

Д.Т. ОМАРОВА, магістрант, *В.О. САВЧЕНКО*, аспірант,
Н.Д. САХНЕНКО, докт. техн. наук, проф.,
М.В. ВЕДЬ, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»

ОЦЕНКА СТАБИЛЬНОСТИ ЦИТРАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА

Досліджена експлуатаційна стабільність цитратного електроліту осадження сплаву Fe – Co. Цей показник оцінювали на основі фотоколориметричного змісту іонів Fe³⁺ в розчині. Отримані дані підтвердили теоретичні відомості про те, що цитрат-іон являється лігандом, який забезпечує утворення комплексів з іоном Fe³⁺, і тим самим сприяє стабілізації електроліту.

Stability of citrate electrolyte was investigated. Estimations of this indication were based on measuring optic density of solution by photocolourimetr. The facts were obtained got us confirmation that citrate ion is very important component in electrolytes contain iron. This ion ensures formation of complexes. Thus we can get more qualitative coats and prolong work time of electrolyte.

Основная проблема при работе с электролитами, предназначенными для осаждения покрытий железом и его сплавами, - наличие в них ионов Fe³⁺, которые являются сильнейшими окислителями и значительно осложняют процесс получения покрытий [1]. Их присутствие ухудшает качество покрытий, прочность сцепления с основой, негативно сказывается и на функциональных характеристиках, что влечёт за собой увеличение затрат материалов и энергии. В связи с этим возникает необходимость контроля содержания ионов Fe(III) в рабочих растворах и разработка путей либо полного их устранения, либо снижения концентрации до предельно возможного минимума.

Нами было высказано предположение, что среди нетоксичных электролитов осаждения сплавов кобальт – железо наиболее стабильным во времени будет цитратный электролит. Данный факт основан на том, что цитрат - ион, как эффективный лиганд, может связывать катионы металлов, в том числе Fe³⁺, в достаточно прочные комплексы, что и позволяет работать с цитратными электролитами на протяжении длительного времени [2]. Диапазон pH устойчивой работы цитратного электролита для нанесения сплавов кобальта составляет 4,5 – 6,0. В таких условиях цитрат-ионы в растворе находятся в монопротонированной либо депротонированной форме (рис. 1).

С учетом конкуренции гидроксоний-иона и ионов-комплексобразова-

вателей за ассоциацию с Cit-ионом можно утверждать, что в указанном интервале pH в растворе будут присутствовать комплексы железа с депротонированным лигандом вида FeCit. Указанные комплексы являются более прочными в сравнении с цитратными комплексами Fe²⁺ ($K_n(\text{FeCit}) = 1,41 \cdot 10^{-12}$, $K_n(\text{FeCit}^-) = 8,31 \cdot 10^{-4}$) [3]. Вследствие низкой концентрации ионы Fe³⁺ не будут участвовать в реакциях сплавообразования, что оптимизирует процесс формирования покрытия. Проверка этой гипотезы и составила предмет нашего исследования.

Для определения концентрации ионов Fe(III) был использован фотоколориметрический метод. Указанный метод основан на принципе существования пропорциональной зависимости между светопоглощением и концентрацией поглощающего вещества. Фотоколориметрические методы, использующие сравнительно несложную аппаратуру, обеспечивают хорошую точность (1-2 отн.%) и широко применяются в количественном анализе (определение концентрации растворов).

В основе данного метода анализа лежит закон Бугера-Ламберта-Бера – основной закон светопоглощения:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon_{\lambda} c l}, \quad (1)$$

где I – интенсивность светового потока, прошедшего через слой окрашенного вещества; ε_{λ} – молярный коэффициент светопоглощения, величина которого зависит от природы растворенного вещества, температуры, растворителя и длины волны света; c – концентрация растворенного вещества; l – толщина поглощающего слоя; I_0 – интенсивность падающего светового потока.

Согласно этому закону, оптическая плотность раствора D прямо пропорциональна концентрации растворенного вещества, толщине слоя раствора и молярному коэффициенту светопоглощения:

$$D = \varepsilon_{\lambda} c \cdot l \quad (2)$$

Таким образом, измеряемая при помощи фотоколориметра оптическая плотность D в растворе, является показателем изменения концентрации определяемого вещества [4].

С использованием серии эталонных растворов, содержащих разные количества определяемого вещества, была построена калибровочная зависи-

мость (рис. 2). Для определения оптической плотности в фотоколориметре отбирали 5 мл рабочего раствора, добавляли 1 мл концентрированной соляной кислоты HCl и непосредственно перед отбором пробы в бюретку фотоколориметра добавляли 3 мл 15 %-го раствора роданида калия KCNS, после чего электролит менял цвет от прозрачного до розового разной интенсивности, в зависимости от состава (чем больше ионов Fe^{3+} , тем насыщеннее окраска). Изменение цвета электролита объясняется тем, что свободные ионы Fe^{3+} связываются в комплексы $[Fe(CNS)_6]^{3-}$, которые и придают раствору розовую окраску. Чем выше их содержание, тем больше значения оптической плотности D [2].

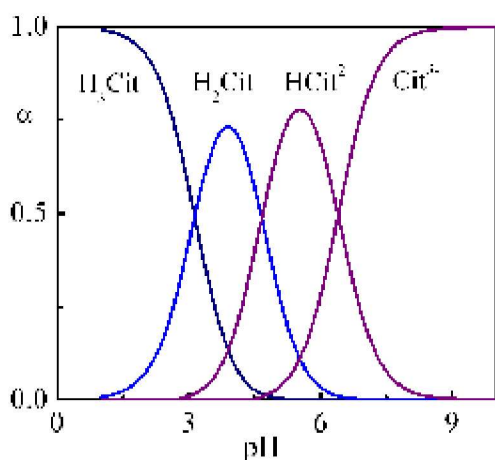


Рис. 1. Ионные равновесия в растворе цитратной кислоты

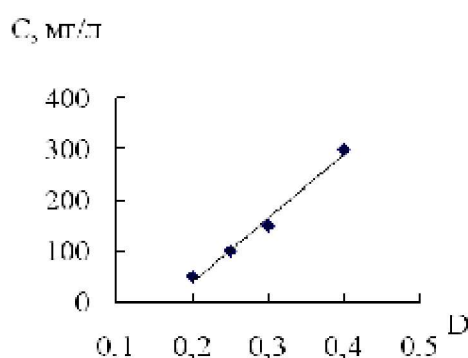


Рис. 2. Калибровочная зависимость для определения концентрации ионов Fe^{3+} по оптической плотности раствора

Для оценки степени стабильности цитратного электролита были приготовлены 4 раствора разных составов, но одинаковой мольной концентрации соли железа и борной кислоты как буфера ($c(FeSO_4) = c(H_3BO_3) = 0,2$ моль/л). Раствор I содержал только два основных компонента, в растворы II и III был добавлен также цитрат натрия в соотношении к соли железа 1 : 1 и 0,5 : 1 соответственно, раствор IV был приготовлен идентично раствору II, но с добавлением аскорбиновой кислоты в количестве 0,2 г/л. Согласно литературным данным, аскорбиновая кислота восстанавливает Fe(III) до Fe(II), предотвращая окисление электролита и выпадение осадка гидроксида железа (III), что обеспечивает стабильность раствора и качество покрытия [6].

Оптическую плотность измеряли как в свежеприготовленных растворах, так и в процессе их экспозиции: дальнейшие измерения в образцах электро-

литов были проведены через 7 и 22 сут. Для этого каждый раствор разбавляли таким образом, чтобы получить концентрацию железа $5 \cdot 10^{-4}$ г/л.

В результате проведенных измерений для растворов № I – IV были получены значения оптической плотности $D(t)$ и на основании результатов измерений с помощью калибровочной зависимости определена концентрация ионов Fe^{3+} (рис. 3).

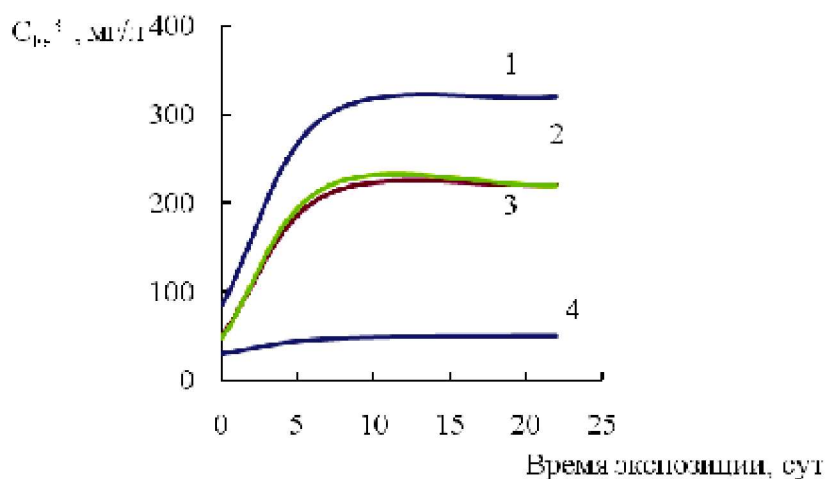


Рис. 3. Хронограммы концентрации Fe^{3+} .

Номер зависимости соответствует номеру исследованного электролита

Полученные данные подтверждают тот факт, что цитрат-ионы, действительно улучшают стабильность электролитов. Также установлено, что добавление аскорбиновой кислоты в сочетании с цитратом способствует значительному повышению устойчивости рабочих растворов. Таким образом, указанный подход может оказаться весьма перспективным для создания стабильных электролитов нанесения покрытий сплавами металлов подгруппы кобальта с необходимыми функциональными свойствами.

Список литературы: 1. Вячеславов П.М. Электролитическое осаждение сплавов. / П.М. Вячеславов. – Л.: Машиностроение, 1977. – 256 с. 2. Садаков Г.А. Гальванопластика: справочное пособие / Г.А. Садаков. – М.: Машиностроение, 1987. – 345 с. 3. Справочник химика: [в 6 т.] / гл. ред. Б.П. Никольский. – Л.: Химия, 1965. – Т. 3. – 1008 с. 4. Булатов М.И. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа / М.И. Булатов, И.П. Калинин. – Л.: Химия, 1972. – 408 с. 5. Крешков А.П. Основы аналитической химии: качественный и количественный анализ: учебник для хим.-технол. спец. вузов: в 3 кн. / А.П. Крешков. – [3-е изд., перераб]. – М.: Химия, 1970. – Кн. 1: Теоретические основы. Качественный анализ. – 472 с. 6. Бельиньски Е. Электроосаждение и коррозия сплавов кобальта / Е. Бельиньски, М. Реммаш, А. Бельиньска // Электрохимия, гальванотехника и обработка поверхности. – 2001. – № 1. – С. 4.