

УДК 541.18

НОВЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ДОБАВКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАЧЕСТВЕННЫХ ПОКРЫТИЙ

Джакипбекова Н.О., Сакибаева С.А., Иса А.Б., Еркебаева Г.Ш.,
Тасанбаева Н.Е., Акилов Т.К.

*Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова,
Шымкент, e-mail: isa.aziza@mail.ru*

Разработаны и рекомендованы новые полимерные добавки для процессов электроосаждения меди из сульфатных растворов с целью получения качественных медных покрытий. Осадки меди, полученные из электролита без добавок, имеют крупнокристаллическую структуру. При добавлении к электролиту меднения ВМ ПАВ Полигель-С структура осадка меняется: уменьшается размер кристаллов, значительно возрастает число центров кристаллизации. Медные покрытия, полученные из электролитов в присутствии добавок Полигель-С и тиомочевина совместно с Полигель-С, отличаются высоким качеством: плотные мелкозернистые, а в отдельных случаях блестящие. Повышение температуры позволяет значительно ускорить процесс, не снижая высоких качеств покрытий, получаемых из электролитов с Полигель-С или с комбинированной добавкой тиомочевина с Полигель-С. Выход по току близок к 100%.

Ключевые слова: электроосаждение, полиэлектролит, поверхностно-активное вещество, электрод, высокомолекулярные соединения

NEW POLYMER ADDITIVES TO PRODUCE A QUALITY COVER

Dzhakipbekova N.O., Sakibayeva S.A., Isa A.B., Erkebayeva G.S.,
Tasanbayeva N.E., Akylov T.K.

M. Auezov South Kazakhstan State University, Shymkent, e-mail: isa.aziza@mail.ru

Work out and recommended new polymeric additives for the electrodeposition process of copper sulphate solutions, in order to obtain high-quality copper coatings. Precipitation of copper obtaining from the electrolyte without additives, have a coarse structure. When added to the electrolyte copper plating BM surfactant Poligel-C sediment structure changes: the reduced size of the crystals significantly increases the number centre of crystallization. Copper coatings obtaining from electrolytes in the presence of additives Poligel-C and thiourea with Poligel-C are differed high quality: dense-grained, and in some cases, brilliant. An increase in temperature can significantly speed up the process without compromising the high quality coatings obtained from electrolyte Poligel-C or the combined addition of thiourea Poligel-C. The current efficiency is near to 100%.

Keywords: electrodeposition, a polyelectrolyte, a surfactant, the electrode, macromolecular compound

Разработаны и рекомендованы (совместно с кафедрой аналитической химии КазНУ им. Аль-Фараби) новые полимерные добавки для процессов электроосаждения меди из сульфатных растворов с целью получения качественных медных покрытий. Исследование адсорбции и ингибирующего действия ВМ ПАВ было проведено при действии их на электровосстановление ионов Cu (II) на ртутном и одноименном твердом электроде. Полимерные реагенты серии «Полигель» использованы в процессах восстановления ионов меди на ртутно-капающем электроде из раствора $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л на фоне 1 М H_2SO_4 при температуре 293К. Исследуемые добавки незначительно снижают предельный ток восстановления меди. Вероятной причиной этому могут быть электростатические взаимодействия функциональных групп с поверхностью электрода.

Получено 2 предпатента (на электролит меднения и электролит цинкования).

Выход по току меди и качество покрытий, полученных в присутствии ВМ ПАВ Полигель-С в исследованных условиях, как

видно из табл. 1, значительно отличаются от выхода по току и качества электролитических осадков, полученных из электролита без ПАВ.

Осадки меди, полученные из электролита без добавок, имеют крупнокристаллическую структуру.

При добавлении к электролиту меднения ВМ ПАВ Полигель-С структура осадка меняется: уменьшается размер кристаллов, значительно возрастает число центров кристаллизации.

При температуре (293 К) смесь ПАВ тиомочевина с Полигель-С (0,5 г/л) значительно повышает качество покрытия: уменьшает зернистость, усиливает блеск (табл. 1). При повышении концентрации Полигель-С (2 г/л) качество осадков меди ухудшается: на светлой основе появляются темные пятна, выход по току металла снижается.

С увеличением температуры до 333 К качество медных покрытий, полученных из электролита с двумя добавками, остается прежним. Однако при высокой концентрации Полигель-С (2 г/л) осадки темнеют. Выход меди по току 98,6%.

Таблица 1

Медные покрытия, полученные из электролита, состава (моль/л): медь сернокислая – 1, кислота серная – 0,5 в присутствии Полигель и в комбинации с тиомочевинной. Плотность тока 2А/дм²

Позиция	ПАВ	Концентрация, г/л	Т, К	ВТ Cu, %	Внешний вид покрытия
1	Без ПАВ	-	293	97,4	Светлый, крупнокристаллический
2	Полигель-С	0,5	293	98,3	Светлый, плотный
3	Тиомочевина Полигель-С	0,1 0,5	293	98,6	Светлый, блестящий, плотный
4	Тиомочевина Полигель-С	0,1 2	293	98,1	Светлый, плотный с темными пятнами
5	Без ПАВ	-	333	98	Светлый, крупнокристаллический
6	Полигель-С	0,5	333	98,6	Светлый, плотный полублестящий
7	Тиомочевина Полигель-С	0,1 0,5	333	98,6	Светлый, блестящий, плотный
8	Тиомочевина Полигель-С	0,1 2	333	98,4	Плотный с темными пятнами

Как следует из приведенного материала, медные покрытия, полученные из электролитов в присутствии добавок Полигель-С и тиомочевинны совместно с Полигель-С, отличаются высоким качеством: плотные мелкозернистые, а в отдельных случаях блестящие. Повышение температуры позволяет значительно ускорить процесс, не снижая высоких качеств покрытий, получаемых из электролитов с Полигель-С или с комбинированной добавкой тиомочевинны с Полигель-С. Выход по току близок к 100%.

Поляризационные измерения на твердом медном катоде в исследуемых условиях подтверждают высокое адсорбционное свойство ПАВ (Полигель-С), способного в отдельности и в комбинации с тиомочевинной усиливать торможение процесса электрокристаллизации меди, восстановление которой протекает при невысоких отрицательных зарядах поверхности.

Вследствие этого медные гальванопокрытия, полученные из электролита с указанными добавками, отличаются высоким качеством: они мелкозернисты и плотны, блестящи и беспористы.

Разработка новых электролитов меднения

Исходя из вышеизложенного можно заключить, что имеет место эффект действия отдельной добавки на качество покрытий, и он заметно возрастает при комбинировании ПАВ с тиомочевинной.

В табл. 2 приведены экспериментальные результаты по изучению условий нанесения медных покрытий из сернокислого электролита в присутствии как отдельной, так и комбинированных добавок.

Качественные покрытия меди, как видно из табл. 2, получены из сульфатных раство-

ров с добавкой тиомочевинны и Полигель-С (0,5 г/л) (п. 2).

При увеличении концентрации Полигель-С до 2 г/л покрытие остается светлым, равномерным, но по краям отслаивается, выход по току снижается (п. 3).

Одновременное увеличение концентрации Полигель-С до 2 г/л и плотности тока до 3 А/дм² неблагоприятно отражается на качестве покрытия, на поверхности появляются темные пятна, осадок по краям отслаивается (п. 5).

Повышение температуры до 333К при концентрации Полигель-С 0,5 г/л в электролите и плотности тока 2 А/дм² не ухудшает качество гальванопокрытия (п. 6), покрытие плотное, блестящее, выход по току 98%.

Увеличение плотности тока до 3 А/дм² ухудшает качество осадков. Осадки, хотя и блестящие, но по кромкам отслаиваются (п. 8), выход по току снижается.

Одновременное увеличение концентрации Полигель-С до 2 г/л, плотности тока до 3 А/дм² и температуре до 333К неблагоприятно отражается на качестве медных покрытий, они темнеют (п. 9), ухудшается сцепление.

На основе этих данных рекомендованы новые электролиты меднения (табл. 3).

Покрытия меди, полученные из приведенных электролитов, отличаются высоким качеством: плотные, блестящие, имеют хорошее сцепление с основой.

Электролиты не токсичны, дешевы. Выход по току около 100%.

Технология нанесения медных покрытий

Технологическая схема нанесения металлокристаллических, плотных медных покрытий на изделия из СТ-3, а также

меди из предложенного нами электролита включает следующие технологические операции.

Очистка и подготовка поверхности

Детали, подлежащие покрытию, после механической обработки подвергаются обез-

жириванию венской известью в растворах или электрохимическим способом в растворе (г/л): NaOH-10, Na₂CO₃ – 30, Na₃PO₄ – 20, мыло – 1 при плотности тока 3–5 А/дм² и температуре 343 К. Продолжительность обезжиривания 0,5–2 мин. После чего детали промывают в горячей, затем холодной воде.

Таблица 2

Электроосаждение меди из электролита (моль/л): медь сернокислая – 1, кислота серная – 0,5 в присутствии Полигель-С и тиомочевины с Полигель-С

Позиция	ПАВ	Концентрация, г/л	T, К	I _к , А/дм ²	ВТ Cu	Внешний вид покрытия
1.	Тиомочевина Полигель-С	-	293	2	98,6	Светлый, блестящий, плотный
2.	Тиомочевина Полигель-С	0,5	293	2	98,1	Светлый, с темными пятнами
3.	Тиомочевина Полигель-С	0,1 0,5	293	3	98,0	Светлый, отслаивается
4.	Тиомочевина Полигель-С	0,1 2	293	3	98,4	Светлый, с темными пятнами
5.	Тиомочевина Полигель-С	-	333	2	98,6	Светлый, блестящий, плотный
6.	Тиомочевина Полигель-С	0,5	333	2	98,0	Светлый, с темными пятнами
7.	Тиомочевина Полигель-С	0,1 0,5	333	3	98,4	Блестящий, с пятнами
8.	Тиомочевина Полигель-С	0,1 2	333	3	98,1	Темный

Таблица 3

Состав электролитов меднения и режим электролита

Компоненты и режим	Электролиты г/л	
	I	II
CuSO ₄ ·5H ₂ SO ₄	180–250	180–250
H ₂ SO ₄	130–150	150–180
Полигель-С	0,5–0,15	0,5–0,5–1,0
Тиомочевина	–	0,05–1,0
Плотность тока, А/дм ²	2–3	2–3
Температура, К	293 и 333	293 и 333

С целью удаления оксидных пленок с поверхности детали поступают на травление. Травление осуществляется в 20% растворе серной кислоты в течение 5 минут при комнатной температуре. Для удаления остатков травильного раствора деталь промывают холодной водой.

Непосредственно перед погружением в ванну меднения детали декантируют для удаления тончайшего слоя оксидов с поверхности в растворе состава, г/л: H₂SO₄ – 30, HCl – 30 в течение одной минуты при комнатной температуре, после чего детали загружают в ванну меднения.

Электролиз проводят в ванне меднения состава, г/л:

Электролит – I: CuSO₄·5H₂O – 180–250; H₂SO₄ – 130–150;

Тиомочевина – 0,05–1,5;

Полигель – С – 0,5–1,5;

Электролит – II: CuSO₄·5H₂O – 180–250; H₂SO₄ – 130–150;

Полигель – С – 0,5–1,5

при плотности тока 2–3 А/дм² и температуре 293 и 333 К.

Гальванопокрытия, полученные из приведенного электролита, отличаются плотностью, блеском. Выход по току 100%. Аноды медные М-О ГОСТ 859–41, растворимые.

Соотношение поверхности анодов равно поверхности покрываемых деталей.

Приготовление электролита

Входящие в состав электролита соли последовательно растворяют в теплой воде, раствор фильтруют по мере надобности.

Добавку ПАВ Полигель-С предварительно замачивают на 5–7 часов в холодной воде до полного растворения и вводят в электролит тиомочевину, предварительно растворенную в горячей воде. Электролит доводят до соответствующего объема. В течение длительного времени электролит остается прозрачным, по мере его помутнения (раз в месяц) электролит фильтруют, производят анализ основных компонентов и после фильтрации вводят новую порцию ПАВ. pH электролита контролируют раз в смену с помощью pH-метра.

Осадки меди, имеющие ровную поверхность, блеск (или матовую поверхность), мелкокристаллическую структуру и отвечающие требованиям современных стандартов, получают из электролитов, содержащих поверхностно-активные вещества.

На основании представлений о действии поверхностно-активных веществ на катодные процессы фактором, оказывающим большое влияние на величину катодного потенциала, а следовательно, и на структуру осадка, будет вполне определенная ориентировка и уплотнение частиц или молекул «добавочного реагента». Такое уплотнение веществ на поверхности раздела фаз металл-раствор происходит за счет адсорбции. Нередко наряду с физической адсорбцией, протекающей под действием электростатических сил, наблюдается явление специфической адсорбции, связанной с поверхностными химическими реакциями. В таких случаях «уплотнение» может происходить не только на внешней поверхности, но и в порах, и щелях кристаллов.

Адсорбция полимерных соединений на ртуты и твердых электродах характеризуется теми же закономерностями, что и в случае простых органических веществ, однако полимерные соединения адсорбируются в гораздо большей степени [1].



Технологические операции процесса нанесения медных покрытий

Разработаны и рекомендованы совместно с ГНПОПЭ «Казмеханобр», (а) в соответствии с установленной методикой по сгущению. В качестве контро-

ля принято самопроизвольное сгущение пульпы и в качестве эталона – использование японского высокоэффективного флокулянта «Санфлукс».

Список литературы

1. А.С. 630648 СССР. Электролит меднения // Петина Н.Ф., Колевагова Е.С.-ДСП от 04.05.1979.
2. А.С. 836233 СССР. Серноокислый электролит меднения стали // Лошкарев Ю.М., Малыхова Л.И.-ДСП от 07.06.1981.
3. Валентелис Л.Ю., Бриджювене Л.Ю. Поведение некоторых азосоединений в процессе электроосаждения меди // Исследование в области осаждения металлов: материалы 17-й Респ. конф. электрохимиков. – Вильнюс, 1979. – С. 17–20.
4. Валентелис Л.Ю., Скаржинскене З.П. О характере действия некоторых дисульфидов в процессе меднения // Исследование в области осаждения металлов: материалы 17-й Респ. Конф. Электрохимиков. – Вильнюс, 1979. – С. 21–26.
5. Возисов А.Ф., Лапп В.Н. О механизме действия тиомочевины в процессе электрокристаллизации меди // Журнал прикладной химии. – 1963. – В. 7. – С. 1515–1521.
6. Демеев Б.Б., Наурызбаев М.К., Набиев А.С. Потенциометрическое исследование комплексообразования меди с аминопарафином. – Усть-Каменогорск, 197. – С. 1515–1521.
7. Gerlich Z.Z. Infiuense de la thiouree Swr les proprietes de depots cathodiques de cuivre // Ann Chim (France) – 1979. – № 4,3. – P. 215.
8. Szymassek Anna, Pajdowski Lich, Biernat Jan Polarografiesne badanis Wplywre indibitorov na process elektrodowego wredzielania miedzi z roztwerow 2MN2S04 // Zesz. noch PSL. – 1979. – № 631. – P. 347–349.

References

1. Inventor's certificate 630648 USSR. Electrolyte of copper coating // Petina N.F., Kolevatova E.S. from 04.05.1979.

2. Inventor's certificate 836233 USSR. Sulfuric electrolyte of steel copper coating // Loshkarev Yu.M., Malykhova L.I. from 07.06.1981.

3. Valentelis L.Yu., Bridzhyuvene L.Yu. Conduct some of azocompounds on process electrodeposition copper // Materials of 17 Republic conferences of chemists «Research in regions deposition of metal».- Vilnius, 1979. pp. 17–20.

4. Valentelis L.Yu., Skarzhinskene Z.P. About action character some of disulfide on process of copper plating // Materials of 17 Republic conferences of chemists «Research in regions deposition of metal».- Vilnius, 1979. pp. 21–26.

5. Vozisov A.F., Lapp V.N. About action mechanism thiourea on process electrocrystallization of copper // Journal of applied chemistry. 1963. V.7. pp. 1515–1521.

6. Demeev B.B., Nauryzbayev M.K., Nabiev A.S. Electrometric research of complexing copper with amine-paraffine.- Ust-Kamenogorsk, 1979. pp. 1515–1521.

7. Gerlich Z.Z. Infiuense de la thiouree Swr les proprietes de depots cathodiques de cuivre // Ann Chim (France). 1979. 4,3. pp. 215.

8. Szymassek Anna, Pajdowski Lich, Biernat Jan Polarografiesne badanis Wplywre indibitorov na process elektrodowego wredzielania miedzi z roztwerow 2MN2S04 // Zesz. noch PSL 1979. 631. pp. 347–349.

Рецензенты:

Шакиров Б.С., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Экология», ЮКГУ им. М.О. Ауэзова, г. Шымкент;

Надилов К.С., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Нефтегазовое дело», ЮКГУ им. М.О. Ауэзова, г. Шымкент.

Работа поступила в редакцию 24.10.2013.