

УДК 621.35, 542.973

**ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФОРМИРОВАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ СПЛАВАМИ КОБАЛЬТА**

**Т.А. Ненастина, доц., к.т.н.,  
Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет,  
М.А. Глушкова, ассист., к.т.н., Ю.К. Гапон, асп.,  
М.В. Ведь, проф., д.т.н., Н.Д. Сахненко, проф., д.т.н.,  
Национальный технический университет «ХПИ»**

*Аннотация.* Предложена экологически безопасная ресурсосберегающая технология полифункциональных покрытий сплавами кобальта с тугоплавкими металлами. Представлены результаты исследования каталитических и физико-механических свойств гальванохимических покрытий, показана возможность их использования в качестве каталитически активных и износостойких материалов.

*Ключевые слова:* многокомпонентные сплавы кобальта, каталитическая активность, микротвердость, цитратно-дифосфатный электролит, электролиз.

**ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ФОРМУВАННЯ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ПОКРИТТІВ СПЛАВОМ КОБАЛЬТУ**

**Т.А. Ненастіна, доц., к.т.н.,  
Харківський національний автомобільно-дорожній університет,  
М.А. Глушкова, асист., к.т.н., Ю.К. Гапон, асп.,  
М.В. Ведь, проф., д.т.н., Н.Д. Сахненко, проф., д.т.н.,  
Національний технічний університет «ХПІ»**

*Анотація.* Запропоновано екологічно безпечна ресурсозберігаюча технологія поліфункціональних покриттів сплавами кобальту з тугоплавкими металами. Наведено результати дослідження каталітичеських і фізико-механічних властивостей гальванохімічних покриттів, показана можливість їх використання як каталітично активних і зносостійких матеріалів.

*Ключові слова:* багатоконпонентні сплави кобальту, каталітична активність, мікротвердість, цитратно-дифосфатні електроліт, електроліз.

**ECOLOGICAL ASPECTS OF MULTICOMPONENT COBALT ALLOY COATINGS FORMATION**

**T. Nenastina, Assoc. Prof., Ph. D. (Eng.),  
Kharkiv National Automobile and Highway University,  
M. Glushkov, T. Assist., Ph. D. (Eng.), J. Hapon, P. G.,  
M. Ved, Prof., D. Sc. (Eng.), N. Sakhnenko, Prof., D. Sc. (Eng.),  
National Technical University «KhPI»**

*Abstract.* The environmentally friendly alternative technology of multifunctional coatings by cobalt alloys with refractory metals is offered. The results of the study of catalyfic and physico-mechanical properties of galvanochemical coatings are offered. The possibility of their use as catalytically active and wear-resistant material is presented.

*Key words:* multicomponent cobalt alloys, catalytic activity, microhardness, citrate diphosphate electrolyte electrolysis.

## Введение

Решение широкого спектра задач, возникающих на стадии разработки и производства каталитических материалов для различных приложений, неизменно сопряжено с созданием эффективных и устойчивых систем. В частности, остро стоит проблема замены дефицитной платины каталитическими материалами на основе сплавов и оксидных систем, не содержащих благородных металлов [1]. Обычно для их получения широко используются различные методы: химическое осаждение, напыление катализатора на носитель, высокотемпературные методы и др. [2-3], однако электрохимические методы применяются относительно редко, хотя несомненным преимуществом последних является использование металлических носителей и возможность прямого управления процессом получения материала [4]. Кроме того, использование указанных технологий формирования покрытий позволяет минимизировать экологические риски.

## Анализ публикаций

Значительное внимание в современных исследованиях уделяется сплавам на основе кобальта [5-7]: бинарным (Ag-Co, Co-Mo, Co-Ni, Co-Cr и др.) и тройным (Fe-Co-Ni, Co-Mo-P, Co-Mo-W, Ni-Co-V и др.), свойства и области промышленного применения которых существенно различаются.

Особый интерес представляют сплавы с металлами, которые почти невозможно осадить из водных растворов в чистом виде – вольфрамом, молибденом, цирконием, ниобием и др., но при определенных условиях можно соосадить с кобальтом и другими металлами подгруппы железа [8]. По своим физико-химическим и физико-механическим свойствам сплавы кобальта с тугоплавкими металлами, во-первых, могут составить альтернативу покрытиям твердым хромом [9, 10], нанесение которых проводят из электролитов на основе соединений Cr(VI), из-за высокой токсичности отнесенных к экологически опасному гальваническому производству 1-го класса [11].

Во-вторых, весьма эффективным представляется их использование для замены каталитических материалов на основе металлов платиновой группы, дефицит которых, высо-

кая стоимость, а также безвозвратные потери в процессе эксплуатации делают все более актуальной проблему поиска путей и способов их полной или частичной замены в каталитических системах [12, 13].

## Цель и постановка задачи

Целью работы является усовершенствование электрохимической технологии покрытий сплавами кобальта с высоким уровнем функциональных свойств из нетоксичных электролитов. Для достижения указанной цели поставлены следующие задачи:

- разработать составы электролитов для нанесения покрытий сплавами серебра и кобальта с тугоплавкими компонентами;
- установить параметры технологических режимов;
- определить влияние параметров электролиза на структуру, морфологию и свойства синтезированных сплавов.

## Характеристика методики исследования

Осаждение тройных сплавов на основе кобальта с тугоплавкими металлами (Co-Mo-W, Co-Mo-Ag и Co-Mo-Zr) проводили из полилигандного цитратно-дифосфатного электролита постоянным током  $j = 2...8$  А/дм<sup>2</sup> (Co-Mo-W) и униполярным импульсным током амплитудой  $j = 2...27,5$  А/дм<sup>2</sup> в диапазоне частот  $f = 19...910$  Гц, длительность импульса изменяли в пределах  $\tau_{\text{и}} = 2 \cdot 10^{-3} ... 2 \cdot 10^{-1}$  с, паузы –  $\tau_{\text{п}} = 2 \cdot 10^{-2} ... 2 \cdot 10^{-1}$  с.

Режимы электроосаждения задавали потенциостатом ПИ-50-1,1 с программатором ПР-8. В качестве растворимых анодов использовали кобальтовые копланарные пластины, нерастворимых – платину. Растворы для осаждения сплавов Co-Mo-W(Ag, Zr) готовили из аналитически чистых реактивов, которые растворяли в небольшом количестве дистиллированной воды, после чего раствор смешивали в определенной последовательности, основываясь на результатах исследования ионных равновесий [14]. Покрытия сплавами наносили на подложки из меди и стали марки Ст.3.

Операции предварительной подготовки поверхности образцов проводили по общепринятой методике, соответствующей исследуемому материалу. Для устранения внешних

дефектов и уменьшения шероховатости поверхности перед осаждением покрытий проводили механическую обработку наждачной бумагой. С целью полного удаления следов жировых загрязнений различной природы и улучшения смачивания металла электролитом поверхность обезжиривали в растворе кальцинированной соды. Завершающие операции – травление и промывки в дистиллированной воде.

Анализ каталитической активности покрытий сплавами кобальт – молибден– вольфрам различного состава осуществляли по значению плотности тока обмена водородного электрода  $j_0(\text{H}_2)$ , поскольку эта величина не зависит от потенциала. Экспериментально  $j_0(\text{H}_2)$  определяли экстраполяцией линейных участков поляризационных зависимостей в тафелевских координатах, удаленных от равновесного потенциала не менее чем на 200–300 мВ.

Активность синтезированных покрытий сплавами в реакции окисления монооксида углерода тестировали в трубчатом проточном реакторе, изготовленном из кварцевого стекла с коаксиально намотанной греющей спиралью. Исходную смесь СО и воздуха подавали на вход реактора со скоростью 0,025 л/мин при концентрации реактанта 1 % об. Температуру реактора увеличивали от 20 до 420 °С. Содержание СО в конечной смеси анализировали используя индикатор – анализатор «Дозор». Каталитическую активность оценивали по температуре начала реакции («температура зажигания»  $T_z$ , °С) и степени конверсии ( $X$ , %), рассчитанной по формуле [15]

$$X = \frac{c(\text{CO})_{\text{и}} - c(\text{CO})_{\text{к}}}{c(\text{CO})_{\text{и}}} \cdot 100\% \quad (1)$$

где  $c(\text{CO})_{\text{и}}$  и  $c(\text{CO})_{\text{к}}$  исходная и конечная концентрации монооксида углерода на выходе из реактора, %.

Микротвердость по Виккерсу ( $H_v$ ) покрытий сплавами кобальт – вольфрам –молибден, а также материала подложки определяли методом вдавливания алмазной пирамиды на твердомере ПМТ-3 при нагрузке  $P = 0,2$  кг и времени выдержки 10 с. Эксперимент проводили после 24 часового старения покрытий при комнатной температуре. Значение  $H_v$  вычисляли по формуле

$$H_v = 1854P / d^2 \quad (2)$$

где  $d$  – диагональ вдавливания пирамиды, мкм.

Измерения проводили минимум в 3 точках с последующим усреднением данных, доверительный интервал составил  $\pm 10$ . Толщина покрытий сплавами для анализа составляла не менее 30 мкм.

### Результаты исследования их обсуждение

Оценку каталитических свойств материалов проводили с использованием таких количественных показателей, как температура зажигания  $T_z$  и степень превращения монооксида углерода в диоксид, которые сравнивали с характеристиками платины. Было установлено, что на платиновом катализаторе ( $\omega(\text{Pt})=100$  % масс.) реакция окисления СО начинается при температуре 190 °С, а 100 %-ная степень конверсии достигается при 250°С (рис. 1, а).

На покрытии бинарным сплавом Ag-Co с содержанием серебра  $\omega(\text{Ag}) = 11$  % масс. температура зажигания составляет 250 °С, а увеличение содержания благородного металла в сплаве до 35 % масс. приводит к снижению температуры начала работы катализатора на 10 °С. Степень конверсии для покрытий Ag-Co с различным содержанием сплавобразующих компонентов сопоставима с платиной и полное превращение СО в СО<sub>2</sub> достигается в интервале температур 270 – 280 °С.

Введение третьего компонента в состав сплава существенно повышает его каталитическую активность (рис. 1, б). Так, с увеличением содержания кобальта в сплаве серебро-кобальт-висмут температура зажигания снижается на 30 °С, что вполне можно объяснить формированием более развитой структуры. Оптимальным, с точки зрения каталитической активности, является сплав  $\text{Ag}_{3,9}\text{Co}_{67,3}\text{V}_{28,8}$ , температура зажигания на котором составляет 200 °С, а степень конверсии достигает 100 % при температуре 250 °С. Это служит неоспоримым доказательством не только его высокой каталитической активности, но и дает основания для замены платиновых катализаторов более дешевыми гальваническими покрытиями сплавами серебро-кобальт-висмут, еще одним преиму-

ществом которых является использование металлического носителя.

По каталитическим свойствам сплав серебро-кобальт-молибден не уступает описанным выше сплавам (рис. 1, в), а наиболее высокую каталитическую активность проявляет

покрытие  $\text{Ag}_{23,8}\text{Co}_{70,6}\text{Mo}_{5,6}$ , температура зажигания на котором 200 °С. В то же время покрытия кобальт-молибден-цирконий, не зависимо от соотношения компонентов в сплаве, несколько уступают по каталитическим свойствам сплавам на основе благородного металла (рис. 1, г).

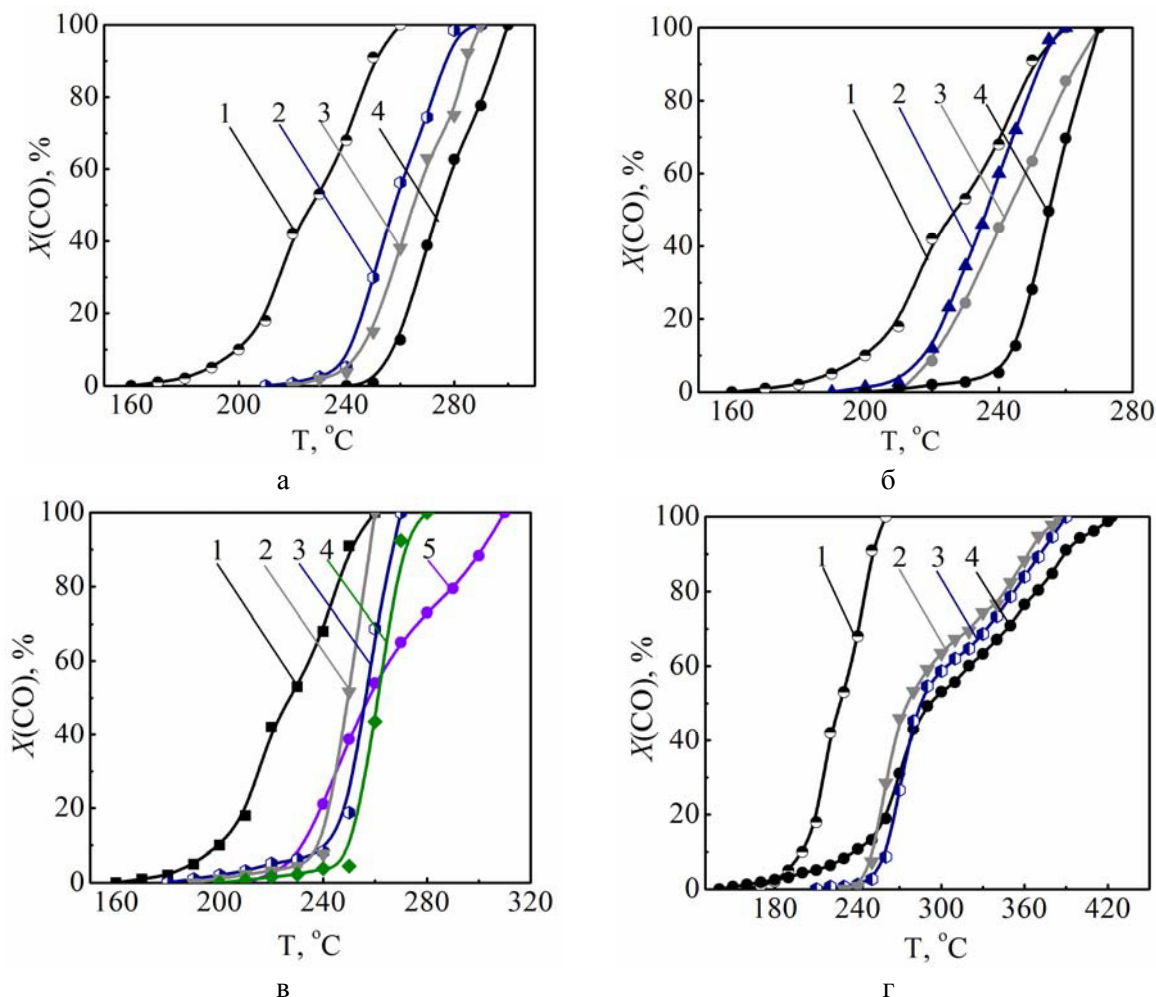


Рис. 1. Термограммы степени превращения монооксида углерода для платины  $\omega(\text{Pt}) = 100\%$  масс. (1) и электролитических покрытий сплавами: а – серебро-кобальт  $\text{Ag}_{35}\text{Co}_{65}$  (2),  $\text{Ag}_{23}\text{Co}_{77}$  (3),  $\text{Ag}_{11}\text{Co}_{89}$  (4); б – серебро-кобальт-висмут  $\text{Ag}_{3,9}\text{Co}_{67,3}\text{Bi}_{28,8}$  (2),  $\text{Ag}_{7,2}\text{Co}_{80,7}\text{Bi}_{12,1}$  (3),  $\text{Ag}_{11,4}\text{Co}_{35,9}\text{Bi}_{52,7}$  (4); в – серебро-кобальт-молибден  $\text{Ag}_{23,8}\text{Co}_{70,6}\text{Mo}_{5,6}$  (2),  $\text{Ag}_{10,8}\text{Co}_{77,3}\text{Mo}_{11,9}$  (3),  $\text{Ag}_{13,6}\text{Co}_{75,8}\text{Mo}_{10,6}$  (4),  $\text{Ag}_{58,9}\text{Co}_{39,2}\text{Mo}_{1,9}$  (5); г – кобальт-молибден-цирконий  $\text{Co}_{82,1}\text{Mo}_{16}\text{Zr}_{1,9}$  (2),  $\text{Co}_{83}\text{Mo}_{15,6}\text{Zr}_{1,4}$  (3) и  $\text{Co}_{83,3}\text{Mo}_{15,8}\text{Zr}_{0,9}$  (4)

На термограммах степени конверсии наблюдаются два линейных участка, свидетельствующих, очевидно, об изменении механизма каталитического окисления монооксида углерода, и хотя температура начала реакции не превышает 240 °С, степень конверсии СО на покрытиях с различным содержанием сплавообразующих компонентов достигает 100 % при температуре значительно более высоких температурах 390 – 400 °С.

Установление перспектив применения сплавов кобальта для задач электрокатализа было проведено на модельной реакции выделения водорода путем сопоставления кинетических параметров указанной реакции в (табл. 1) при использовании в качестве электродных материалов сплавообразующих элементов [16], платины, на которой реакция протекает с наименьшим перенапряжением  $\eta$ , и сплава Co-Mo-W.

Таблица 1 Плотность тока обмена ( $- \lg j_{\text{H}}^0$ , [A/cm<sup>2</sup>]) водородного электрода

Материал электрода	Кислая среда	Щелочная среда
Pt	3,3	3,1
Co	4,33	4,29
Mo	8,25	4,79
W	5,75	–
Fe	5,83	6,9

Каталитическую активность покрытий сплавом Co-Mo-W тестировали в реакции электролитического выделения водорода в кислой, нейтральной и щелочных средах (рис. 2).

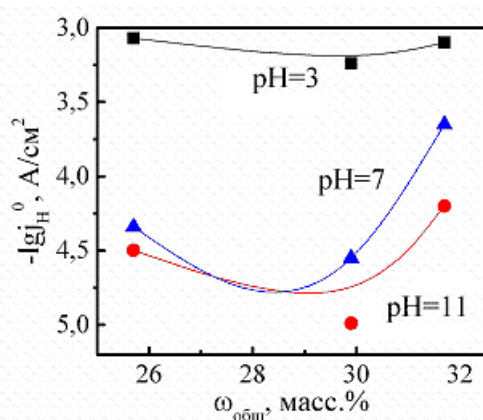


Рис. 2 – Зависимость плотности тока обмена водорода в растворе 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> от общего содержания тугоплавких компонентов  $\omega_{\text{общ}}$

Было установлено, что зависимость  $\lg j_{\text{H}}^0 = f(\omega_{\text{общ}})$ , где  $\omega_{\text{общ}}$  – общее содержание тугоплавких компонентов в сплаве, носит экстремальный характер.

Отметим, что наиболее высокие значения плотности тока обмена получены в кислой области (pH 3), тогда как в щелочной и нейтральной скорости снижается более чем на порядок величины. Для покрытий состава  $\omega(\text{Mo+W})_{\text{общ}} \sim 30$  % масс. значения  $j_{\text{H}}^0$  даже несколько превышают уровень платинового электрода, что несомненно отражает синергетический характер электрокаталитических свойств сплава и должно послужить предметом дальнейших исследований.

Полученные экспериментальным путем значения констант  $a$  и  $b$  дают возможность представить уравнения, описывающие перенапряжение выделения водорода в форме

эмпирических соотношений (табл.2), которые отражают влияние соотношения сплавобразующих элементов на торможение/ускорение электродной реакции.

Таблица 2 Эмпирические уравнения перенапряжения выделения водорода в щелочной среде

Состав сплава, масс. %			Эмпирические уравнения перенапряжения выделения водорода
Co	Mo	W	
74,3	10,6	15,1	$\eta = 0,609 + 0,167 \lg j$
70,1	16,1	13,8	$\eta = 0,682 + 0,15 \lg j$
68,3	18,8	12,9	$\eta = 0,691 + 0,159 \lg j$

Установленное для каталитических свойств покрытий сверхаддитивное усиление активности позволяют предположить его реализацию в многокомпонентных сплавах и в отношении физико-механических свойств.

Действительно, микротвердость покрытий Co-Mo-W (МН/м<sup>2</sup>) (табл.2) в зависимости от соотношения компонентов в сплаве составляет 350-1100, тогда как для отдельных сплавобразующих компонентов много ниже:  $H_v(\text{Co}) = 130$ ,  $H_v(\text{W}) = 350$ ,  $H_v(\text{Mo}) = 150$ .

Таблица 3 Микротвердость по Викерсу гальванических покрытий сплавами Co-Mo-W

$\omega(\text{Mo})$ , масс. %	$\omega(\text{W})$ , масс. %	$H_v$ , МН/м <sup>2</sup>	Литература
0	10	400	[17]
0	20	475	
0	35	490	
0	50	660	
10,6	15,1	350	
16,1	13,8	420	
18,8	12,9	1100	
36	0	750	[18]

Экспериментально установлено, что общей тенденцией является возрастание микротвердости покрытий сплавами Co-Mo-W с увеличением общего содержания тугоплавких компонентов.

Для сравнения отметим, что  $H_v$  электролитических покрытий твердым хромом в зависимости от условий получения находится в диапазоне значений 700-850 МН/м<sup>2</sup>.

### Выводы

Предложены научные подходы к формированию функциональных покрытий сплавами кобальта с тугоплавкими металлами, которые создают предпосылки для разработки гальванохимических ресурсо- и энергосберегающих технологий, а также позволят снизить экологическую нагрузку на окружающую среду. Синтезированные в условия программированного электролиза многокомпонентные сплавы на основе кобальта с тугоплавкими металлами могут служить альтернативой покрытиям драгоценными металлами и хромом.

Установлено, что высокими каталитическими свойствами в реакции окисления оксида углерода (II), соизмеримыми с платиной, обладают покрытия сплавами  $Ag_{23,8}Co_{70,6}Mo_{5,6}$ . Это создает предпосылки для использования указанных материалов в качестве катализаторов окисления оксида углерода (II), а также рекомендовать их в роли катализаторов при сжигании углеводородов.

Выявлено сверхаддитивное, в сравнении с отдельными сплавобразующими компонентами, увеличение электрокаталитической активности сплава Co–Mo–W в широком интервале pH. Наибольшую каталитическую активность сплав проявляет в кислой среде, о чем свидетельствуют значения плотности тока обмена, практически не отличающиеся от значений платинового электрода.

Высокая микротвердость покрытий сплавами кобальта с тугоплавкими компонентами (общим содержанием 15–22 масс.%), превышающая показатели покрытий твердым хромом, позволяет рекомендовать их в качестве износостойких.

### Литература

1. Стайлз Э. Б. Носители и нанесенные катализаторы: теория и практика. Под ред. А. А. Слинкина. – М.: Химия, 1991. – 240 с.
2. Попова Н.М. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств / Н.М. Попова – М.: Химия, 1991. – 176 с.
3. Каталитические системы для очистки водорода от CO для топливных элементов / В.Ф. Третьяков, Т.Н. Бурдейная,

- Л.А. Березина, Р.А. Любушкин // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – № 13. – С. 823 – 829.
4. Руднев В.С. Каталитически активные структуры на металлах / Руднев В.С., Кондриков Н.Б., Тырина Л.М. и др. // Критические технологии. Мембраны. – 2005. – №4 (28). – С. 63 – 67.
5. Кузнецов В.В. Электроосаждение сплава кобальт-молибден / В.В. Кузнецов, З.В. Бондаренко, Т.В.Пшеничкина и др. // Электрохимия. – 2007. – Т.43, №3. – С. 367–372.
6. Ведь М.В. Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей: монографія / М.В. Ведь, Н.Д. Сахненко. – Х.: НТУ "ХП", 2010. – 272 с.
7. Valizadeh S. Electrodepositing of cobalt-silver multilayers / Valizadeh S., Holmbom G., Leisner P. // J. Surface and coatings technology. – 1998. – Vol.105. – P. 213–217
8. Ved M.V. Structure and properties of electrolytic cobalt-tungsten alloy coatings / M.V. Ved, M.D. Sakhnenko, T.M. Bairachna // Functional Materials. – 2008. – V.15, № 4. – P. 613–617.
9. Corrosion and electrochemical properties of binary cobalt and nickel alloys / M.V. Ved, T.O. Nenastina, T.M. Bairachna, M.D. Sakhnenko // Materials Science. – 2008. – Vol. 44, № 6. – P. 840–843.
10. Electrodeposited Cobalt Alloys as Materials for Energy Technology / M. Glushkova, T. Bairachna, M. Ved, M. Sakhnenko // MRS Proceeding. – USA: Cambridge University Press. – 2013. – Vol. 1491. – mrsf12-1491-c08-15doi:10.1557/ opl. 2012.1672.
11. Костин Н.А. Импульсный электролиз сплавов / Н. А. Костин, В.С. Кублановский – К.: Наукова думка, 1996. – 202 с.
12. Снытников П.В. Биметаллические Co–Pt катализаторы окисления углерода в водородсодержащих смесях / П.В. Снытников, К.В. Юсенко, С. В. Коренев // Кинетика и катализ. – 2007. – Т. 48, № 2. – С. 292–297.
13. Михайлова А.А. Окисление CO на платино-молибденовых электродах / А.А. Михайлова, А.А. Пасынский, Ж.В. Доброхотов // Электрохимия. – 2008. – Т.44, №3. – С.326 – 335.

14. Байрачная Т.Н. Электролитические сплавы вольфрама. Получение и свойства / Т.Н. Байрачная, М.В. Ведь, Н.Д. Сахненко. – LAP LAMBERT Academic Publishing, 2013. – 164 с.
15. Ved M. Catalytic properties of binary and ternary alloys based on silver / M. Ved, M. Glushkova, M. Sakhnenko // Functional Materials, 2013. – Vol. 20, № 1. – P. 87–91.
16. Фрумкин А.Н. Избранные труды: Пере-напряжение водорода. – М.: Наука, 1988. – 240 с.
17. Electrodeposition of functional cobalt-silver and cobalt-tungsten alloys / M. Ved, M. Sakhnenko, M. Glushkova, T. Bairachna // Chemistry & Chemical Technology, 2014. – Vol.8, № 3. – P. 275–281.
18. Бобанова Ж.И. Свойства покрытий из Co-W сплавов, электроосажденных из цитратных электролитов в присутствии поверхностно-активных веществ / Ж.И. Бобанова, В.И. Петренко, Г.Ф. Володина, Д.З. Грабко, А.И. Дикусар // Электронная обработка материалов. – 2011. – №6. – С. 17–28.

Рецензент: Н.В. Внукова, профессор, к.геогр.н., ХНАДУ.

Статья поступила в редакцию 3 сентября 2015 г.

---