

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА СТАЛЬ И ЛАТУНЬ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТА НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ

*Доц., канд. техн. наук О.Л. Смирнова; доц., канд. техн. наук А.Ю. Бровин; Е.С. Рутковская
Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,*

г. Харьков, Украина

Я.В. Лавренчук

Директор ООО НПО «Вертикаль», г. Харьков, Украина

Рассмотрены катодные процессы восстановления меди в тиокарбамидно-цитратном электролите. Определены равновесные потенциалы меди в данном растворе и потенциалы её восстановления, предельные плотности тока. Поляризационные измерения дополнены гальваностатическими исследованиями электролитического осаждения меди на различных металлических основах с установлением катодного выхода по току.

Ключевые слова: катод, восстановление, медь, тиокарбамид, лимонная кислота, концентрация, потенциал, плотность тока.

The cathode process considered for recovery of copper in thiourea-citrate electrolyte. The equilibrium potentials of copper in that solution and it are recovery potentials, limiting current density. Polarization measurements are supplemented studies galvanostatic electrolytic deposition of copper on a variety of metal base with the establishment of the cathode current efficiency.

Keywords: cathode, recovery, copper, thiourea, citrate acid, concentration, potential, current density.

Электролитическое осаждение меди проводят в защитно-декоративных целях, для улучшения приработки трущихся деталей, уплотнения зазоров, восстановления изношенных поверхностей и защиты инструмента от искрообразования, а также для создания на поверхности металла токопроводящего слоя с низким электрическим сопротивлением. При осаждении меди в гальванотехнике используют кислые и комплексные электролиты [1].

Кислые электролиты просты по составу, стабильны в работе, катодный выход по току в них близок к 100 %. Осадки из них получаются крупнокристаллические, но достаточно плотные. К недостаткам кислых электролитов можно отнести их плохую рассеивающую способность и невозможность получения качественных медных покрытий на деталях с электроотрицательным потенциалом основы.

Для меднения деталей из стали и медных сплавов, а также для покрытия изделий сложной конфигурации обычно используют комплексные электролиты. Они, в качестве основных компонентов, содержат растворимую соль меди – источник катионов меди и лиганд (неорганическое или органическое вещество) для образования комплекса с медью. Комплексные электролиты обладают высокой рассеивающей способностью, из них получаются мелкокристаллические осадки, имеющие хорошее сцепление с основой.

Наилучшие технические характеристики для процесса меднения из комплексных электролитов имеют цианистые электролиты. В цианистых комплексах медь находится в одновалентном состоянии. Однако в состав электролитов входят ядовитые вещества – цианиды, что, безусловно, требует дополнительных мер безопасности при составлении и эксплуатации данных растворов, применения специальных методов нейтрализации и очистки сточных вод гальванического производства.

К комплексным электролитам также относится пиррофосфатный электролит меднения. Однако покрытия из пиррофосфатного электролита за счёт выделения контактной меди имеют слабое сцепление со стальной основой, поэтому детали следует загружать в ванну под током, строго контролировать pH, а в начале электролиза давать ударный ток. Обычно меднение стальных изделий в пиррофосфатном электролите рекомендуется проводить после их

предварительного покрытия медью в цианистом электролите. В пирофосфатном электролите медь находится в двухвалентном состоянии, т.е. её электрохимический эквивалент в два раза меньше, чем в электролитах с содержанием одновалентной меди.

Электролиты меднения на основе органических лигандов до настоящего времени не получили широкого практического применения вследствие ряда существенных недостатков: малой стабильности растворов, низкой производительности и «экзотичности» некоторых химических веществ, предлагаемых разработчиками в качестве необходимых компонентов.

Поэтому **целью работы** было изучение кинетики катодного восстановления меди в растворе на основе эффективных органических лигандов – тиокарбамида и лимонной кислоты, как базовое исследование в поиске и разработке нового нетоксичного электролита меднения с техническими показателями, близкими к цианистым электролитам.

Из литературных данных [2] известно, что медь в растворах тиокарбамида образует устойчивые комплексные соединения ($K_n = 10^{-9} - 10^{-15}$), в которых она бывает одно- и двухвалентна. Также известны комплексные соединения двухвалентной меди с цитратами.

Авторами настоящей работы установлено, что катодное восстановление меди в тиокарбамидно-цитратном электролите происходит из катионов типа $[Cu(SC(NH_2)_2)_2]^+$. Введение в тиокарбамидный электролит лимонной кислоты способствует стабилизации раствора (pH = 4 – 5) и активному растворению меди при анодном процессе.

Исследование кинетики электродных реакций и осуществление стационарного электролиза в данной системе позволили получить следующие **результаты работы**.

Равновесные потенциалы, регистрируемые на медном электроде, находятся в пределах от –0,19 до –0,21 В. Поляризационная кривая (рисунок 1), полученная для катодного процесса в потенциодинамическом режиме, имеет начальную восходящую ветвь, которая отвечает выделению осадка меди, перегиб, соответствующий максимуму – предельной плотности тока, и следующую ветвь, характерную для совместного выделения меди и водорода.

Интерпретация первой ветви поляризационной кривой (до предельной плотности тока) в координатах смешанной кинетики представлена на рисунке 2, из которого видно, что зависимость перенапряжения от логарифма плотности тока имеет прямолинейный вид. Это говорит о том, что катодный процесс лимитируется, как электрохимической стадией (разрядом), так и стадией диффузии (доставкой участников реакции в прикатодную область).

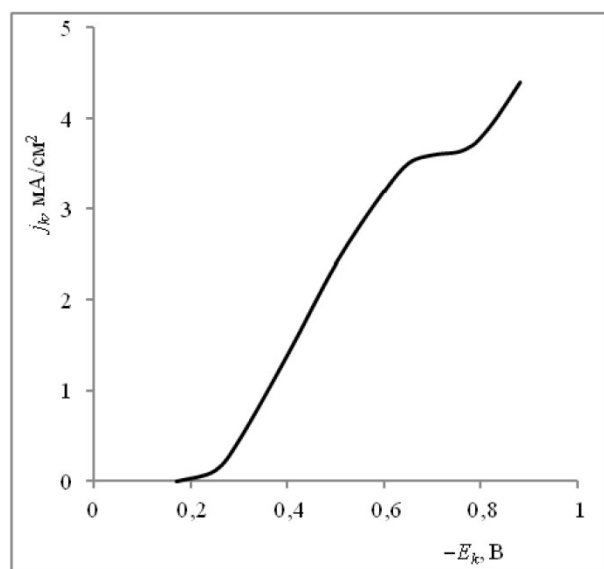


Рисунок 1 – Катодная поляризационная зависимость, снятая на меди

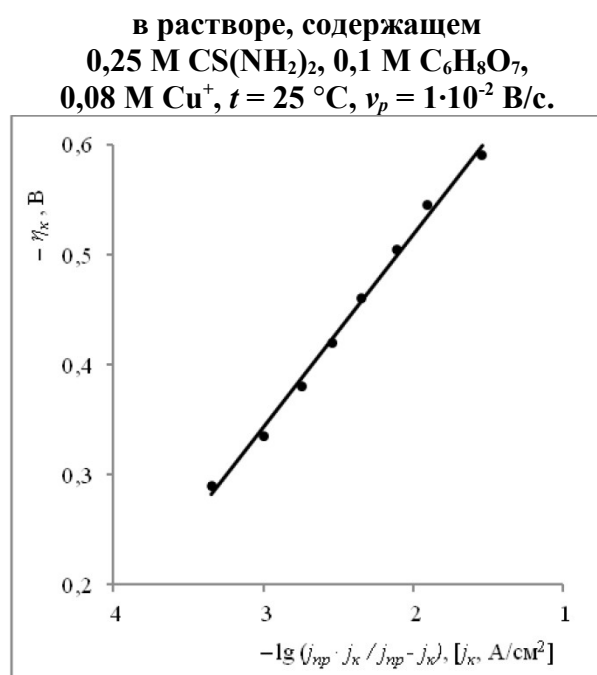


Рисунок 2 – Интерпретация

**поляризационной зависимости (рис. 1)
в полулогарифмических координатах**

смешанной кинетики.

Рассчитанное число электронов, берущих участие в катодной реакции, равно 1. Поэтому, по мнению авторов работы, восстановление меди в тиокарбамидно-цитратном электролите происходит за счёт разряда комплексных катионов одновалентной меди в условиях предварительной диссоциации комплексной соли в растворе электролита по реакциям:



Предположение о том, что катодная реакция лимитируется стадией диффузии комплексных катионов меди к поверхности катода, подтверждается поляризационными зависимостями, снятыми при разных скоростях развёртки потенциала (рисунок 3). Увеличение скорости развёртки потенциала способствует пропорциональному росту электрического тока в одном и том же интервале поляризации от $-0,2$ до $-0,8$ В. Соответственно растёт и предельная катодная плотность тока (от $2,5$ до 8 mA/cm^2). Это указывает на то, что диффузия заряженных частиц происходит с затруднениями, обусловленными физико-химическими параметрами самого раствора электролита.

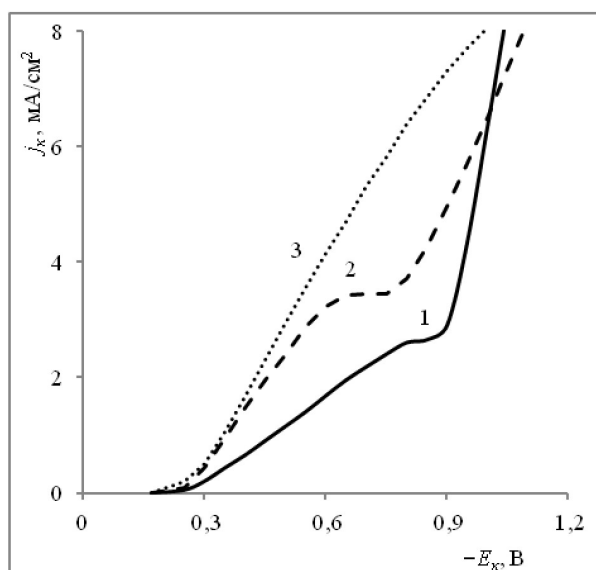


Рисунок 3 – Катодные поляризационные зависимости, снятые на медном электроде в тиокарбамидно-цитратном электролите при скоростях развёртки потенциала, ν : 1 – $1 \cdot 10^{-3}$ В/с; 2 – $1 \cdot 10^{-2}$ В/с; 3 – $1 \cdot 10^{-1}$ В/с.

Исследования, проведенные в режиме стационарного электролиза, подтвердили возможность получения качественных покрытий медью на основах из стали и латуни.

На стальном электроде осаждение медных покрытий из электролита с указанным выше составом возможно при катодной плотности тока от 2 до 4 mA/cm^2 . Хронопотенциограммы, снятые на стали и показанные на рисунке 4, имеют начальный период стабилизации потенциала (приблизительно $50 - 70$ с) и период поддержания постоянного значения потенциала на протяжении всего времени электролиза.

На рисунке 5 изображены катодные хронопотенциограммы, снятые на латуни в рабочем диапазоне плотностей тока от 2 до 5 mA/cm^2 . На протяжении всего времени электролиза

потенциал катода поддерживается постоянным, но чем выше применяемая рабочая плотность тока, тем продолжительнее фаза стабилизации его значения.

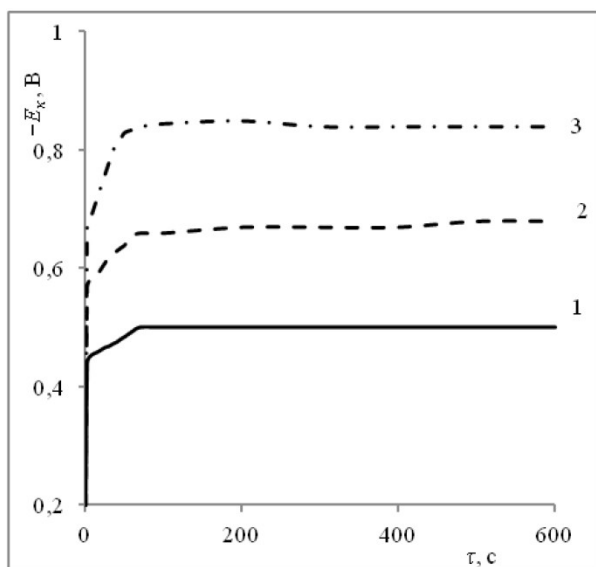


Рисунок 4 – Хронопотенциограммы, снятые на стальном электроде при j_k : 1 – 2 мА/см²; 2 – 3 мА/см²; 3 – 4 мА/см².

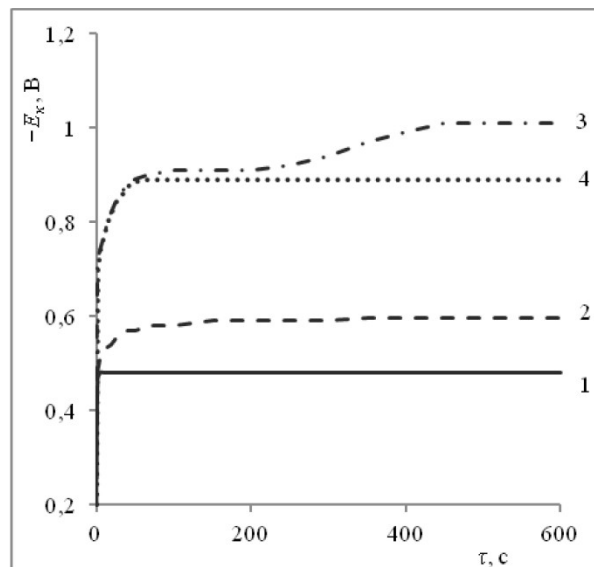


Рисунок 5 – Хронопотенциограммы, снятые на латуни при j_k : 1 – 2 мА/см²; 2 – 3 мА/см²; 3 – 4 мА/см²; 4 – 5 мА/см².

В целом осаждение медных покрытий из тиокарбамидно-цитратного электролита характеризуется стабильностью, отсутствием контактного вытеснения меди на поверхности изделий и получением розовых, гладких, плотных и равномерных осадков с хорошей адгезией к основе без каких-либо специальных дополнительных технических приёмов.

В работе также установлено, что скорость процесса и выход по току при осаждении меди зависит от концентрации меди, температуры и перемешивания электролита. Чем больше концентрация металла в растворе, тем больше скорость осаждения и более высокий катодный выход по току (до 95 %). Применение нагрева или перемешивания раствора позволяет повысить рабочую плотность тока и тем самым интенсифицировать процесс электролитического осаждения медных покрытий.

Выводы:

1. В электролите на основе органических лигандов (тиокарбамида и лимонной кислоты) возможно получение качественных покрытий медью на стали и латуни – наиболее распространённых материалах, используемых в гальванотехнике. Электролит можно применять, как для осаждения самостоятельного медного покрытия, так и для получения тонкого предварительного слоя под покрытия другими металлами;
2. Преимущество тиокарбамидно-цитратного электролита состоит в том, что медь в его составе находится в одновалентном состоянии, а, следовательно, её электрохимический эквивалент равен 2,37 г/А·ч, что в два раза больше, чем в электролитах на основе двухвалентной меди (1,185 г/А·ч). С точки зрения удельных затрат электроэнергии такой электролит является более энергоэффективным;
3. Тиокарбамидно-цитратный электролит меднения прост по составу и не представляет опасности в приготовлении и эксплуатации, что делает его перспективным для нужд гальванотехники, экономически доступным и экологически безвредным.

Ссылки

1. Пурин Б. А. Комплексные электролиты в гальванотехнике / Б. А. Пурин, В. А. Цера, Э. А. Озола. – Рига: Лиесма, 1978. – 264 с.
2. Подчайнова В. Н. Медь (Аналитическая химия элементов) / В. Н. Подчайнова, Л. Н. Симонова. – М.: Наука, 1990. – 279 с.