, Т. Н. Байрачная, М. В. Ведь, Н. Д. Сахненко, В. В. Штефан, С. И. Зюбанова / Сотрудничество для решения проблемы отходов: Материалы VI Международной конференции, 8–9 апреля, Харьков. – Харьков : НТУ "ХПІ", 2009 – С.135–137.

Здобувачем проведені випробування каталітичної активності.

21. Вплив кислотності розчину на процес електроосадження сплаву залізо-кобальт / В. О. Савченко, Д. Т. Омарова, М. Д. Сахненко, М. В. Ведь / Тези доповідей III Універ-

ситетської науково-практичної студентської конференції магістрантів НТУ "ХП", 14–16 квітня 2009 р., Харків. – Харків : НТУ "ХП", 2009. – С. 72–74.

Здобувачем визначено вплив рН на вихід за струмом і склад покриттів.

22. Кинетические закономерности осаждения покрытий сплавами кобальта / В. О. Савченко, М. В. Ведь, В. В. Штефан, Н. Д. Сахненко, Т.Н. Байрачная / Материалы Международной конференции "Основные тенденции развития химии в начале XXI века", 21–24 апреля 2009 г., Санкт-Петербург. – СПб: СПбГУ, 2009. – С. 300.

Здобувачем визначено кінетичні параметри парціальних реакцій.

23. Савченко В. О. Электролиты для осаждения сплава Fe–Co / В. О. Савченко, М. В. Ведь / Тези доповідей Всеукраїнської конференції студентів та аспірантів Хімічні Каразінські читання, 21–22 квітня 2009 р., Харків. – Харків : ХНУ, 2009. – С. 51.

Здобувачем встановлено ресурс роботи електроліту осадження сплаву Fe–Co.

24. Электрохимический синтез полифункциональных покрытий сплавами / В. О. Савченко, Т. Н. Байрачная, В. В. Штефан, М. В. Ведь, Н. Д. Сахненко / Тези доповідей IV Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених "Хімія та сучасна технологія", 22–24 квітня 2009 р., Дніпропетровськ. – Дніпропетровськ : УДХТУ, 2009. – С. 82.

Здобувачем досліджено корозійну стійкість сплавів.

25. Савченко В. О. Формування покриттів сплавами Fe–Co з простих та комплексних електролітів / В. О. Савченко, М. В. Ведь, С. І. Зюбанова / Матеріали XVI Міжнар. наук.-практ. конф. "Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я", 20–22 травня 2009 р., Харків. – Харків : НТУ "ХП", 2009. – С. 592.

Здобувачем досліджено вплив співвідношення концентрацій компонентів розчину на склад сплаву.

26. Вплив складу електроліту на структуру та властивості функціональних покриттів / В. О. Савченко, М. В. Банина, О. М. Смирнова, В. В. Штефан, Н. Д. Сахненко, М. В. Ведь, Т. П. Ярошок / Збірник наукових праць XII наукової конференції "Львівські хімічні читання–2009", 1–4 червня 2009 р., Львів. – Львів : ЛНУ, 2009. – С. 24.

Здобувачем досліджено вплив складу електроліту на морфологію покриттів.

27. Влияние режимов электролиза на свойства кристаллических материалов / В. О. Савченко, М. В. Банина, М. В. Ведь, Н. Д. Сахненко, В. В. Штефан / Тезисы докладов школы-семинара молодых ученых "Рост кристаллов", 13–16 сентября 2009 г., Харьков. – Харьков : НТК "Институт монокристаллов", 2009. – С.16.

Здобувачем оптимізовано режими електроосадження сплавів заліза.

28. Савченко В.О. Функціональні властивості сплавів Fe–Co/ В.О. Савченко, М.В. Ведь / Тези доповіді науково-практ. Конф. "Молодіжний електрохімічний форум", 22–25 вересня 2009 р., Харків.– Харків: НТУ "ХП", 2009. – С. 38.

Здобувачем досліджено функціональні властивості покриттів сплавом Fe–Co.

29. Электрохимический дизайн функциональных покрытий: закономерности формирования, принципы управления составом и свойствами / В. О. Савченко, Н. Д. Сахненко, М. В. Ведь, В. В. Штефан, Т. П. Ярошок, Е. В. Богоявленская / Тезисы докладов Международной конференции "Современные проблемы физической химии и электрохимии", 1–4 декабря 2009 г., Харьков. – Харьков : ХНУ, 2009. – С. 40

Здобувачем визначені принципи керування складом сплаву Fe–Co.

30. Савченко В. О Анализ парциальных зависимостей восстановления сплава железо–кобальт / В. О. Савченко, М. В. Ведь, Н. Д. Сахненко / Тези доповідей Всеукраїнської наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених "Хімічні проблеми сьогодення", 16–18 березня 2009р., Донецьк–Донецьк : ДонНУ, 2010. – С.199.

Здобувачем проаналізовано парціальні залежності відновлення сплаву.

31. Кобальтсодержащие функциональные многокомпонентные покрытия / В.О. Савченко, М. А. Глушкова, М. В. Банина, Н. Д. Сахненко М. В. Ведь, Е. В. Богоявленская / Тези доповідей Всеукраїнської конференції студентів та аспірантів Хімічні Каразінські читання, 19–22 квітня 2010 р., Харків. – Х. : ХНУ, 2010. – С. 188.

Здобувачем відпрацьовано технологію електрохімічного сплаву Fe–Co.

32. Синтез функціональних покриттів на металах та сплавах / В. О. Савченко, М. В. Баніна, М. А. Глушкова, В. В. Штефан / Збірка тез доповідей III Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, 21–23 квітня 2010 р., Київ – К. : НТУУ "КПІ", 2010. – С. 110.

Здобувачем визначено вплив природи підкладки на морфологію покриттів.

33. Оценка стабильности электролитов для осаждения сплавов Fe–Co / В. О. Савченко, Д. Т. Омарова, Н. Д. Сахненко / Тези доповідей IV Університетської науково-практичної студентської конференції магістрантів НТУ "ХПІ", 23–25 березня 2010 р., Харків. – Харків: НТУ "ХПІ", 2010. – С.81 – 82.

Здобувачем відпрацьовано склади електролітів.

34. Савченко В.О. Режимы электрохимического осаждения сплава Fe–Co в цитратом электролите / В. О. Савченко, М. В. Ведь / Тези доповіді науково-технічної конференції "Молодіжний електрохімічний форум", 21–24 вересня 2010 р., Харків. – Харків : НТУ "ХПІ", 2010. – С. 77.

Здобувачем встановлено вплив режимів електролізу склад сплавів Fe–Co.

35. The electrocatalisators based on the iron family alloys / V. O. Savchenko, M. V. Ved, N. D. Sakhnenko, T. N. Bairachnaya / Тезиси докладов 9-го Международного Фрумкинского симпозиума "Материалы и технологи электрохимии 21-го века", 24–29 октября 2010 г., Москва. – М.: ИФХиЭ РАН, 2010.– С. 127.

Здобувачем підготовлені зразки та проведені випробування.

## АНОТАЦІЇ

**Савченко В.О. Технологія електроосадження функціональних покриттів сплавами Fe–Co. Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія. – Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", Харків, 2011 р.

Дисертацію присвячено розробці електроліту та удосконаленню технології електрохімічного синтезу функціональних покриттів сплавами залізо–кобальт. На підставі вивчення кінетичних закономірностей встановлено механізм відновлення сплаву Fe–Co з цитратного електроліту, що надало змогу керувати складом сплаву шляхом змінення співвідношення концентрацій сплавотвірних компонентів і ліганду. Обґрун-

товано концентраційні межі компонентів електроліту, що дозволили підвищити ресурс за рахунок зв'язування Fe (III) у міцні цитратні комплекси та зниження у присутності аскорбінової кислоти окиснення Fe (II). Математичною обробкою результатів одержано рівняння, з використанням якого можна прогнозувати склад сплаву, виходячи з концентрації Fe<sup>2+</sup> в електроліті. Відпрацьовано та запропоновано режими електролізу, що забезпечують формування покриттів різноманітного складу і морфології з високим виходом за струмом. Встановлено, що корозійна стійкість покриттів у кислому та слабо лужному середовищах зростає з підвищенням вмісту кобальту в сплаві завдяки його здатності до пасивації. Коерцитивна сила та намагніченість насичення зростають із збільшенням вмісту заліза, а каталітична активність у електродних і газофазних реакціях обумовлені властивостями кобальту. Розроблено принципову схему електросинтезу осадження функціональних сплавів Fe–Co.

*Ключові слова:* електрохімічний синтез, сплави заліза, механізм реакції, режими електролізу, структура, властивості, технологія електроосадження.

**Савченко В.О. Технологія електроосадження функціональних покриттів сплавами Fe–Co. Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03 – техническая электрохимия. – Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт", 2011 г.

Диссертация посвящена разработке электролита и усовершенствованию технологии электрохимического синтеза функциональных покрытий сплавами железо–кобальт.

Методом линейной и циклической вольтамперометрии исследованы кинетические закономерности и установлен механизм процесса сплавообразования. Показано, что соосаждение железа и кобальта из цитратного электролита лимитируется стадиями разряда и диссоциации цитратных комплексов, однако для железа химическая реакция является последующей, а для кобальта – предшествующей. Исходя из механизма сплавообразования, установлено, что основными факторами управления составом сплава являются соотношение концентраций сплавообразующих компонентов и лиганда, плотность тока и температура. При одинаковом соотношении концентраций металлов в растворе сплав обогащается железом в полном соответствии с предложенным механизмом.

Повышение температуры электролита способствует росту скорости осаждения покрытий и содержания железа в сплаве, однако повышает окисляемость раствора. Установлено влияние параметров электролиза на состав, морфологию и выход по току сплавов. Обоснованы режимы электроосаждения качественных покрытий сплавами широкого диапазона составов. Предложено использование гальваностатических униполярных импульсов для осаждения покрытий микроглобулярной структуры с высоким содержанием кобальта. Исследованы анодные процессы и установлены рабочие

плотности тока и потенциалы, при которых обеспечивается активное растворение составных анодов.

Установлено, что коррозионная стойкость электролитических сплавов Fe–Co в щелочной среде выше по сравнению с нейтральной хлоридсодержащей. Покрытия сплавом с содержанием железа 60 % масс. при толщине 0,1 мкм имеют максимальное значение намагниченности насыщения и коэрцитивной силы. Каталитическая активность покрытий сплавом Fe–Co проявляется в снижении температуры окисления бензола в сравнении с традиционными материалами, а также напряжения электролизера в нейтральных и слабощелочных средах, что позволяет рекомендовать их использование в системах сжигания углеводородов и установках для получения водорода. Успешные опытно-промышленные испытания разработанной технологии покрытий сплавам Fe–Co прогнозируемого состава и свойств показали ее высокую эффективность.

*Ключевые слова:* электрохимический синтез, сплавы железа, механизм реакции, режимы электролиза, структура, свойства, технология электроосаждения.

**Savchenko V.O. The electrodeposition technology of functional coatings with the Fe–Co alloys. Manuscript.**

Thesis for granting the Degree of Candidate of Technical sciences in speciality 05.17.03 – Technical Electrochemistry. – National Technical University “Kharkiv Politechnical Institute”, 2011.

The thesis is dedicated to the electrolyte development and iron-cobalt functional coatings electrosynthesis technology improvement. On the basis of kinetics analysis the Fe–Co alloy deposition mechanism from the citric electrolyte has been proposed. The mechanism gives the alloy components and citrate concentration ratio modification as the factor for the alloy composition control. It has been proved the concentration component electrolyte limits and it is allowed to increase resource using banding ions  $Fe^{3+}$  in citric complexes and reducing  $Fe^{2+}$  oxidation with ascorbic acid presence. By the results statistical analysis it has been received the equation using which it is possible to predict the alloy composition using  $Fe^{2+}$  concentration in electrolyte. It has developed and suggested the electrolysis regimes that allow receiving the coatings of different composition and morphology with high current efficiency. It is found that alloys corrosion resistance grows up in acid and alkaliscent media upstairs the cobalt concentration in alloy because of it higher ability to passivating. The coercitive force and saturation intensity grow up with increasing of iron content in alloy as well as thickness decreasing. The catalytic activity both in electrode and gas-phase reactions depend on the cobalt content and properties. The electrochemical deposition concept scheme Fe–Co alloys has been developed.

*Key words:* electrochemical synthesis, ferrous alloy, mechanism of reaction, electrolysis regimes, structure, chemical properties, electrodeposition technology.

*Савченко*

Відповідальний за випуск  
к.т.н., доц. кафедри технічної електрохімії НТУ “ХПІ”  
Артеменко В.М.

Підписано до друку 23.12.2010 р. Формат 60x90 1/16.  
Папір офсетний Друк – різнографія. Гарнітура Times New Roman.  
Умовн. друк. арк. 0,9 Наклад 100 прим. Замовлення № 028264

---

Надруковано у СПДФО Ізраїлев Є.М.  
Свідоцтво № 24800170000040432 від 21.03.2001 р.  
61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 16