

Алла ПРАВДА, Василь ЛАРІН, Сергій ШАПОВАЛОВ

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ НАНЕСЕННЯ МІДІ НА СТАЛЬ З НИЗЬКОКОНЦЕНТРОВАНОГО РОЗЧИНУ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

*Науково-дослідний інститут хімії Харківського національного університету
імені В. Н. Каразіна
м. Свободи, 4, м. Харків, 61022. E-mail: aopravda@karazin.ua*

Alla PRAVDA, Vasil LARIN, Serghiy SHAPOVALOV

ELECTROCHEMICAL DEPOSITION OF COPPER ON STEEL FROM A LOW- CONCENTRATED SOLUTION OF $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

*Research Institute of Chemistry at V. N. Karazin Kharkiv National University
4, Svoboda Sq., Kharkiv, 61022, Ukraine. E-mail: aopravda@karazin.ua*

ABSTRACT

The effect of glycine and nonionic surfactant (OP-10) on contact exchange processes and on the electroreduction of copper and nitrate ions in acidic low-concentrated solutions of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ has been studied. It has been determined that dense copper layers are formed on steel in the joint presence of glycine and OP-10. It is noteworthy that the contact exchange process is completely eliminated, and the parallel course of the nitrate ion reduction reactions is partially eliminated. It is shown that the pH value effects on the structure of copper coatings and on the inhibitory action of the additive in the cathodic reduction of nitrate ions.

Complexes of copper with glycine displace ions of nitrate from the double electrical layer and partially eliminate side reactions. This is evidenced by a decrease in the number of nitrite and ammonium ions that are formed during the electrolysis of the solutions under study.

In order to clarify the role of the additive in the electroreduction of copper, a radiometric determination of the amount of the additive is carried out, which is included in the copper coating as an impurity and affects the characteristics of the coating. Studies have shown that copper coatings contain varying amounts of additives. This depends on the composition of the electrolyte and the substrate material. The greatest amount of glycine inclusions is observed in the case of electrodeposition of copper on a copper substrate from a solution with glycine. The number of inclusions in the transition from a copper substrate to a steel substrate decreases. This fact is explained by the influence of the structure of the surface layers of the substrate on the quality of the resulting copper coating. The number of inclusions is related to the structure of the sediment. The introduction of OP-10 into the solution significantly reduces the action of the additive, since the surfactant has a stronger adsorption and displaces the glycine from the surface of the electrode. As a result, the electrodeposition reaction does not occur by a mechanism that involves the surface formation of intermediate complexes of copper ions with an adsorbed ligand.

The presence of glycine and OP-10 in the acidic solution of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ eliminates the course of the side reactions of the reduction of nitrate ions due to the adsorption of the additive on the cathode and the surface formation of copper complexes. Polarization studies have shown that an increase in the concentration of glycine contributes to the growth of cathodic polarization. In this case, the electrode potential shifts toward negative values.

The results of the studies indicate that copper complexes with glycine are formed on the surface of the cathode, rather than in the volume of the nitrate solution, and they are directly involved in the electrochemical copper precipitation process.

It is shown that the solution of the composition, mol/dm^3 , $0,125 \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3 + 0,25$ glycine and with $0,1 \text{ g/dm}^3$ OP-10 is electrochemically stable. It ensures the production of high-quality copper coatings that are firmly adhered to the steel surface (pH $1,0 \div 3,2$, current density $1,0 \div 2,0 \text{ A/dm}^2$). The structure of the coatings obtained depends on their thickness and pH of the electrolyte.

KEY WORDS: *electrodeposition of copper, steel, glycine, surfactants, copper complexes, contact exchange, low concentrated solutions.*

ВСТУП

Мідні покриття наносять на вироби зі сталі найчастіше під час отримання багат шарових гальванічних покриттів, щоб захистити певні ділянки виробів при їх цементації, як технологічне мастило на різьбі бурових труб або під час обробки металів тиском. Застосування ціанідних електролітів дає можливість одержувати покриття міді на сталі з якісною адгезією, проте одночасно створює проблеми. Безпосереднє електрохімічне нанесення на сталь із широко поширених кислих електролітів не здійснюють, оскільки це призводить до отримання покриттів із поганою адгезією до сталевій основі внаслідок контактного обміну [1]. Проблему підвищення адгезії мідного покриття із неціанідних електролітів можна вирішити кількома шляхами: використанням лужних електролітів, додаванням поверхнево-активних речовин (ПАР) у кислий електроліт, попереднім нанесенням тонкого шару нікелю. Усуненню контактеного витіснення сприяє зв'язування іонів міді в комплексні сполуки з відповідним зсувом рівноважного потенціалу в бік негативних значень.

Перспективним у цьому плані виявився кислий електроліт на основі $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ [2]. Його застосування є актуальним у вирішенні проблеми поліпшення екологічної ситуації у гальванічному виробництві. Оскільки катодний граничний струм виділення міді в $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ більш ніж в 1,5 рази вищий порівняно з розчинами CuSO_4 , це дає можливість створення і використання електролітів нового покоління – низькоконцентрованих розчинів, продуктивність електроосадження покриттів із яких не є нижчою, ніж із висококонцентрованих електролітів. При цьому немає додаткових витрат енергії на перекачування розчинів і необхідності зміни гальванічного устаткування, зменшуються витрати на знешкодження відпрацьованих електролітів та промивних вод.

Мета цієї роботи – дослідити вплив складу нітратного електроліту та комплексоутворення на усунення контактеного обміну в системі, перебіг процесів електровідновлення нітрат-іонів та електрокристалізації міді.

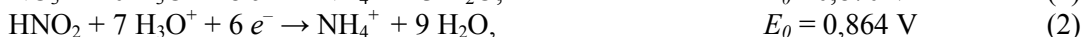
МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Базові робочі розчини містили $0,125 \text{ mol/dm}^3$ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ і HNO_3 для створення відповідної величини рН. У ці розчини вводили такі: домішки гліцин і неіоногенну поверхнево-активну речовину (ПАР) ОП-10 – моноалкілфеніловий ефір поліетиленгліколю на основі полімердистиляту $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H}$, де $n = 8 \div 10$, $m = 10 \div 12$.

Електроліз здійснювали в електролітичній комірці, об'єм розчинів – $0,0001 \text{ m}^3$. Тривалість дослідів $1800 \dots 3600 \text{ sec}$, температура розчинів $291 \dots 298 \text{ K}$. Матеріалом робочого катода служили мідні пластини марки М-1та сталеві – марки Ст 3. Робоча поверхня катодів становила $0,001 \text{ m}^2$. Неробочу частину поверхні зразка від контакту з розчином ізолювали тефлоном. Співвідношення поверхні мідного анода до поверхні катода $\sim 2:1$. Якість зчеплення покриття з основою визначали нанесенням сітки подряпин. Електрохімічні вимірювання в різних режимах виконували на потенціостаті ПІ-50-1 із програматором ПР-8, у розчини при цьому вводили в якості індиферентного електроліту 1 mol/dm^3 KNO_3 . Радіоактивність катода вимірювали на установці РПС 2-03Т з лічильником СБТ7.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Під час дослідження електролізу розчинів $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ встановлено перебіг паралельних розряду Cu^{2+} -іонів реакцій відновлення нітрат-іонів за участю іонів H_3O^+ :



Це підтверджують вольтамперні залежності катодної поляризації мідного електрода в розчинах $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ з домішками різних кількостей HNO_3 (рис. 1). Особливістю катодного виділення міді є наявність двох ділянок граничного струму за присутності азотної кислоти. Ідентичний хід кривих у всіх електролітах, що містять HNO_3 , дає можливість виділити загальні закономірності катодного процесу. В області потенціалів $0,3 \dots 0,12 \text{ V}$, що відповідає початку катодної поляризації, спостерігається монотонне зростання величини струму при зсуві

потенціалу в бік негативних значень. Зазначена область потенціалів відповідає утворенню іонів однозарядної міді Cu^+ , що були виявлені в розчині після електролізу.

При потенціалах від +0,12 до -0,05 V струм досягає граничного значення. В області потенціалів -0,05...-0,1 V відбувається подальше зростання струму, після чого в інтервалі потенціалів -0,1...-0,25 V спостерігається друга ділянка граничного струму, пов'язана, найімовірніше, з відновленням іонів NO_3^- (реакції 1, 3), оскільки на кривих без додавання азотної кислоти вона відсутня (рис. 1, крива 1). Подальше збільшення струму на поляризаційній кривій пов'язане із виділенням водню.

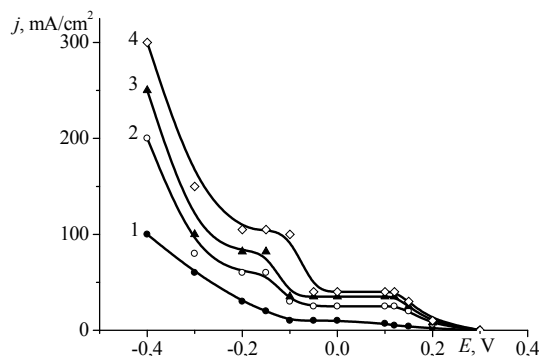


Рис. 1. Вольтамперні залежності катодної поляризації мідного електрода в розчинах 0, 125 моль/дм³ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ з домішками HNO_3 (моль/дм³): 1 – 0; 2 – 0,01; 3 – 0,03; 4 – 0,25.

Fig. 1. Current-voltage dependencies of cathode polarization of copper electrode in solutions of 0, 125 mol/dm³ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ with HNO_3 additives (mol /dm³): 1 – 0; 2 – 0,01; 3 – 0,03; 4 – 0,25.

Таким чином, у нітратній системі, крім контактного обміну, процесові міднення сталі заважають ще й побічні процеси відновлення іонів нітрату та продуктів їх відновлення (реакції 1–3). Як показали дослідження, усунути їх перебіг можливо додаванням до розчину комплексоутворюючої добавки гліцину і ПАР емульгатора ОП-10. Розрахунки показали, що в дуже кислій області рН у цій системі переважають вільні іони міді. У зв'язку з цим стає зрозумілим, чому підвищення рН розчину від 0,9 до 2,4 призводить до підвищення катодного виходу міді за струмом ($\text{BC}_{\text{кCu}}$) та покращення якості мідних покриттів (табл. 1). Комплекси міді, які утворюються при підвищенні рН розчину та збільшенні концентрації домішки, витісняють іони нітрату з подвійного електричного шару і частково усувають перебіг побічних реакцій. Про це свідчить зменшення кількості іонів нітриту та амонію, що утворюються під час електролізу досліджуваних розчинів із домішкою, порівняно з розчинами без неї.

Таблиця 1. Вплив концентрації гліцину і рН розчину на якість покриттів та $\text{BC}_{\text{кCu}}$.

Склад розчину: 0,125 моль/дм³ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + x \text{HNO}_3 + y$ гліцин, $j_{\text{к}} = 2 \text{ A/dm}^2$

Table 1. Influence of concentration of glycine and pH of solution on the quality of coatings and $\text{CE}_{\text{кCu}}$.

Composition of the solution: 0,125 mol/dm³ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + x \text{HNO}_3 + y$ glycine, $j_{\text{к}} = 2 \text{ A/dm}^2$

№	Концентрація домішки, mol/dm ³	рН		$\text{BC}_{\text{кCu}}$, %	Властивості покриття
		до	після		
1	без домішок	0,90	0,95	18,2	Темно-коричневе, багатообласне, порошкоподібне, окиснена структура
2	без домішок	2,25	2,50	89,3	Темно-рожеве з фіолетовим відтінком, окиснена структура
7	0,10	2,15	2,20	62,7	Блискуче зі слідами від бульбашок газу
8	0,15	2,40	2,45	55,3	Блискуче зі слідами від бульбашок газу
9	0,20	2,40	2,45	53,2	Блискуче зі слідами від бульбашок газу
10	0,25	2,40	2,41	56,5	Блискуче

Вивчення зміни концентрацій іонів у прикатодному шарі залежно від густини струму поляризації при різних pH_0 показало, що в кислій області (до $pH_0 = 2,5$) під час електролізу концентрації гідратованих іонів міді і комплексу $CuGl^+$ (Gl – гліцин) зменшуються з підвищенням густини струму. У прикатодному шарі присутні в незначній кількості також $CuGl_2$, концентрація яких мало залежить від густини струму. Згідно з цими даними, логічно було б припустити, що утворення гліцинатних комплексів міді відбувається переважно на поверхні катода.

Це припущення підтверджують радіометричні дослідження мідних покриттів, отриманих із нітратного електроліту. Вони показали (рис. 2), що залежно від складу електроліту і матеріалу підкладки одержувані мідні покриття містять різну кількість включень досліджуваної домішки. Найбільша кількість включень гліцину спостерігали у випадку електроосадження міді на мідну підкладку з нітратного розчину з гліцином (крива 4). Зменшення кількості включень при переході від мідної підкладки до сталевій, очевидно, можна пояснити впливом структури поверхневих шарів основи на структуру одержуваного мідного покриття, а кількість включень є тісно пов'язана зі структурою осаду. Кількість включень залежить також від маси електроосадженої міді і присутності ПАР у розчині. Введення ОП-10 у розчин (криві 1, 2) помітно знижує кількість включень домішки. Оскільки поверхневі хімічні реакції є чутливими до дії ПАР, то при введенні більш сильно адсорбованої органічної ПАР досліджувана домішка витісняється із поверхні електрода. В результаті цього унеможливується перебіг електрохімічної реакції за механізмом, що включає поверхневе утворення проміжних комплексів іонів міді з адсорбованим лігандом. Тому спостерігається зменшення кількості включень гліцину.

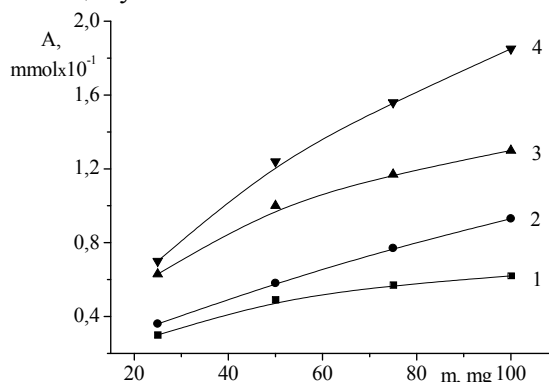


Рис. 2. Залежність кількості включень гліцину від складу електроліту і матеріалу катода. Склад розчину (моль/дм³): 1, 2 – 0,125 $Cu(NO_3)_2$ + 0,12 HNO_3 + 0,25 гліцин + 0,1 г/дм³ ОП-10; 3, 4 – 0,125 $Cu(NO_3)_2$ + 0,12 HNO_3 + 0,25 гліцин; 1, 3 – катод сталь; 2, 4 – катод мідь.

Fig. 2. Dependence of the number of glycine inclusions on the composition of the electrolyte and cathode material. Composition of the solution (mol/dm³): 1, 2 – 0,125 $Cu(NO_3)_2$ + 0,12 HNO_3 + 0,25 glycine + 0,1 g/dm³ OP-10; 3, 4 – 0,125 $Cu(NO_3)_2$ + 0,12 HNO_3 + 0,25 glycine; 1, 3 – cathode is steel; 2, 4 – cathode is copper.

На поляризаційних кривих (рис. 3) чітко видно, що введення гліцину та збільшення його концентрації (криві 2, 3) сприяють зсуву потенціалу в бік негативних значень. Експериментальні дані, представлені на рис. 3, також свідчать про зростання катодної поляризації при збільшенні концентрації гліцину в розчині. Ділянка граничного струму $j_{гр} = 0,028$ А/см² при концентрації гліцину 0,05 mol/dm³ (крива 2) знаходиться в області потенціалів 0,08...-0,17 В. Збільшення концентрації домішки до 0,25 mol/dm³ незначно її зсуває: $E_{гр} = 0,05$...-0,18 В, $j_{гр} \approx 0,03$ А/см² (крива 3).

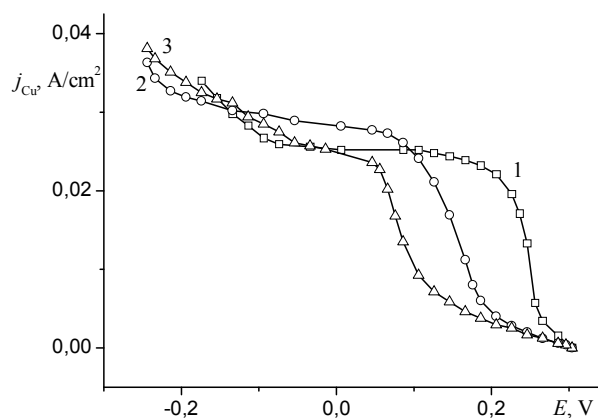


Рис. 3. Парціальні криві катодної поляризації міді в розчині складу (моль/дм³): 0,125 Cu(NO₃)₂ + HNO₃ + 1KNO₃ + гліцин: 1 – без домішок; 2 – 0,05; 3 – 0,25; pH = 2,4.

Fig. 3. Partial curves of cathode polarization of copper. Composition of a solution (mol/dm³): 0,125 Cu (NO₃)₂ + HNO₃ + 1KNO₃ + glycine: 1 – without additives; 2 – 0,05; 3 – 0,25; pH = 2,4.

Тривале використання нітратного електроліту з домішкою гліцину показало, що електрохімічно стабільним є розчин такого складу (mol/dm³): 0,125 Cu(NO₃)₂ + HNO₃ + 0,25 гліцин + 0,1 g/dm³ ОП-10. Подальше коригування цього електроліту дає змогу отримувати якісні мідні покриття на сталі. Коригування за pH потрібне через кожні 20...30 А-г/дм³. Якісні покриття з достатньою адгезією на сталевій підкладці можна отримувати в інтервалі pH = 1,0...3,2, оптимальна густина струму – 1,0...2,0 А/дм²; блискучі і напівблискучі – при pH = 1,0...2,3. Слід також зазначити, що зі збільшенням товщини покриття за однакової густини катодного струму змінюється його характер. Так, наприклад, покриття з товщиною 10...15 μm характеризуються текстурованістю, а з товщиною більше, ніж 20 μm – дрібнокристалічною ізомерною структурою.

ВИСНОВКИ

1. Електроосадження щільних шарів міді на сталь із розчинів нітрату є можливим за сумісної дії гліцину та ОП-10. При цьому процеси контактного обміну в системі іони міді–залізо усуваються повністю, а паралельного перебігу реакцій відновлення іонів нітрату – частково.

2. Радіометричним методом виявлено, що гліцин включається в мідні покриття; це є підтвердженням концепції безпосередньої участі комплексів під час електроосадження металів. Введення ОП-10 у нітратний розчин та використання сталевій підкладки помітно знижує кількість включеної домішки, що свідчить про поверхневе утворення комплексів міді з гліцином.

3. Визначено умови отримання якісних мідних покриттів на сталі. Якісні покриття із задовільною адгезією на сталевій підкладці можна отримувати в інтервалі pH = 1,0...3,2 за оптимальної густини струму – 1,0...2,0 А/дм².

ЛІТЕРАТУРА

1. Івшин Я. В., Шайхутдинова Ф. Н., Сисоев В. А. Електроосадження міді на маловуглецеву сталь. Особливості процесу // Електронна обробка матеріалів. – 2017. – № 53 (4). – С. 20–27.
2. Комплексоутворення, іонна та міжмолекулярна асоціація у розчинах з участю металовміщуючих частинок, функціональних і забарвлених речовин / Шаповалов С.А., Ларін В.І., Краснопорова А.П., Юхно Г.Д., Самойлов Є.О., Правда А.О., Єфімова Н.В. [за редакцією докт. хім. наук, проф. С.А. Шаповалова]. – Х.: ХНУ імені В.Н. Каразіна, 2017. – 118 с.