

А.А. ВНУКОВ, научный сотрудник, НМетАУ, Днепропетровск,
Е.Э. ЧИГИРИНЕЦ, докт. техн. наук, проф., НТУУ «КПИ», Киев,
И.Г. РОСЛИК, канд. техн. наук, проф. НМетАУ, Днепропетровск,
В.В. КАБАЦКАЯ, аспирант, НМетАУ, Днепропетровск

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕДНЫХ ПОРОШКОВ

У роботі розглянута можливість одержання мідного електролітичного порошку з розміром частинок менш 20 мкм, що мають корозійну стабільність і плинність. З цією метою був досліджений вплив концентрації основних компонентів сірчанокислового електроліту і функціональних добавок на розмір і морфологію частинок мідного електролітичного порошку. У якості функціональних добавок, що забезпечують високу корозійну стабільність порошку, в електроліт вводили бензотріазол і бензойну кислоту.

В работе рассмотрена возможность получения медного электролитического порошка с размером частиц менее 20 мкм, обладающего коррозионной стабильностью и текучестью. С этой целью исследовано влияние концентрации основных компонентов сернокислового электролита и функциональных добавок на размер и морфологию частиц медного электролитического порошка. В качестве функциональных добавок, обеспечивающих высокую коррозионную стабильность порошка, в электролит вводили бензотриазол и бензойную кислоту.

The paper considers the possibility of electrolytic copper powder obtaining, with a particle size less than 20 microns, having corrosion stability and fluidity. To this end, investigated the influence of the main components of sulfate electrolyte and additives concentrations on the size and morphology of electrolytic copper powder. As functional additives to ensure high corrosion stability of the powder in the electrolyte was injected benzotriazole and benzoic acid.

Постановка проблемы. Электролитический метод позволяет получать химически чистые порошки металлов, которые имеют уникальные, стабильные свойства (дендритная форма, плотная текстура частиц). Свойства таких порошков регулируют не только в процессе переработки (сушки, размола, отсева, шихтовки), но и варьированием параметров электролитического осаждения [1].

Сравнительный анализ различных методов получения медного порошка с электролитическим методом позволяет сделать вывод, что они значительно менее рентабельны, и качество получаемого продукта в отношении формы и размера частиц мало удовлетворяет потребителя.

Это делает электролиз наиболее целесообразным методом получения порошкообразной меди, тем более, что положение меди в ряду электронапряжений металлов позволяет даже при применении не вполне чистых исходных материалов получать однородную стандартную продукцию высокой степени чистоты.

Основной областью применения медного порошка является порошковая металлургия, где он используется для создания различных видов изделий конструкционного, антифрикционного и электротехнического назначения, а также композиционных материалов. Но при этом сам порошок является полупродуктом из меди, к которому предъявляются определенные требования.

Как материал порошок должен отвечать заданному химическому составу, иметь соответствующую насыпную плотность.

Как изделие он должен иметь зерно определенной формы, необходимое электрическое сопротивление и удельную поверхность [2].

В то же время медные порошки, полученные методом электролиза, имеют ряд недостатков.

В первую очередь – это низкая насыпная плотность и практически нулевая текучесть, что значительно затрудняет процесс формования заготовок в промышленных условиях.

Кроме того, производимые в настоящее время методом электролиза медные порошки имеют достаточно большой размер частиц (50 – 200 мкм), тогда как современные технологии требуют получения микропорошков (размером до 20 мкм) и нанопорошков.

Это, в свою очередь, позволит получать спеченные порошковые изделия с использованием высокоэнергетических методов формования, таких как горячее прессование, инжекционное и мундштучное формование, позволяющих значительно повысить их уровень механических свойств [3].

К недостаткам медных электролитических микропорошков можно отнести и высокую степень окисленности поверхности частиц из-за малых размеров и сильно развитой поверхности.

Варьирование химического состава электролита позволяет влиять на структуру, размер, форму и химический состав порошков.

В частности, введение в состав электролита химически-активных соединений (комплексообразователей и поверхностно-активных веществ) позволяет получать более стабильные порошки с повышенными технологическими свойствами и требуемым размером частиц [4].

Цели и задачи исследований. Целью настоящей работы явилась оптимизация состава электролита для получения ультратонких медных электролитических порошков с размером частиц до 20 мкм с повышенными технологическими свойствами и высокой антикоррозионной стабильностью.

Для достижения поставленной цели в работе авторами предложен оптимизированный режим проведения процесса электролиза, с учетом значительного влияния на размер частиц медного осадка скорости циркуляции электролита и плотности тока.

Кроме того, для получения порошков с размером частиц менее 10 мкм, устойчивых к окислению, в электролит вводили функциональные добавки.

Методика исследований. Технологический процесс получения медного порошка при проведении исследований состоял в следующем.

Термостатированный электролизер наполняли электролитом и вели электролиз при температуре электролита 45 – 50 °С, катодной плотности тока 1500 А/м² и напряжении на электродах 12 В.

При этом использовали растворимые медные аноды и медный катод в форме пластины.

Электролит для получения медного порошка содержал: медный купорос пятиводный, серную кислоту и ингибирующие добавки (бензотриазол (БТА) и бензойную кислоту (БК)).

Соотношение ингредиентов, г/л: медный купорос (пятиводный) 10 – 60, серная кислота 40 – 140, БТА 0 – 0.05, бензойная кислота 0 – 0.1.

Выбор БТА и БК в качестве добавки в электролит обусловлен их ингибирующим действием на медь вообще и на медный порошок в частности.

По истечении 1 часа электролиза, полученный медный порошок выгружали из ванны, промывали его технической водой при температуре 20 – 25 °С и стабилизировали в растворе, содержащем 1.5 г/л мылонафта.

После этого порошок снова промывали водой и сушили на воздухе при температуре 80 – 85 °С.

Полученный электролитический медный порошок оценивали по следующим показателям: средний размер частиц; форма частиц (оценивали по фактору неравноосности); окисленность поверхности.

Кроме того, после каждого опыта определяли текучесть порошка и выход по току.

Размер и фактор неравноосности (отношение максимального размера

частицы к минимальному) частиц полученных медных порошков оценивали методом оптической микроскопии, текучесть – согласно ИСО 4490, окисленность – по цвету осадка.

Обработку данных по среднему размеру частиц, морфологии и выходу по току вели с применением метода симплекс-решетчатого планирования. Исследовали совместное влияние на указанные функции отклика концентраций основных компонентов сернокислого электролита: серной кислоты (*B*), медного купороса (*C*), а также концентраций функциональных добавок БТА и БК (*D*). Обработка экспериментальных данных, расчет коэффициентов модели полинома и проверка ее адекватности произведены при помощи программы «Симплекс».

Результаты и их обсуждение. Получены адекватные модели функций отклика, уравнения которых представлены в табл. 1.

Таблица 1

Уравнения математических моделей

Функция отклика	Функциональная добавка	Уравнение модели
Средний размер частиц, мкм	БТА	$y = 3.42 \cdot B + 57.67 \cdot C + 6.5 \cdot D + 37.02 \cdot B \cdot C + 47.76 \cdot B \cdot D + 162.3 \cdot C \cdot D$
	БК	$y = 3.14 \cdot B + 57.67 \cdot C + 5.85 \cdot D + 37.58 \cdot B \cdot C + 27.62 \cdot B \cdot D - 23.92 \cdot C \cdot D$
Фактор неравноосности	БТА	$y = 2.37 \cdot B + 1.64 \cdot C + 1.277 \cdot D - 1.02 \cdot B \cdot C + 6.653 \cdot B \cdot D + 0.367 \cdot C \cdot D$
	БК	$y = 2.56 \cdot B + 1.317 \cdot C + 1.693 \cdot D - 0.82 \cdot B \cdot C + 3.573 \cdot B \cdot D + 0.353 \cdot C \cdot D$
Выход по току, %	БТА	$y = 76.867 \cdot B + 83.043 \cdot C + 94.73 \cdot D + 64.047 \cdot B \cdot C + 25.2 \cdot B \cdot D - 24.75 \cdot C \cdot D$
	БК	$y = 76.867 \cdot B + 83.043 \cdot C + 94.733 \cdot D + 20.45 \cdot B \cdot C + 25.47 \cdot B \cdot D - 5.02 \cdot C \cdot D$

Из полученных уравнений были найдены изолинии равного выхода и определены оптимальные области, соответствующие требуемым значениям функций отклика, а именно:

- среднему размеру частиц – менее 20 мкм;
- фактору неравноосности – 1 – 1.5;
- выходу по току – 90 – 95 %.

Изолинии приведены на рис. 1 – 3.

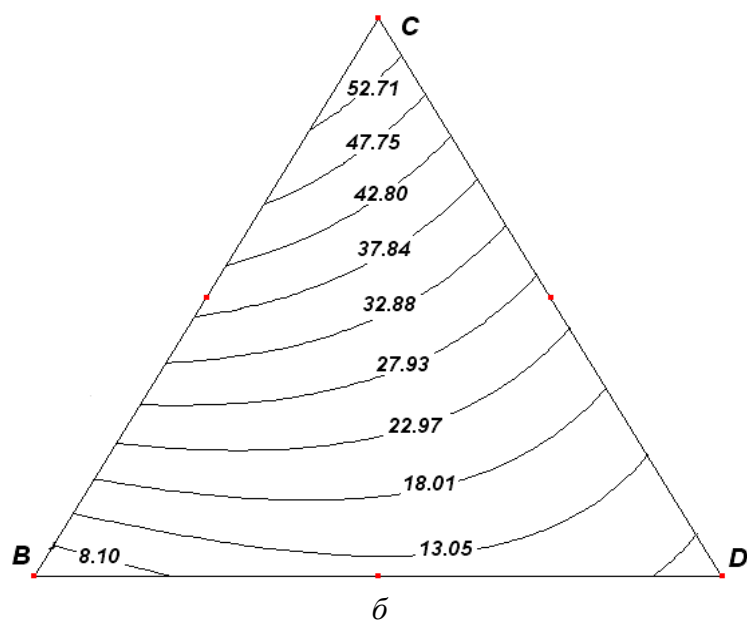
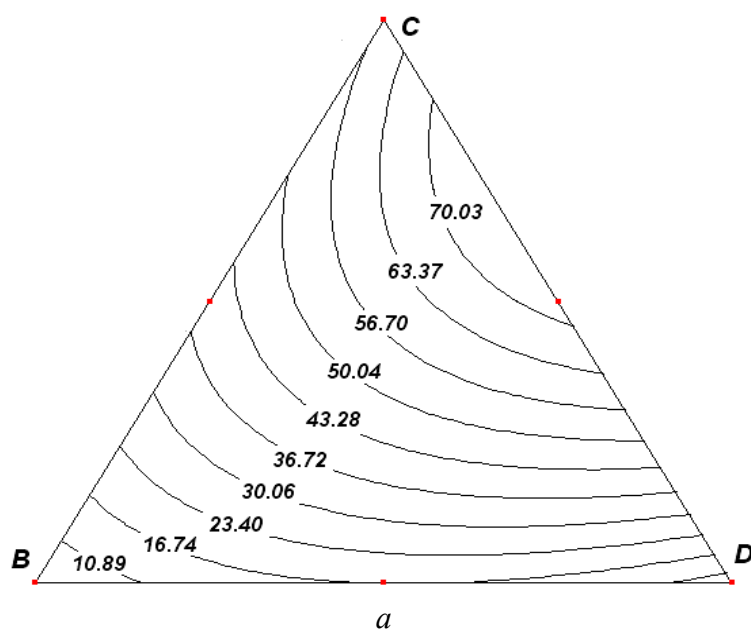


Рис. 1. Зависимость среднего размера частиц медного порошка от состава электролита:
a – добавка БТА, *б* – добавка БК.

Свойства полученных медных порошков и составы электролитов представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, оптимальное содержание БТА – 0.05 г/л.

При этом обеспечивается не только получение стойкого к окислению осадка, но и осаждение порошка, обладающего текучестью.

При оптимальной концентрации бензотриазол тормозит разряд ионов меди, что способствует получению менее дендритных частиц порошка с повышенной насыпной плотностью и текучестью.

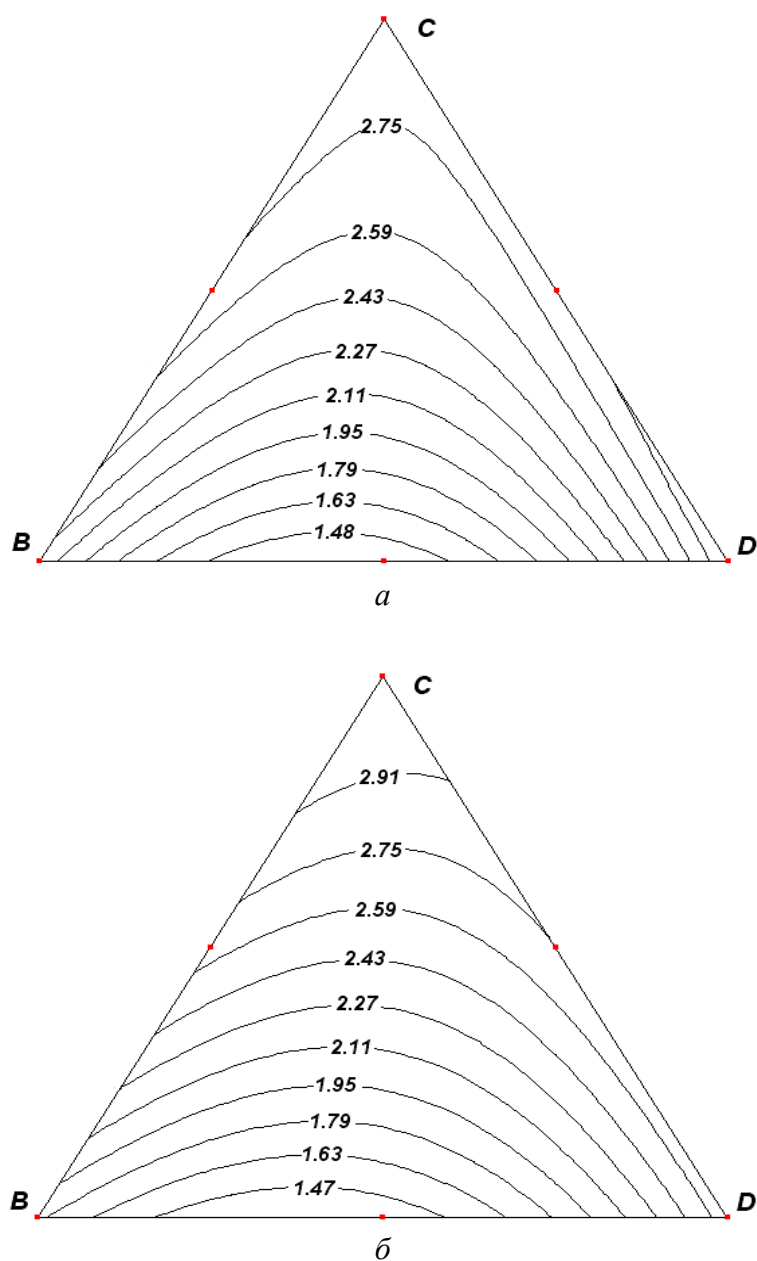


Рис. 2. Зависимость фактора неравноосности частиц медного порошка от состава электролита:
a – добавка БТА, *б* – добавка БК.

При меньших концентрациях БТА неполная блокировка молекулами добавки роста мелких боковых ответвлений кустов дендритов является причиной отсутствия у полученного порошка текучести.

Кроме того, полученные данные свидетельствуют о том, что добавка БТА в некоторой степени позволяет уравнивать максимальный и минимальный размеры частиц порошка за счет сглаживания ветвей дендритов.

Это представляется важным с точки зрения увеличения насыпного веса медного порошка.

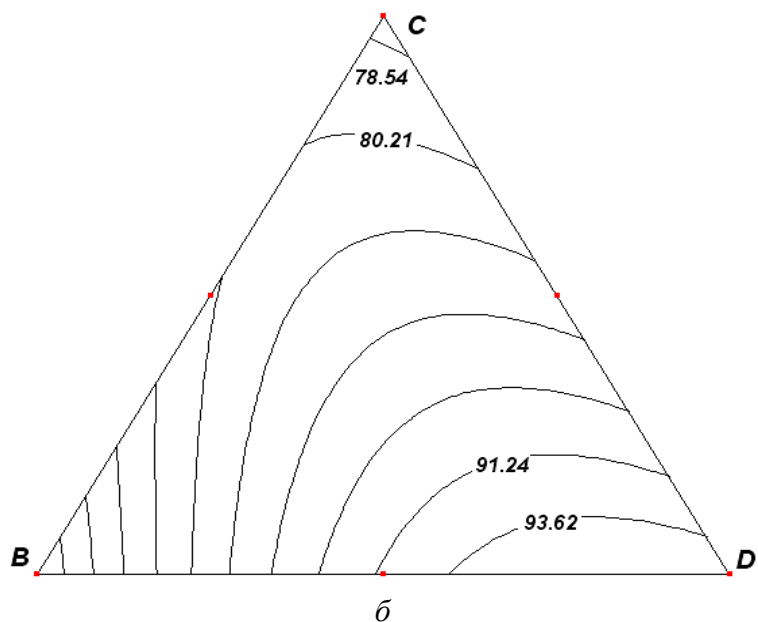
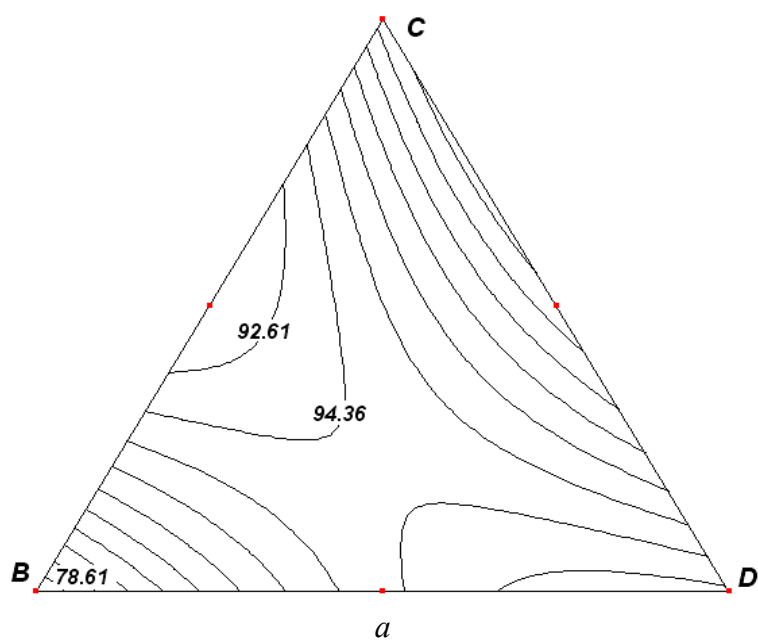


Рис. 3. Зависимость выхода по току от состава электролита:
a – добавка БТА, *б* – добавка БК.

Добавка БК, кроме обеспечения коррозионной стабильности частиц медного порошка, существенного влияния на исследуемые параметры не оказывает.

Установлено, что основным фактором, оказывающим значительное влияние на размер частиц, является концентрация CuSO_4 (рис. 4).

Исследованиями показано, что с уменьшением концентрации купороса в рассмотренном интервале значений размер частиц медного порошка значительно снижается вплоть до значений 8 – 10 мкм.

Таблица 2

Состав электролита и свойства полученных медных порошков

Опыт	Концентрация, г/л			Средний размер частиц, мкм	Текучесть	Цвет
	Медный купорос пятиводный	Серная кислота	БТА			
1	10	40	0	8-10	не течет	темно-коричневый
2	10	140	0	8-10	не течет	темно-коричневый
3	10	40	0.025	8-10	не течет	темно-красный
4	10	140	0.025	8-10	не течет	темно-красный
5	10	40	0.05	8-10	течет	розовый
6	10	140	0.05	8-10	течет	розовый
7	60	40	0.05	100-120	течет	светло-розовый
8	60	140	0.05	100-120	течет	светло-розовый

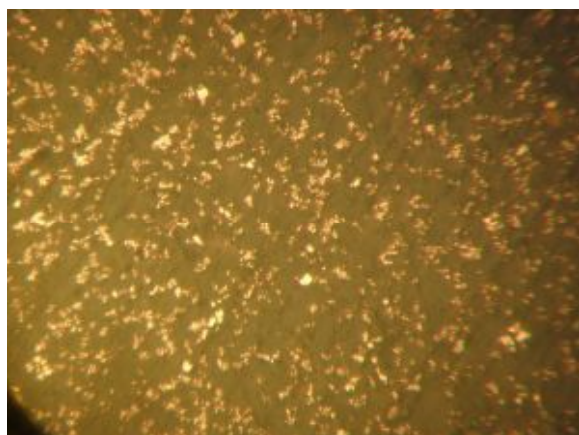
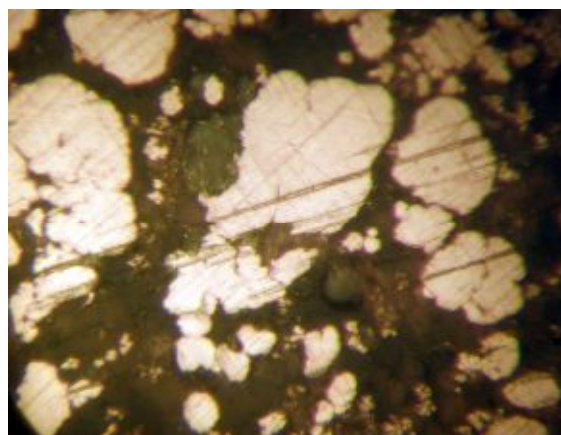
*a**б*

Рис. 4. Общий вид частиц медного порошка:

a – режим по опыту 5 (табл. 1), *б* – режим по опыту 7, $\times 800$

Это согласуется с известными данными по исследованию влияния состава электролита на размер и морфологию частиц [2]. Снижение концентрации сернокислой меди и, как следствие, ионов меди в электролите до 6 – 8 г/л приводит к образованию очень тонких и легких порошков с насыпным весом менее 1.0 г/см^3 , поскольку с уменьшением концентрации ионов меди в рас-

творе затрудняються условия их разряда на катоде. При этом неравномерность роста осадка на катоде увеличивает его дендритность.

Таким образом, исследованиями показано, что с целью обеспечения получения частиц порошка размером менее 20 мкм, процесс рекомендуется вести при концентрациях медного купороса ~ 10 г/л. В то же время изменение концентрации серной кислоты от 40 до 140 г/л на дисперсность осадка не влияет.

Выход по току практически во всех проведенных экспериментах был на уровне промышленных стандартов и составил 90 – 95 %.

Выводы. По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. С применением метода математического планирования путем варьирования состава электролита предложена схема получения медных порошков со средним размером частиц менее 20 мкм. Установлено, что основным фактором, влияющим на размер частиц, является концентрация в электролите медного купороса. Используемые ингибирующие добавки в электролит на размер частиц значительного влияния не оказывают.

2. Добавка в электролит БГА, с одной стороны обеспечивает защиту порошка меди от окисления, с другой – способствует уменьшению фактора неравноосности частиц, позволяя тем самым обеспечить его текучесть и, соответственно, повысить насыпную плотность.

3. При соблюдении всех технологических режимов процесса электролиза рассмотренные факторы в заданном интервале варьирования на выход по току практически не влияют.

Список литературы: 1. *Ничипоренко О.С.* Порошки меди и ее сплавов / *О.С. Ничипоренко, А.В. Помосов, С.С. Набойченко.* – М.: Металлургия, 1988. – 204 с. 2. *Номберг М.И.* Производство медного порошка электролитическим способом / *М.И. Номберг.* – М.: Металлургия, 1971. – 134 с. 3. *Внуков А.А.* Влияние режима электролиза и функциональных добавок в электролит на свойства и морфологию поверхности частиц медных электролитических порошков / *А.А. Внуков, Е.Э. Чигиринец, И.Г. Рослик* // МЭФ-2009: науч.-техн. конф., 22-25 вересня 2009 г.: сборник трудов. – Х., 2009. – с. 15 – 20. 4. *Кунтій О.І.* Електрохімія та морфологія дисперсних металів / *О.І. Кунтій.* – Львів: Видавництво національного університету «Львівська політехніка», 2008. – 208 с.

Поступила в редколлегию 14.04.11