

Ю. І. САЧАНОВА, М. Д. САХНЕНКО, М. В. ВЕДЬ, І. Ю. ЄРМОЛЕНКО

БАЗОВІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСНИХ ЦИТРАТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА (III) ДЛЯ ОТРИМАННЯ ТОНКОШАРОВИХ ГАЛЬВАНІЧНИХ ПОКРИВІВ

В статті наведено результати досліджень базових параметрів комплексних цитратних електролітів на основі заліза (III) для нанесення тернарних сплавів з кобальтом і молібденом. Метою роботи було визначення експлуатаційних показників електроліту, таких як стійкість, в'язкість, електропровідність і буферна ємність, а також встановлення залежності їх зміни під дією важливого зовнішнього чинника – температури. Із застосуванням кондуктометричного методу було встановлено, що з підвищенням температури електропровідність електролітів прогнозовано зростає, а досліджувані розчини є сильними електролітами. Отримані значення енергії активації питомої електропровідності знаходяться в інтервалі 694–965 Дж/моль. Встановлено залежність коефіцієнта в'язкості електролітів від температури, зміна якого також узгоджується з основами теорії розчинів електролітів. На основі отриманих результатів визначено енергію активації молекулярного стрибка. Титриметричними дослідженнями було оцінено буферні властивості цитратних електролітів та проведено співставлення отриманих результатів з властивостями відомих електролітів для електроосадження гальванічних покриттів сплавами іншого складу.

Ключові слова: комплексні електроліти, залізо, кобальт, молібден, буферна ємність, електропровідність, в'язкість, температурний коефіцієнт, енергія активації.

Ю. И. САЧАНОВА, Н. Д. САХНЕНКО, М. В. ВЕДЬ, И. Ю. ЕРМОЛЕНКО

БАЗОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСНЫХ ЦИТРАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА (III) ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКОСЛОЙНЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

В статье приведены результаты исследований базовых параметров комплексных цитратных электролитов на основе железа (III) для нанесения тернарных сплавов с кобальтом и молибденом. Целью работы было определение эксплуатационных показателей электролита, таких как устойчивость, вязкость, электропроводность и буферная емкость, а также установление зависимости их изменения под действием важного внешнего фактора - температуры. С использованием кондуктометрического метода было установлено, что с повышением температуры электропроводность электролитов прогнозируемо растет, а исследуемые растворы являются сильными электролитами. Полученные значения энергии активации удельной электропроводности находятся в интервале 694–965 Дж/моль. Установлена зависимость коэффициента вязкости электролитов от температуры, изменение которого также согласуется с основами теории растворов электролитов. На основе полученных результатов определено энергию активации молекулярного прыжка. Титриметрическими исследованиями было оценено буферные свойства цитратных электролитов и приведено сопоставление полученных результатов со свойствами известных электролитов для электроосаждения гальванических покрытий сплавами другого состава.

Ключевые слова: комплексные электролиты, железо, кобальт, молибден, буферная емкость, электропроводность, вязкость, температурный коэффициент, энергия активации.

YU. I. SACHANOVA, N. D. SAKHNENKO, M. V. VED', I. YU. YERMOLENKO

BASIC CHARACTERISTICS OF THE COMPLEX CITRATE ELECTROLYTES ON THE BASIS OF IRON (III) FOR OBTAINING THIN-LAYER GALVANIC COATINGS

The article presents the results of studies of basic parameters of complex citrate electrolytes based on iron (III) for the application of ternary alloys with cobalt and molybdenum. The aim of the work was to determine the performance of the electrolyte, such as stability, viscosity, electrical conductivity and buffer capacity, as well as to establish the dependence of their change under the action of an important external factor - temperature. Using the conductometric method, it was found that with an increase in temperature the electrical conductivity of electrolytes predictably grows, and the solutions under study are strong electrolytes. The obtained values of the activation energy of conductivity are in the range of 694–965 J/mol. The dependence of the viscosity of electrolytes on temperature is established, the change of which also agrees with the fundamentals of the theory of electrolyte solutions. Based on the results obtained, the activation energy of the molecular jump is determined. Titrimetric studies evaluated the buffer properties of citrate electrolytes and compared the results obtained with the properties of known electrolytes for electrodeposition of electroplated coatings with alloys of a different composition.

Keywords: complex electrolytes, iron, cobalt, molybdenum, buffer capacity, electrical conductivity, viscosity, temperature coefficient, activation energy.

Вступ. Розробка технологій осадження нових сплавів є предметом особливого інтересу в зв'язку з сучасною тенденцією до витіснення індивідуальних металів і заміни їх сплавами, які мають більш широкий спектр властивостей. Синтез функціональних тонкошарових покриттів із принципово покращеним комплексом властивостей являє значний інтерес для наукової спільноти. Численні спроби вирішити проблеми, пов'язані з поліпшенням властивостей поверхні виробів та продовженням терміну служби нерозривні з боротьбою зі зношуванням поверхні та її корозійним руйнуванням. Серед різноманітних способів та методів вирішення цієї задачі особливе місце посідає електроосадження гальванічних покриттів

сплавами [1]. Затребуваним серед методів для отримання захисних та зміцнювальних матеріалів вважається хромування. Але, не зважаючи на їх розповсюдження в практичній гальванохімії, електроліти хромування мають головний недолік – токсичність та високу собівартість. Це спонукає науковців до розробки нових електролітів, головним чином комплексних, які б були екологічно безпечнішими, з не менш високою продуктивністю розчинів та достатньою конкурентоспроможністю.

Серед сплавів особливе місце посідають сплави на основі металів групи заліза [2–5], які також характеризуються високою мікротвердістю, підвищеними захисними властивостями.

© Ю. І. Сачанова, М. Д. Сахненко, М. В. Ведь, М. Ю. Єрмоленко, 2018

Значним попитом серед гальванічних покриттів у сучасному електрохімічному матеріалознавстві користуються покриття багатоконпонентними сплавами, леговані тугоплавкими металами, серед яких затребуваними вбачаються вольфрам, молібден, ванадій. Наразі інтерес до їх застосування базується на використанні цих елементів для легування сталей, що суттєво впливає на функціональний арсенал останніх.

Слід підкреслити, що окрім головного результату – можливості отримати поліпшені тонкошарові покриття – електролітам повинні бути притаманні такі характеристики, як стабільність, стійкість та продуктивність. Саме цьому важливе значення має розробка новітніх електролітів для осадження гальванічних сплавів з покращеними фізико-хімічними і фізико-механічними характеристиками. Виходячи з цього, об'єктом дослідження був обраний комплексний електроліт на основі заліза, кобальту та тугоплавкого компоненту - молібдену.

Метою роботи було дослідження базових характеристик комплексних електролітів, а саме електропровідності, буферної ємності та в'язкості та їх температурної залежності, оскільки означені параметри розчинів є визначальними при отриманні функціональних покриттів гальванічними сплавами.

Методика. Для формування покриттів сплавами варійованого складу було використано солі заліза (III) і кобальту (II), а в ролі легувальної добавки до складу розчинів вводили молібдат-іони. Як ліганд застосовано цитрат натрію, який утворює міцні комплекси із означеними металами [6, 7]. До складу електролітів також вводили сульфат натрію, як добавку, що суттєво підвищує електропровідність, та боратну кислоту, яка визначає буферну ємність робочих розчинів. В процесі приготування електролітів варіювали вміст сульфату заліза (III) та цитрат натрію, залишаючи вміст інших складових розчину сталими (табл. 1).

Таблиця 1 – Вміст варійованих компонентів електролітів, моль/дм³

Електроліт	Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·9H ₂ O	CoSO ₄ ·7H ₂ O	Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O	Na ₂ S O ₄	H ₃ B O ₃
1	0,075	0,15	0,05	0,4	0,15	0,1
2	0,075	0,15	0,05	0,5	0,15	0,1
3	0,05	0,15	0,05	0,4	0,15	0,1

Для приготування комплексного цитратного електроліту використовували хімічні реагенти кваліфікації «ч.д.а.» та «х.ч.».

Вимірювання електропровідності електролітів здійснювали за допомогою кондуктометра ULAB MP513 LabConductivityMeter наступної комплектації: 2301T-M пластиковий електрод вимірювання провідності (K = 1 АТС), гнучкий тримач для електродів моделі 602, програмована мішалка моделі 901, програмне забезпечення RS-232. Дослідження проводили в об'ємі електроліту V=25 мл при температурах 23–28 °С, що відповідає робочому температурному діапазону електроосадження покриттів.

Для опису температурної залежності питомої

електропровідності (ПЕ) розчинів електролітів зазвичай використовують рівняння Ареніуса:

$$\kappa = A \exp\left(-\frac{E_k}{RT}\right), \quad (1)$$

де E_k – енергія активації ПЕ, R – універсальна газова стала, T – абсолютна температура.

Енергію активації ПЕ при температурі T_2 розраховували за результатами вимірювань електропровідності розчинів електролітів κ_1 , κ_2 , κ_3 при температурах T_1, T_2, T_3 згідно виразу:

$$E_k = RT_2^2 \cdot \frac{\kappa_3 - \kappa_1}{\kappa_2(T_3 - T_1)} \quad (2)$$

де R – універсальна газова стала, T – абсолютна температура, κ_1 , κ_2 , κ_3 – значення ПЕ.

Визначення в'язкості електролітів проводили віскозиметром типу ВПЖ-2 із діаметром капіляра 1,31 мм із використанням термостатованої комірки в інтервалі температур 15–65 °С. Кінематичну в'язкість розраховували за формулою:

$$V = 0,3419 \cdot \frac{g}{980,7} \cdot t, \quad (3)$$

де V – кінематична в'язкість електроліту, сСт; g – прискорення сили тяжіння в місці вимірювання, см/с²; t – час витікання рідини, с.

Визначення буферної ємності проводили шляхом титрування досліджуваних розчинів сильною кислотою (с(HCl)=0,1 моль/дм³) та лугом (с(NaOH) = 0,1 моль/дм³), об'єм яких для кожного вимірювання складав 10 мл. Вимірювання проводили в термостатованій комірці при температурі 25 °С із магнітною мішалкою ММ-5.

Контроль кислотності електролітів проводили із застосуванням приладу рН-150М зі скляним електродом ЕСЛ-6307.

Обговорення результатів. Результати вимірювань електропровідності досліджуваних електролітів у температурному діапазоні (23–28 °С) наведені в табл. 2. Температурний діапазон досліджень відповідає оптимальним значенням температури в процесі електроосадження покриттів. Дослідження електропровідності показали, що із зростанням температури електропровідність прогнозовано зростає.

Для порівняння з експериментально вимірними у табл. 2 наведено значення електропровідності сильних електролітів оксалатно-сульфатного хромування [8] та стандартного електроліту нікелювання [9]. Сенс порівняльного аналізу полягає в тому, що для означених видів електролітів зростання електропровідності з підвищенням температури узгоджується з теоретичними основами електрохімії [10]. Розрахована з використанням (2) енергія активації питомої електропровідності для досліджуваних електролітів становить 694–965 Дж/моль.

На підставі отриманих результатів можна стверджувати, що комплексні цитратні електроліти для отримання тернарних сплавів є достатньо сильними електролітами, чим і пояснюється їх висока розсіювальна здатність [11]. Найвищими значеннями електро-

провідності характеризуються електроліти із меншим вмістом сульфату феруму.

Таблиця 2 – Електропровідність електролітів

Електроліт	Електропровідність, См/м		
	$t = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$	$t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$	$t = 28\text{ }^{\circ}\text{C}$
1	5,64	5,85	6,02
2	6,65	6,83	6,99
3	6,91	7,22	7,41
Оксалатно-сульфатний електроліт хромування [6]	6,1 – 6,65		
Стандартний електроліт нікелювання (електроліт Уотса) [7]	5,6 – 7,9		

При осадженні гальванічних сплавів одним з основних факторів, який впливає на швидкість осадження сплаву, склад і якість осаду, є рН розчинів, тому важливою характеристикою електролітів є здатність до незмінності водневого показника протягом значного терміну роботи. Встановлення значень буферної ємності цитратних електролітів показало, що при додаванні 10 мл кислоти водневий показник зменшується у діапазоні 4,8–4,25, а при титруванні лугом – підвищується – з 4,5 до 5,4. Для порівняння експериментальних та хрестоматійних значень приведені табл. 3 і табл. 4 [12].

Отримані результати надають можливість говорити про властивість комплексних електролітів достатньо стійко зберігати постійність, тобто концентрації водневих іонів як при додаванні кислот, так і луку.

Таблиця 3 – Значення буферної ємності досліджуваних електролітів

Номер електроліту	Буферна ємність електролітів, моль/дм ³	
	При титруванні $V_{\text{кисл}}$	При титруванні $V_{\text{луг}}$
1	0,0844	0,094
2	0,0801	0,044
3	0,0513	0,0667

Таблиця 4 – Буферна ємність стандартних буферних розчинів [12].

Склад електроліту	Буферна ємність електролітів, моль/ дм ³
Калію тетраоксалат, 0,05	0,070
Калію тартрат, 0,034	0,027
Калію фталат, 0,05	0,016
Кальцію гідроксид нас., 0,0203	0,09

При вимірюванні в'язкості електролітів було встановлено закономірне її зменшення при підвищенні температури (рис. 1).

Емпіричну залежність коефіцієнта в'язкості електролітів від температури, яка базується на основі вакансійної моделі рідини [13] відповідає формулі:

$$\eta = C \cdot e^{\frac{\varepsilon}{kT}} \quad (4)$$

де k – стала Больцмана, Дж·К⁻¹ T – температура, К; C – практично не залежний від температури множник, який можна вважати константою.

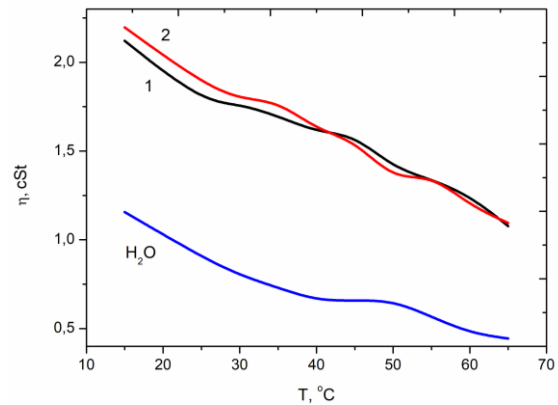


Рис. 1 – Вплив температури на в'язкість розчинів

З цієї формули витікає простий спосіб вимірювання енергії активації. Для цього було побудовано графічну залежність $\ln \eta - 1$, яка повинна бути лінійною:

$$\ln \eta = \text{const} + \frac{\varepsilon}{k} \left(\frac{1}{T} \right) = A \left(\frac{1}{T} \right) + B \quad (5)$$

Кутовий коефіцієнт нахилу A даної прямої дозволяє знайти значення енергії активації в'язкої течії:

$$\varepsilon = kA \quad (6)$$

Розраховане значення енергії активації для досліджуваних електролітів становить 3,43-3,68 еВ.

Висновки. Досліджено вплив температурного фактора на головні фізико-хімічні властивості комплексних цитратних електролітів осадження тернарних сплавів: електропровідність, буферну ємність і в'язкість.

Встановлено, що з підвищенням температури електропровідність електролітів прогнозовано зростає і досліджувані розчини є сильними електролітами.

Експериментально визначено значення буферної ємності для цитратних електролітів, доведено їх високу буферну ємність, тобто здатність зберігати стійкість до зміни рН.

Досліджено температурний коефіцієнт в'язкості електролітів, із застосування якого розраховано енергію активації в'язкої течії.

Список літератури:

- Кудрявцев Н. Т. Электролитические покрытия металлами. Москва: Химия, 1979. 359 с.
- Tsyntaru N. Modern Trends in Tungsten Alloys Electrodeposition with Iron Group Metals / N. Tsyntaru, H. Cesiulis, M. Donten, J. Sort, E. Pellicer, E.J. Podlaha-Murphy // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2012. V. 48, No. 6. P. 491–520.
- Podlaha E.J. Induced codeposition: III. Molybdenum alloys with nickel, cobalt and iron / E.J. Podlaha, D. Landolt // J. Electrochem. Soc. 1997. V. 144, No. 5. P. 1672–1680.
- Subramania A. Technical Communication electrocatalytic cobalt-molybdenum alloy deposits/ A. Subramania, A.R. Priya Sathiya, V.S. Muralidharan // Int. J. Hydrogen Energy. 2007. Vol. 32, № 14. P. 2843 – 2847.
- Yermolenko I.Yu. Composition, Morphology, and Topography of Galvanic Coatings Fe-Co-W and Fe-Co-Mo / [I.Yu. Yermolenko, M.V. Ved, N.D. Sakhnenko, Y.I. Sachanova] // Nanoscale Research Letters. 2017. Vol. 12. P. 352.
- Єрмоленко І.Ю. Електролітичні покриття сплавами заліза для зміцнення і захисту поверхні: монографія / Г.В. Каракуркі,

- М.В. Вєдь, І.Ю. Єрмоленко, М.Д. Сахненко. Харків: ФОП Панов А.М. 2017. 200 с.
- Пат.на корисну модель 108610 Україна, МПК C25D 3/56 (2006.01). Електроліт для нанесення покриттів сплавом залізо-кобальт-молібден / Єрмоленко І.Ю., Вєдь М.В., Сахненко М.Д., Сачанова Ю.І., Каракуркчі Г.В., Зюбанова С.І.; заявник і патентовласник НТУ «ХПІ». u2016 00398; заявл. 18.01.2016; опубл. 25.07.2016, Бюл. № 14.
 - Р. К. Салахова, В. В. Семеновичев, А. Б. Тихообразов Исследование удельной электропроводности электролитов хромирования и никелирования // Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета. С.: 2014. № 3. с. 70–78.
 - Кузнецов Ю.И. Прогресс в ингибировании коррозии металлов и модификация нанослоев на металлах/ Коррозия: материалы, защита. 2011. № 1. С. 1–10.
 - Багоцкий В. С. Основы электрохимии. М.: Химия, 1988. 400 с.
 - Сачанова Ю. І. Дослідження впливу густини струму на розсіювальну здатність комплексного електроліту, вихід за струмом та склад покриттів сплавами Fe–Co–Mo / Ю. І. Сачанова, М. Д. Сахненко, М. В. Вєдь, І. Ю. Єрмоленко / Вісник НТУ «ХПІ». Х.: НТУ «ХПІ». 2018. № 18. с. 85–88.
 - ДСТУ 8145:2015. Реактиви та особливо чисті речовини. Методи готування буферних розчинів / Нац. Стандарт України. Київ: Державне підприємство «Український науково-дослідний і навчальний центр проблем стандартизації, сертифікації та якості», 2016. 23 с.
 - Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. С. 221–229.
- References (transliterated)**
- Kudrjavcev N. T. Elektroliticheskie pokrytija metallami. Moskva: Himija, 1979. P 359.
 - Tsyntsaru N. Modern Trends in Tungsten Alloys Electrodeposition with Iron Group Metals / N. Tsyntsaru, H. Cesiulis, M. Donten, J. Sort, E. Pellicer, E. J. Podlaha-Murphy // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2012. V. 48, No. 6. pp. 491–520.
 - Podlaha E.J. Induced codeposition: III. Molybdenum alloys with nickel, cobalt and iron / E.J. Podlaha, D. Landolt // J. Electrochem. Soc. 1997. V. 144, No. 5. P. 1672–1680.
 - Subramania A. Technical Communication electrocatalytic cobalt-molibdenum alloy deposits / A. Subramania, A.R. Priya Sathiya, V. S. Muralidharan// Int. J. Hydrogen Energy. 2007. Vol. 32, № 14. pp. 2843 – 2847.
 - Yermolenko I.Yu. Composition, Morphology, and Topography of Galvanic Coatings Fe-Co-W and Fe-Co-Mo / [I. Yu. Yermolenko, M. V. Ved, N. D. Sakhnenko, Y. I. Sachanova] // Nanoscale Research Letters. 2017. Vol. 12. P. 352.
 - Yermolenko I. Yu. Elektrolitichni pokryttja splavami zaliza dlja zmicennnja i zahistu poverhni : monografija / G. V. Karakurkchi, M. V. Ved', I.Yu. Yermolenko, M. D Sahnenko. – Harkiv: FOP Panov A.M., 2017. P 200.
 - Pat.na korisnu model' 108610 Ukraina, MПК C25D 3/56 (2006.01). Elektrolit dlja nanesennja pokryttiv splavom zalizo-kobal't-molibden / Yermolenko I. Yu., Ved' M. V., Sahnenko M. D., Sachanova Yu. I., Karakurkchi G. V., Ziubanova S. I.; zajavnik i patentovlasnik NTU «HPІ». u2016 00398; zajavl. 18.01.2016; opubl. 25.07.2016, Bjul. № 14.
 - R. K. Salahova, V. V. Semenychev, A. B. Tihoobrazov Issledovanie udel'noj jelektroprovodnosti jelektrolitov hromirovanija i nikelirovaniya // Vestnik Samarskogo gosudarstvennogo ajerokosmicheskogo universiteta. S.: 2014. № 3. pp. 70–78.
 - Kuznecov Yu.I. Progress v ingibirovanii korrozii metallov i modifikacija nanoslojev na metallah/ Korrozija: materialy, zashhita. 2011. № 1. pp. 1–10.
 - Bagockij V. S. Osnovy jelektrohiiii. M.: Himija, 1988. 400 P.
 - Sachanova Ju. I. Doslidzhennja vplivu gustini strumu na rozsijuval'nu zdattnist' kompleksnogo elektrolitu, vihid za strumom ta sklad pokriviv splavami Fe-Co-Mo / Yu.I.Sachanova, M. D. Sahnenko, M.bV. Ved', I.bYu. Ermolenko /Visnik NTU «HPІ». H.: NTU «HPІ». 2018. № 18. pp. 85–88.
 - DSTU 8145:2015. Reaktivni ta osoblivo chisti rechovini. Metodi gotuvannja bufernih rozchiniv / Nac. Standart Ukraini. Kiiv: Derzhavne pidpriemstvo «Ukrains'kij naukovo-doslidnij i navchal'nij centr problem standartizacii, sertifikacii ta jakosti», 2016. P 23.
 - Frenkel' Ja. I. Kineticheskaja teorija zhidkостей. L.: Nauka, 1975. pp. 221–229.

Nadiiшла (received) 15.10.2018

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Сахненко Микола Дмитрович (Сахненко Николай Дмитриевич, Sakhnenko Nikolay Dmtryevych) – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач кафедри фізичної хімії, Харків, тел.: (050) 289–89–97, e-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua

Вєдь Марина Віталіївна (Вєдь Марина Витальевна, Ved' Maryna Vitaliyevna) – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри загальної та неорганічної хімії, Харків, тел.: (050) 161–80–36, e-mail: ymv@kpi.kharkov.ua

Єрмоленко Ірина Юрійівна (Єрмоленко Ирина Юрьевна, Yermolenko Irina Yuriyevna) – доктор технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», старший науковий співробітник, Харків, тел. (050) 302–05–34, e-mail: kirilesha72@gmail.com

Сачанова Юлія Іванівна (Сачанова Юлия Ивановна, Sachanova Yuliia Ivanovna) – аспірант, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», молодший науковий співробітник, Харків, тел. (095) 854–75–94, e-mail: organick@ukr.net.