

ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ ЦИТРАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА, ИСПОЛЬЗУЕМОГО ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОБАЛЬТ-ВОЛЬФРАМОВЫХ ПОКРЫТИЙ

С.С. Белевский*, А.П. Косова**, С.П. Ющенко***, Е.А. Яхова**,
А.И. Шульман**, А.И. Дикусар****

*Институт прикладной физики АН Республики Молдова,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, dikusar@phys.asm.md
**Приднестровский госуниверситет им. Т. Г. Шевченко, ул. 25 Октября, 128, г. Тирасполь

Электролитические покрытия сплавами на основе металлов группы железа с тугоплавкими металлами, получаемые из цитратных и глюконатных растворов, благодаря своим функциональным свойствам являются наилучшими кандидатами на замену широко используемых в настоящее время электролитических хромовых покрытий [1–9]. В работе [10], посвященной исследованию изменения свойств цитратного электролита для получения кобальт-вольфрамовых покрытий в процессе их длительной проработки, отмечалось, что эти свойства могут изменяться не только в процессе электролиза, но и при длительной выдержке электролита после его приготовления. Настоящая статья посвящена детальному исследованию временных изменений свойств цитратного электролита, используемого для получения кобальт-вольфрамовых покрытий.

Методика эксперимента

Исследование электропроводности. В настоящей работе временные изменения свойств цитратного электролита оценивали в основном по изменению его электропроводности, которую определяли с использованием кондуктометра КЭЛ-1М2 и платиновых электродов. Основным раствором, электропроводность которого измеряли, служил раствор, применяемый в качестве электролита для получения нанокристаллических кобальт-вольфрамовых покрытий следующего состава, моль/л: Na_2WO_4 – 0,2; CoSO_4 – 0,2; $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (лимонная кислота) – 0,04; $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (цитрат натрия) – 0,25; H_3BO_3 – 0,65 (рН = 6,7) [5, 6, 9–15]. Для сравнения проводили измерения электропроводности составляющих этого электролита, а именно водного раствора сульфата кобальта (0,2 М, рН = $3,4 \pm 0,2$), а также растворы сульфата кобальта (0,2 М) в цитратной буферной смеси при различных значениях рН (4; 6,4; 7,3). Последние содержали все компоненты исходного электролита без вольфрамата натрия. В качестве измеряемой использовали величину удельной электропроводности (См/м). Поскольку исходный раствор имел значение рН, равное 6,7, подкисление при измерениях электропроводности (а также вязкости, см. ниже) осуществляли добавлением лимонной кислоты, а подщелачивание – раствора щелочи.

Электропроводность измеряли в течение нескольких месяцев после их приготовления. Поскольку специальных мер по термостатированию растворов не предпринимали, в отдельных измерениях были получены температурные зависимости (при различных рН как общего раствора, так и его составляющих). Поэтому все временные изменения представлены ниже в виде значений удельной электропроводности, отнесенной к определенной (фиксированной) температуре раствора.

Измерение вязкости. С целью определения природы наблюдаемых изменений вязкость растворов измеряли с помощью вискозиметра Убеллоде (диаметр капилляра – 0,54 мм). В качестве измеряемой величины использовали значения кинематической вязкости ($\text{см}^2/\text{с}$, сСт). Коррекцию на изменение температуры осуществляли так же, как и в случае измерения электропроводности.

Хроматография с использованием гель-фильтрации растворов. Для определения причин изменения свойств раствора электролита его подвергали гель-хроматографическому разделению на компоненты.

В настоящей работе использовали хроматографическую колонку диаметром 1,0 и высотой 108 см с наполнителем “Molselect G-10”. Данный сорбент позволяет разделять компоненты раствора в зависимости от их молекулярной массы, причем соединения с большей молекулярной массой вы-

ходят из колонки быстрее (при меньшем объеме носителя, прошедшего через колонку). Образцом для хроматографического разделения служил электролит указанного выше состава с pH = 6,8. Носителем для хроматографической колонки служил раствор состава (моль/л): C₆H₈O₇ (лимонная кислота) – 0,04; Na₃C₆H₅O₇ (цитрат натрия) – 0,25; H₃BO₃ – 0,65 с pH = 6,8 в соответствии с pH, использованным для разделения образца. Температура окружающей среды была постоянной и составляла 29°C. Для прокачивания носителя использован перистальтический насос “Peristaltic Pump P-3”. Скорость потока жидкости через колонку равнялась 38,76 мл/час.

Объем вносимого в колонку образца составлял 1,18% от ее полного объема. Выходящий из хроматографической колонки раствор разделялся на фракции, которые в дальнейшем использовались в оптических измерениях. Фракции отбирались каждые 2 мин. Спектры проб в ультрафиолетовой и видимой частях спектра снимали с помощью двулучевого спектрофотометра “Spectrum M 40”. Для построения зависимостей оптической плотности от объема пропущенного носителя, выбирали значения оптической плотности при постоянной длине волны, соответствующей максимальному поглощению растворов фракций в рассматриваемой части оптического спектра.

Результаты и их обсуждение

Временные изменения электропроводности. В таблице представлены результаты измерений удельной электропроводности сразу после приготовления растворов и после длительного их хранения при контакте с кислородом воздуха. Хранение электролита осуществляли в закрытой мерной колбе, то есть его контакт с кислородом воздуха был ограниченным. Следует отметить, что изменения наблюдались для всех исследованных растворов, однако в количественном отношении они были существенно различными. Для всех растворов, кроме основного кобальт-вольфрамового цитратного электролита, изменения: 1) были в пределах нескольких процентов в течение двух месяцев; 2) первую неделю после приготовления электролита наблюдались колебания измеренных значений (см. таблицу). Это позволило для электролитов 1–4 рассчитать средние значения в первую неделю после приготовления, а также стандартные отклонения как для первой недели измерений, так и после двух месяцев (в соответствующих колонках таблицы представлены средние значения вместе со стандартными отклонениями).

*Временная зависимость удельной электропроводности (См/м) электролитов**

№ п/п	Электролит	Электропроводность κ (См/м)		$\frac{\kappa_n - \kappa_k}{\kappa_n} 100\%$
		Начальная κ _н (первая неделя)	Конечная κ _к (40 – 60 дней)	
1	CoSO ₄ (0,2 М) pH=3,4 ± 0,2	1,37 ± 0,06	1,30 ± 0,02	5,1
2	Цитрат Со (0,2М) pH = 4	3,19 ± 0,03	2,95 ± 0,04	7,5
3	Цитрат Со (0,2М) pH = 6,4	3,72 ± 0,20	3,43 ± 0,06	7,8
4	Цитрат Со (0,2М) pH = 7,3	4,33 ± 0,08	4,16 ± 0,03	3,9
5	Цитратный кобальт - вольфрамовый электролит pH = 6,7	4,73	3,24 ± 0,04	31,5

*Значения для растворов 1 – 4 соответствуют температуре 20°C, а 5 – 16°C.

Из результатов, представленных в таблице, видно, что, например, для раствора, содержащего аква-комплекс кобальта (раствор 1), изменения за два месяца хранения находятся в пределах ошибки измерения (приблизительно 5% при стандартном отклонении измерений, сделанных в первую неделю, около 4%). Вероятной причиной подобных изменений может быть частичное окисление Со(II).

Вследствие комплексообразования электропроводность цитратного комплекса кобальта существенно выше, кроме того, она изменяется в зависимости от pH (электролиты 2–4). Следует отметить, что (опять же вследствие комплексообразования) на измеряемые значения электропроводности определяющее влияние оказывает то, каким образом достигается конкретное значение pH – добавлением лимонной или серной кислот (рис. 1). Результаты, приведенные в таблице для растворов 2–4, получены путем доведения до необходимого значения pH растворами лимонной кислоты.

Однако и в этих случаях изменения электропроводности за два месяца хранения раствора находятся в пределах нескольких процентов (см. таблицу). Значительно более резкие изменения κ наблюдаются в случае цитратного кобальт-вольфрамового электролита (раствор 5, табл., рис. 2).

Уже в первые 10 дней после приготовления электропроводность изменяется более чем на 20% (рис. 2), а после двух месяцев хранения она уменьшается более чем на 30% (см. таблицу). Столь серьезные изменения требовали ответа на вопрос о причинах, их вызывающих.

Влияние pH раствора на электропроводность и вязкость исследованных систем. Сопоставление результатов, представленных на рис.1, 3 и 4, показывает, что комплексообразование влияет на изменение как электропроводности, так и вязкости растворов, причем в большей степени изменение вязкости наблюдается для смешанного раствора электролита (рис. 4). Видно, что в данном случае (как в кислой области pH, так и щелочной) имеет место существенное повышение вязкости (рис. 4). Можно констатировать также, что наблюдается определенная взаимосвязь между результатами измерения электропроводности и вязкости исследованных растворов.

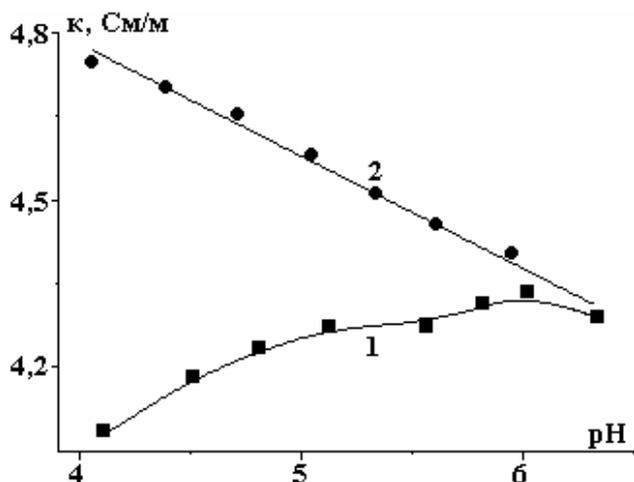


Рис. 1. Влияние pH на удельную электропроводность цитратного кобальт-вольфрамового электролита при 23°C. Подкисление – лимонной (1) и серной (2) кислотами

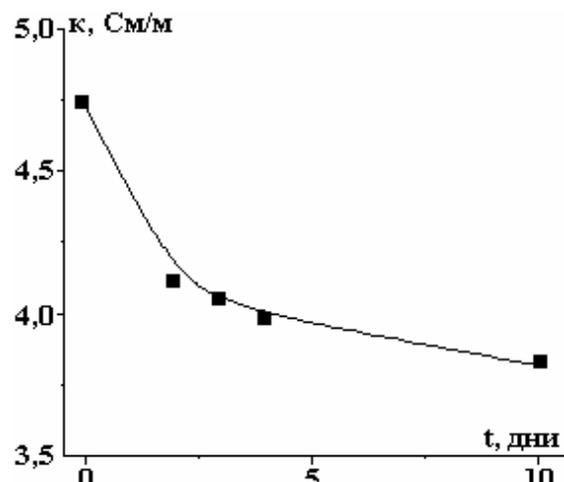


Рис. 2. Изменение удельной электропроводности цитратного кобальт-вольфрамового электролита при 16°C в первые 10 дней после его приготовления

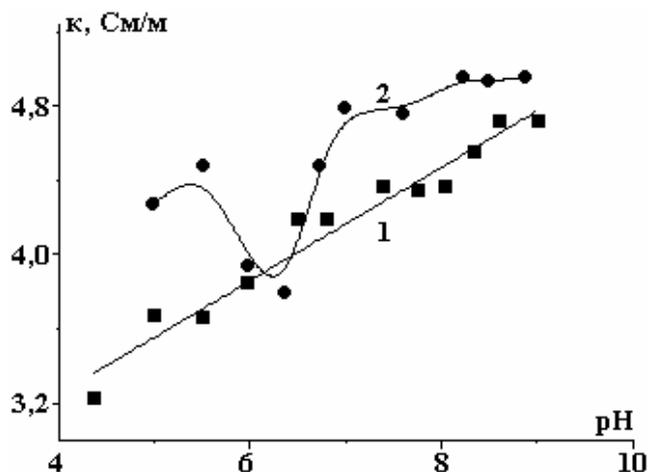


Рис. 3. Зависимость удельной электропроводности 0,2 М цитратного раствора кобальта (1) и цитратного кобальт-вольфрамового электролита (2) при 20°C от pH

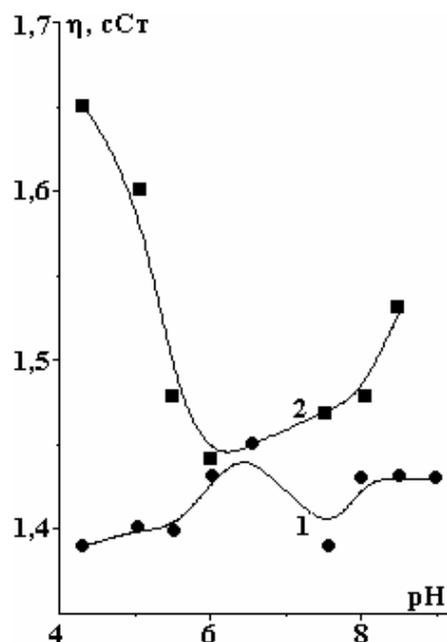


Рис. 4. Зависимость кинематической вязкости 0,2 М цитратного раствора Со (1) и цитратного кобальт-вольфрамового электролита (2) при 20°C от pH

Наиболее вероятной причиной такого поведения является образование продуктов комплексообразования с достаточно высокой молекулярной массой. Вследствие этого происходит снижение электропроводности в области кислых значений pH (как для цитратного комплекса кобальта, так и

кобальт-вольфрамового электролита, рис. 3). Рост же электропроводности в щелочной области (сопровождающийся увеличением вязкости кобальт-вольфрамового раствора) обусловлен тем, что изменение рН в этом случае достигалось добавлением щелочи.

Из представленных результатов следует, что комплексообразование в смешанном электролите, содержащем цитратные комплексы кобальта и вольфрама, может сопровождаться образованием комплексных соединений с повышенной молекулярной массой, возможно, полиядерных гетерометаллических комплексов этих элементов.

Хроматографическое исследование особенностей систем с использованием гель-фильтрации. Приведенные выше особенности исследуемых систем получены на основе изучения влияния рН на свойства растворов. Однако соответствующие измерения электропроводности, проведенные при длительном хранении, показали, что изменения рН в этих условиях не происходит. С другой же стороны, кажется очевидным, что именно образование полиядерных гетерометаллических цитратных комплексов кобальта и вольфрама с высокой молекулярной массой может быть причиной наблюдаемых изменений электропроводности. В пользу этого утверждения могут свидетельствовать результаты гель-хроматографического анализа, приведенные на рис. 5, 6.

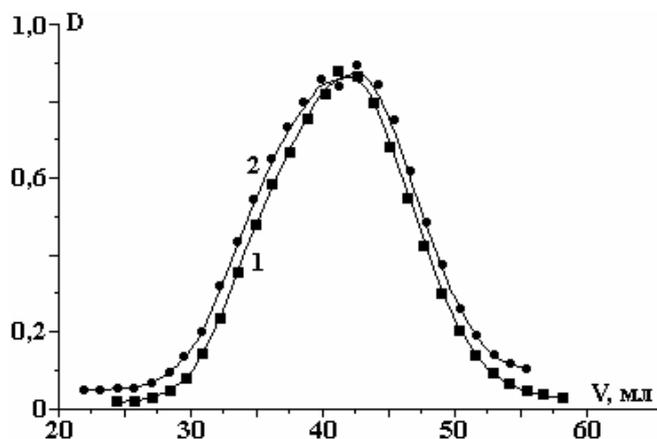


Рис. 5. Хроматограммы цитратного кобальт-вольфрамового свежеприготовленного электролита (1) и после 3,5 месяца хранения (2). Оптическая плотность растворов D фиксировалась в ультрафиолетовой области спектра (253 нм)

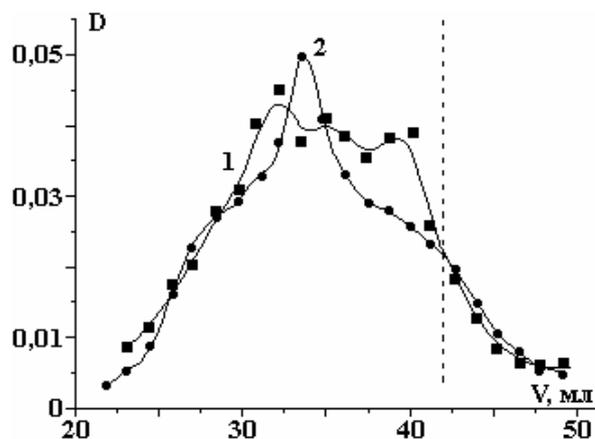


Рис. 6. Хроматограммы цитратного кобальт-вольфрамового свежеприготовленного электролита (1) и после 3,5 месяца хранения (2). Оптическая плотность растворов D фиксировалась в видимой области спектра (515 нм). Штриховая линия соответствует максимуму поглощения фракций в ультрафиолетовой области спектра (рис. 5)

Из представленных данных следует, что различные фракции исследуемого электролита по-разному ведут себя во времени. Для фракций, поглощающих в ультрафиолетовой области спектра, практически никаких изменений во времени не происходит (рис. 5). (Небольшие различия в хроматограммах могут скорее всего свидетельствовать о точности использованного нами варианта хроматографического разделения.)

С учетом того, что поглощение в ультрафиолетовой области может быть обусловлено либо вольфрамат-ионом, либо его цитратным комплексом (менее вероятно, хотя не исключено наличие в них смешанных гетерокомплексов), а также того, что выход этих фракций из хроматографической колонки происходит после пропускания значительного объема носителя, эти фракции представляют собой фракции раствора с относительно низкой молекулярной массой. И именно эти фракции раствора практически не претерпевают никаких изменений во времени.

С другой стороны, для фракций, поглощающих в видимой области, наблюдаются значительные изменения (рис. 6). Во-первых, видно, что они представляют собой продукты с большей молекулярной массой (максимумы поглощения смещены в область меньших объемов элюирования). Во-вторых, со временем как минимум несколько форм комплексов трансформируются в меньшее их количество с преобладанием одной из форм.

Поскольку речь идет о поглощении в видимой области спектра, можно считать, что фракции с повышенной молекулярной массой представляют собой либо цитратные комплексы кобальта, либо (что более вероятно) смешанные гетерокомплексы. И очевидно, что именно трансформация во времени этих комплексов является одной из причин изменения свойств раствора.

Действительно, для цитратных комплексов, не содержащих иона вольфрамата: а) отсутствуют существенные изменения электропроводности во времени; б) не наблюдаются значительные изменения вязкости, характерные для смешанных гетерокомплексов металлов.

Приведенные результаты в совокупности позволяют утверждать, что наблюдаемые изменения свойств кобальт-вольфрамового цитратного электролита, используемого для получения электролитических сплавов CoW, обусловлены: а) образованием смешанного гетероядерного комплекса непосредственно в растворе (вероятно, полимерного); б) кинетикой комплексообразования составляющих раствора с повышенной молекулярной массой.

Заключение

Исследование электропроводности цитратного раствора, используемого для получения кобальт-вольфрамовых покрытий и содержащего сульфат кобальта (0,2 М) и вольфрамат натрия (0,2 М), показало, что она, в отличие от водного раствора сульфата кобальта и цитратных комплексов кобальта при той же концентрации, существенно изменяется во времени (падает). Показано, что наблюдаемые изменения обусловлены образованием смешанного гетероядерного комплекса непосредственно в растворе (вероятно, полимерного). Фракционирование раствора с использованием гель-фильтрации показало, что наблюдаемые изменения обусловлены изменениями составляющих раствора с более высокой молекулярной массой.

Финансирование работы осуществлялось в рамках государственных программ Республики Молдова “Электрофизико-химические поверхностные процессы микро- и нанометрического масштаба”, “Многослойные наноструктурированные материалы, получаемые электрохимически: изучение трибологических, коррозионных и магнитных свойств”.

Авторы выражают благодарность профессору А.Д. Шутову за помощь в подготовке проведения хроматографических экспериментов и обсуждению их результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Brenner A. *Electrodeposition of Alloys*. New York: Academic Press Inc. 1963.
2. Eliasz N., Gileadi E. Induced codeposition of alloys of Tungsten, Molybdenum and Rhenium with transition metals. *Modern Aspects of Electrochemistry*. 2008, **42**, 191–301. Springer: New York.
3. Васько А.Т. *Электрохимия молибдена и вольфрама*. Киев: 1977.
4. Weston D.P., Shipway P.H., Harris S.J., Cheng M.R. Friction and Cobalt-Tungsten alloy coatings for replacement of electrodeposited Chromium. *Wear*. 2009, **267**, 934–943.
5. Tsyntsar N., Belevskii S., Dikumar A., Celis J.P. Tribological behavior of electrodeposited cobalt-tungsten coatings: dependence on current parameters. *Trans. Inst. Metal Finish*. 2008, **86**, 301–307.
6. Tsyntsar N., Belevskii S., Volodina G.F., Bersirova O.N., Yapontseva Yu.S., Kublanovskii V.S., Dikumar A.I. Composition, structure, and corrosion properties of coatings of CoW electrodeposited under direct current. *Surf. Eng. Appl. Electrochem*. 2007, **43**(5), 312–317.
7. Santana R.A.C., Campos A.R.N., Medeiros E.A., Oliveira A.L.M., Silva L.M.F., Prasad Sh. Studies on electrodeposition and corrosion behavior of Ni-W-Co amorphous alloy. *J. Mater. Sci*. 2007, **42**(22), 9137–9144.
8. Bobanova Zh.I., Dikumar A.I., Cesiulis H., Celis J.P., Tsyntsar N.I., Prosycevas I. Micromechanical and tribological properties of nanocrystalline coatings of Iron-Tungsten electrodeposited from citrate-ammonia solutions. *Russian J. Electrochem*. 2009, **45**(8), 895–901.
9. Tsyntsar N., Cesiulis H., Bobanova J., Croitor D., Dikumar A., Celis J.-P. Electrodeposition and tribological characterization Co-W and Fe-W alloys. *Proceedings of the Int. Conference Balttrib 2009*. 19–21 November 2009, Kaunas, Lithuania. 259–264.
10. Silkin S.A., Belevskii S.S., Tsyntsar N.I., Shulman A.I., Shcuplyakov A.N., Dikumar A.I. Influence of long-term operation of electrolytes on the composition, morphology and stress-strain properties of surfaces produced at deposition of Co-W coatings from citrate solutions. *Surf. Eng. Appl. Electrochem*. 2009, **45**(1), 1–12.
11. Силкин С.А., Тиньков О.В., Петренко В.И., Цынцару Н.И., Дикусар А.И. Electrodeposition of the Co – W alloys: Role of the temperature. *Surf. Eng. Appl. Electrochem*. 2006, (4), 7–13.
12. Tsyntsar N., Dikumar A., Cesiulis H., Celis J.-P., Bobanova J., Sidelinikova S., Belevskii S., Yapontseva Yu., Bersirova O., Kublanovsky V. Tribological and corrosion properties of electrochemical coatings on the base of cobalt and iron superalloys. *Powder Metallurgy and Metals Ceramics*. 2009, (7/8), 66–78.

13. Kublanovsky V., Bersirova O., Yapontseva Yu., Tsyntaru N., Belevsky S., Dikumar A. Pulse electrodeposition of cobalt – tungsten alloys from citrate electrolyte on steel, its corrosion characteristics. *Physico-Chemical Mechanics of Materials*. 2007, (6), 80–90.
14. Belevskii S.S., Tsyntaru N.I., Dikumar A.I. Electrodeposition of nanocrystalline Co-W coatings from citrate electrolytes under controlled hydrodynamic conditions. Part 2: The electrodeposition rate and composition of the coatings. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2010, **46**(2), 91–99.
15. Silkin S.A., Belevskii S.S., Gradinar A.S., Petrenko V.I., Yakovets I.V., Tsyntaru N.I., Dikumar A.I. Electrodeposition of nanocrystalline Co-W coatings from citrate electrolytes under controlled hydrodynamic conditions: Part 3. The micro- and macrodistribution of the deposition rates, the structure and the mechanical properties. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2010, **46**(3), 206–214.

Поступила 20.08.10

Summary

Investigation of the citrate solution (contain cobalt sulfate 0,2M and sodium tungstate 0,2M) electroconductivity for obtaining of cobalt – tungsten coating is carry out. It is search out significant decreasing in time of this solution conductivity in comparison with aqueous and citrate complexes of cobalt. It was show that observed changes conditioned by generation of mixed heteronuclea complex (probably polymeric) in solution. The fractionation of solution with gel filtration show that all changes was caused by transformation of substance with high molecular weight.
