



Пинчук С.И. /д.т.н./, Внуков А.А.  
НМетАУ

## Влияние функциональных добавок в электролит на химическую стабильность медных порошков

*Рассмотрен синтез медного электролитического порошка с высокой химической стабильностью. Исследовано влияние введения функциональных добавок в электролит - бензотриазола, бензойной кислоты, тиомочевины, нафталиндисульфоната натрия и полиэтиленгликоля, на коррозионную стойкость и химический состав медного порошка. Ил. 4. Табл. 2. Библиогр.: 6 назв.*

**Ключевые слова:** медный порошок, электролиз, химическая стабильность, функциональные добавки, поверхностно-активные вещества, катодный осадок, бензотриазол, бензойная кислота, тиомочевина, полиэтиленгликоль

*Consider the synthesis of electrolytic copper powder with high chemical stability. Study the effect of the functional additives in the electrolyte (benzothiazole, benzoic acid, thiourea, sodium naphthalene disulphonate and polyethylene glycol) introduction on the copper powder corrosion resistance and the chemical composition.*

**Keywords:** copper powder, electrolysis, chemical stability, functional additives, surfactants, a cathode precipitate, benzothiazole, benzoic acid, thiourea, sodium naphthalene disulphonate, polyethylene glycol.

### Постановка проблемы

Стабильность химического состава металлических порошков является одной из важнейших характеристик их потребительских свойств. Традиционно, для изготовления большинства изделий из порошковых металлов удовлетворительным является содержание основного металла в порошке 98-99 %, а для изготовления изделий, обладающих специальными свойствами, требуются порошки еще более высокой чистоты.

Предельное содержание примесей в порошках определяется допустимым содержанием их в готовой продукции. Исключение составляют оксиды, которые могут быть удалены при спекании изделий из порошков. В большинстве порошков допускается содержание кислорода в пределах 0,2-1,5 %, что соответствует содержанию оксидов в пределах 1-10 %. Более высокое содержание оксидов снижает прессуемость порошка и прочность формовок из него, затрудняет спекание и ухудшает механические свойства получаемых изделий.

Наиболее высокая химическая чистота металлических порошков достигается при получении их электролитическим методом. В частности, в большинстве марок производимой в настоящее время порошковой меди содержится свыше 99,5 % основного компонента. Однако, для ряда современных технологий требуются еще более высокое содержание основного металла Cu - до 99,9 % и даже выше.

Порошковая медь легко окисляется на воздухе и подвергается воздействию также других коррозионно-активных агентов. В результате развитой удельной поверхности порошок меди содержит довольно большое количество поверхностных примесей, главным образом оксидов. Последние обладают способностью поглощать влагу из атмосферы, что ускоряет корро-

зию.

В числе операций синтеза электролитического медного порошка, активно влияющих на его химический состав и степень окисленности поверхности частиц, важное место занимает стабилизация, т.е. нанесение на поверхность частиц тончайшего слоя специальных веществ, защищающих их от окисления и придающих порошку гидрофобные свойства. Процесс стабилизации осуществляют после промывки катодного осадка металла нагретой водой. Стабилизация достигается за счет обработки осадка специальными растворами. В качестве стабилизаторов традиционно применяют мыльный раствор и раствор мылонафта [1, 2].

После процедуры стабилизации промытый медный порошок, содержащий от 10 до 35 % влаги, поступает на сушку. Процесс удаления влаги из сырого медного порошка осложняется его исключительно легкой окисляемостью при нагреве, чему способствует высокоразвитая поверхность частиц. При этом взаимодействие меди с кислородом сопровождается выделением тепла, что постоянно поддерживает процесс окисления.

Путем введения некоторых функциональных добавок в электролит можно снизить степень окисленности готового порошка, т.е. стабилизировать его в процессе синтеза, и исключить специальную операцию стабилизации из технологического процесса. Оптимизация химического состава электролита позволяет также влиять на структуру, размеры, форму частиц и химический состав порошка. В частности, введение в состав электролита химически-активных соединений, таких, как комплексообразователи и поверхностно-активные вещества, дает возможность влиять на форму частиц, их удельную поверхность, массу катодного осадка, а также на такие технологи-

ческие свойства порошка, как насыпная плотность, уплотняемость и др. [1-3]. Удаётся получить порошок с размером частиц менее 50 мкм [4].

**Цель и задача исследований**

Цель исследований – установление возможности синтеза химически стабильного электролитического порошка меди с регулируемой формой и размерами частиц, с требуемыми структурными, физическими и функциональными свойствами при введении в электролит специальных функциональных добавок.

Задача исследований – изучить эффективность введения функциональных добавок разной природы на химическую стабильность и другие технологические свойства синтезируемого электролитического медного порошка.

**Результаты исследований**

Исследовано влияние добавок различной природы в электролит, на химические свойства синтезируемых порошков меди. Исследовали как традиционно используемые в гальванотехнике поверхностно-активные вещества (ПАВ), так и иные функциональные добавки, а именно: бензойная кислота (**БК**), бензотриазол (**БТА**), тиомочевина (**ТМ**), нафталин-дисульфонат натрия (**НДС**), полиэтиленгликоль (**ПЭГ**). Их характеристики, а также свойства синтезированных электролитических медных порошков представлены в табл. 1.

В процессе электролиза на поверхности частиц меди, осажденных на катоде, образуются тончайшие

пленки введенных в электролит ПАВ, которые могут выполнять защитные функции при соприкосновении частиц порошка и изделий из него с агрессивной окислительной средой.

Для синтеза медного порошка были приняты следующие параметры электролитического осаждения меди на катоде:

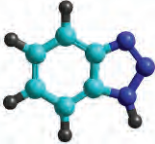
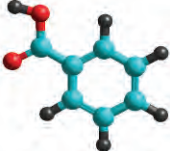
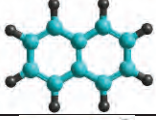
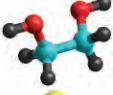
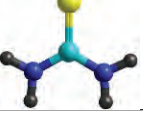
- состав электролита в электролизере, г/л –  $130 H_2SO_4 + 40 CuSO_4$ ;
- температура электролита, °С – 45 - 50;
- скорость циркуляции электролита, л/мин – 1;
- катодная плотность тока, А/дм<sup>2</sup> – 15;
- материал катода – медь;
- длительность процесса осаждения, час – 1.

**Результаты электрохимических исследований**

Важной характеристикой коррозионного поведения металла в электролитических средах является зависимость его электродного потенциала от анодного тока растворения. Для изучения механизма защитного действия различных добавок, которые вводили в сернокислый электролит при синтезе медных порошков, были рассмотрены потенциодинамические анодные кривые, представленные на рис. 1 (методика получения и обработки данных соответствует рекомендациям, приведенным в [5]).

Из рассмотрения приведенных на рис. 1 анодных поляризационных кривых видно существенное влияние различных добавок на формирование пленок на поверхности синтезируемых порошков и, следова-

**Таблица 1. Характеристики добавок в электролит и медного порошка, полученного при их использовании**

Наименование добавки, концентрация, г/л	Вид молекулы добавки	Цель введения добавки в электролит	Морфология катодного осадка	Цвет медного порошка без стабилизации	Средний размер частиц, мкм
Отсутствие добавок	-	-	Крупные частицы и их конгломераты со сглаженной поверхностью дендритов	Темно коричневый	155-160
Бензотриазол $C_6H_5N_3$ , 0,1		Предотвращение окисления поверхности частиц медного порошка	То же	Очень светлый оранжевый	130-135
Бензойная кислота $C_6H_5COOH$ , 0,2		Стабилизация процесса электролиза, ингибирование поверхности меди	То же	Светлый оранжево-розовый	120-125
Нафталин $C_{10}H_8$ , 0,1		Получение мелкокристаллического катодного осадка	То же	Оранжевый	85-90
Этиленгликоль $ONCH_2CH_2OH$ , 1		Получение мелкокристаллического осадка	Тонкий порошок с сильно развитой удельной поверхностью	Черный	85-90
Тиомочевина $CS(NH_2)_2$ , 0,025		Получение мелкокристаллического катодного осадка	То же	Темно коричневый	90-95

тельно, образцов прессовок, и на их электрохимическое поведение в однонормальном растворе сульфата натрия. Пленки, сформированные в растворах в присутствии *БТА*, *БК* и *ПЭГ* (рис. 1, кривые 2, 3 и 4 соответственно), снижают предельную плотность тока  $i_{кр}$  (сравнить с кривой 1), что свидетельствует о торможении анодной реакции растворения меди.

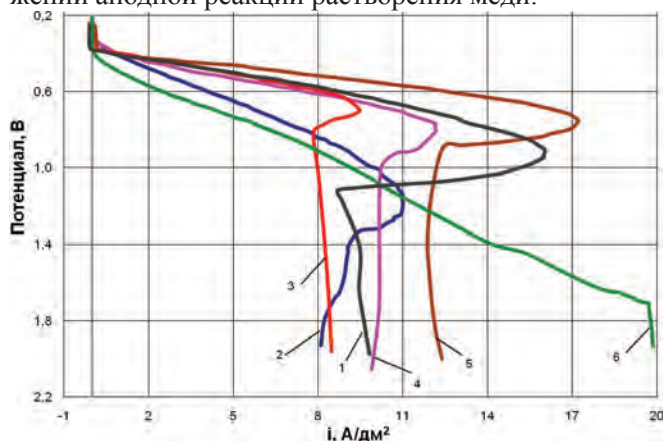


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые прессовок из порошков меди, синтезированных в присутствии в электролите добавок: без добавок (1); *БТА* (2); *БК* (3); *ПЭГ* (4); *НДС* (5); *ТМ* (6)

Пленки, полученные из электролита с добавкой *НДС* (кривая 5), приводят к увеличению критической плотности тока, а на прессовке с пленкой, полученной из раствора с добавкой *ТМ*, пассивация электрода вообще не происходит (кривая 6). Таким образом, пленка *ТМ* не только не тормозит анодный процесс растворения меди, но и благоприятствует его ускорению.

В системах, тормозящих коррозию меди (кривые 2, 3, 4), наблюдается снижение тока в пассивной области. Данный эффект наибольшей степени проявляется у образца с пленкой *БТА* (кривая 2). Согласно данным [6], данное вещество практически не взаимодействует с медью и ее оксидами, образуя на поверхности частиц осадка сплошную адсорбированную пленку, выполняющую защитную функцию.

Максимальное торможение скорости анодного растворения меди также наблюдается на прессовках из медного порошка с пленкой *БТА*. Т.е. именно это вещество формирует пленку, обладающую наиболее высоким защитным действием.

### Результаты натуральных коррозионных испытаний

Исследовали коррозионную стойкость медных порошков, подвергнутых стабилизации, а также не прошедших такую обработку после электролиза. С этой целью пробы порошков выдерживали в атмосфере городского воздуха.

Стабилизацию медных порошков производили в 1,5 %-ном растворе мылонафта при температуре 80 °С в течение 1 ч. Длительность экспозиции порошков в атмосферных условиях составила 720 ч. Оценку степени окисленности поверхности частиц порошка после натуральных испытаний производили по его цвету. На рис. 2 и 3 приведен внешний вид порошков после натуральных испытаний.

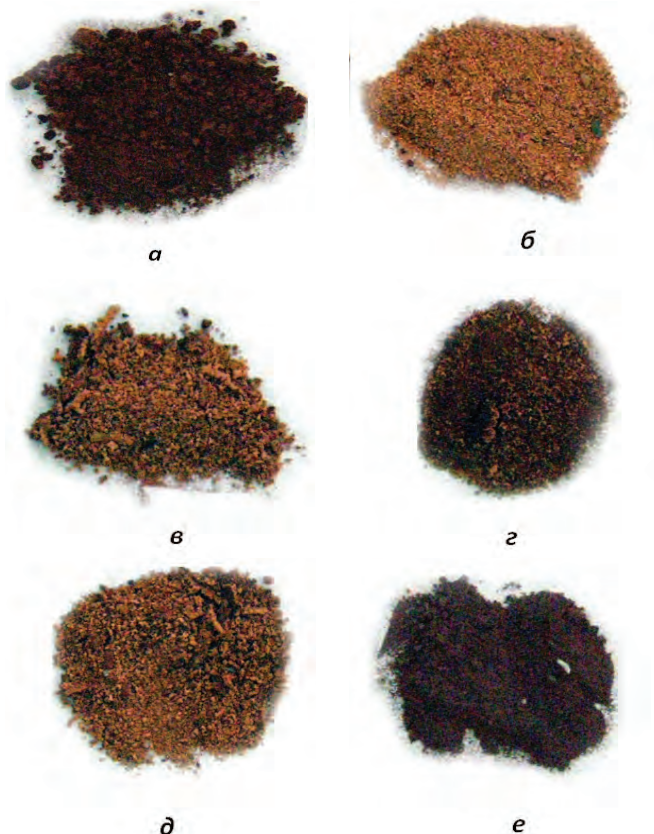


Рис. 2. Внешний вид нестабилизированных порошков меди, осажденных из электролитов без (а) и с добавками *БТА* (б), *БК* (в), *ТМ* (г), *НДС* (д) и *ПЭГ* (е), после натуральных коррозионных испытаний

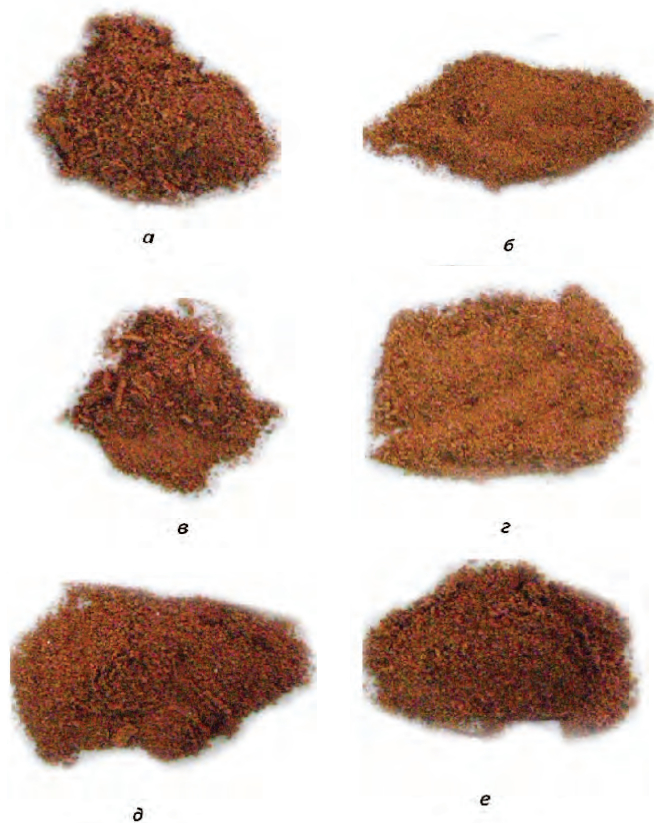


Рис. 3. Внешний вид стабилизированных порошков меди, осажденных из электролитов без (а) и с добавками *БТА* (б), *БК* (в), *ТМ* (г), *НДС* (д) и *ПЭГ* (е), после натуральных коррозионных испытаний

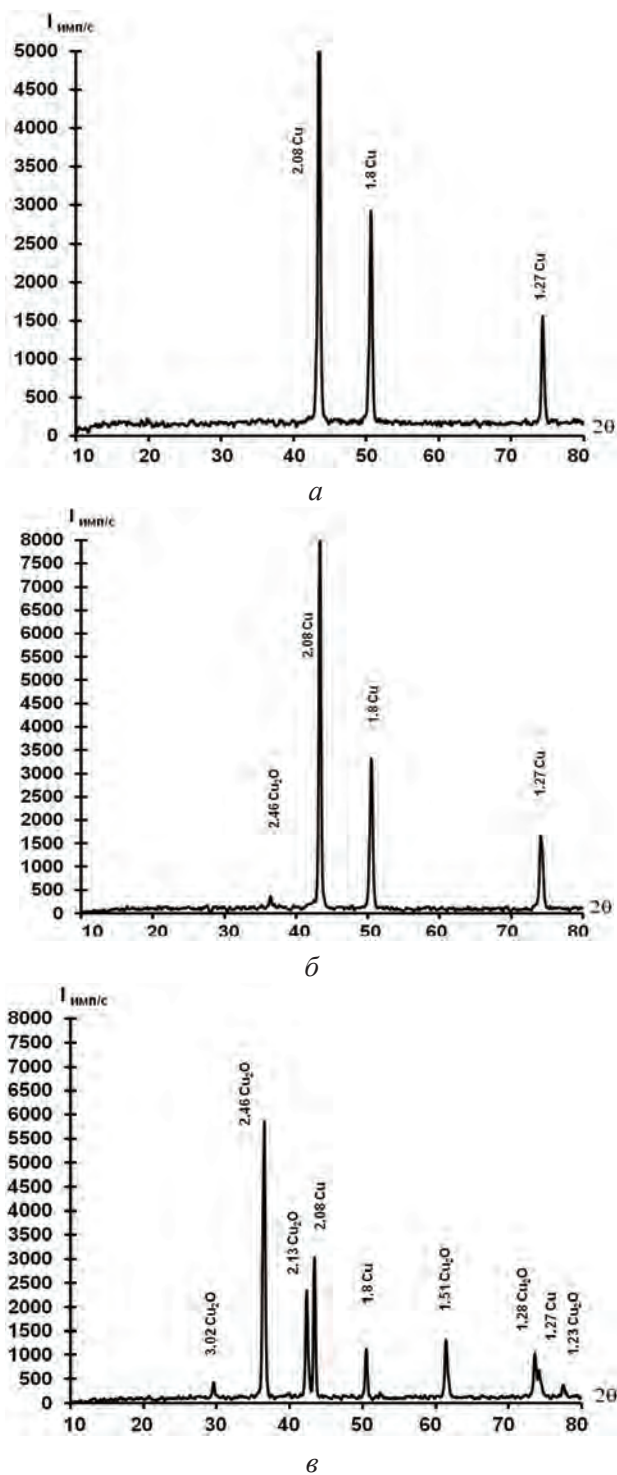


Рис. 4. Дифрактограммы нестабилизированных медных порошков, осажденных из электролитов с добавками **БТА** (а), **ТМ** (б) и **ПЭГ** (в)

Порошки, полученные из электролитов, содержащих добавки бензотриазола и бензойной кислоты, как при использовании стабилизации, так и без нее имеют медный цвет с розовым оттенком.

Стабилизированные порошки, полученные из электролитов с добавками желатина, тиомочевины, сульфата натрия, нафталиндисульфоната натрия, также имеют характерный медный цвет, что свидетельствует об отсутствии окисленности частиц порошка. Нестабильные порошки, полученные из электролитов с этими добавками, более темные и имеют в своем составе частицы коричневого цвета, что свидетельствует о начале окисления порошков после операции их сушки.

Образцы порошков, полученных из электролитов без добавок, а также из электролитов с добавкой **ПЭГ**, окисляются даже при использовании стабилизации, а без нее окисляются в процессе сушки практически полностью, о чем свидетельствует темно-коричневый цвет образцов.

**Результаты рентгеноструктурного фазового анализа**

Для определения химического состава продуктов коррозии порошков меди, осажденных из электролитов с различными добавками, был проведен рентгеноструктурный фазовый анализ. На рис. 4 представлены дифрактограммы нестабилизированных медных порошков.

Как видно на дифрактограммах, при окислении поверхности частиц меди, синтезированных из электролитов с добавками **ТМ** и **ПЭГ** (рис. 6б, в), в процессе электроосаждения и при последующей обработке осадка (сушке, промывке) образуется оксид меди I ( $Cu_2O$ ). На дифрактограмме порошка, осажденного из электролита с добавкой **БТА**, пики  $Cu_2O$  отсутствуют, что свидетельствует о высокой защитной способности образующейся пленки на поверхности частиц порошка.

**Результаты химического анализа состава порошков**

В табл. 2 приведен химический состав медных порошков, полученных из электролитов с различными добавками, а также порошка марки ПМС-1, промышленное производство которого осуществляет ООО «Электрохимпром», Новомосковск. Химический анализ проведен с использованием атомно-адсорбционной масс-спектрометрии.

Как видно из данных табл. 2, введение в электролит добавки **БТА** приводит к повышению содержания

Таблица 2. Химический состав медных порошков, полученных из электролитов без и с различными добавками

Характеристика электролита		Содержание элементов в порошке, %								
		Cu	Fe	Zn	Si	P	Sb	S	Co	Se
Без добавки, лабораторный		99,500	0,107	0,035	0,039	0,0044	0,028	0,084	0,001	0,010
Без добавки, промышленный		99,500	0,018	-	-	-	0,005	-	-	-
С добавкой	<b>БТА</b>	99,600	0,056	0,032	0,022	0,0036	0,015	0,029	0,001	0,0012
	<b>ПЭГ</b>	99,350	0,211	0,128	0,052	0,0049	0,0035	0,099	0,001	0,013
	<b>ТМ</b>	99,410	0,115	0,123	0,044	0,0047	0,032	0,092	0,001	0,012

меди в порошке и снижению содержания в нем оксидов меди. Добавки в электролит *ПЭГ* и *ТМ* снижают его химическую стабильность, а также способствуют увеличению содержания в порошке вредных примесей железа и цинка.

Таким образом, данные о влиянии функциональных добавок на химическую стабильность синтезируемого электролитического медного порошка, полученные в результате электрохимических и натуральных коррозионных испытаний, подтверждаются химическим анализом образцов порошков.

### Выводы

1. Наиболее эффективными добавками в электролит, позволяющими повысить химическую стабильность и снизить склонность медного порошка к окислению, являются бензотриазол и бензойная кислота. В процессе электроосаждения частиц порошка меди они образуют на их поверхности пленки, обладающие защитными свойствами.

2. Согласно данным рентгенофазового анализа, основной загрязняющей примесью в медном порошке является  $Cu_2O$ , который образуется при окислении поверхности частиц дисперсной меди в процессе электроосаждения и последующей промывке и сушке осадка.

3. Эффективным для предотвращения окисления электролитических медных порошков в процессе электроосаждения на катоде и при последующей обработке является введение в электролит добавок бензотриазола, при котором может быть исключена из технологического процесса синтеза электролитического медного порошка традиционная операция стабилизации.

### Библиографический список

1. Номберг М.И. Производство медного порошка электролитическим способом. – М.: Металлургия, 1971. – 134 с.
2. Ничипоренко О.С., Помосов А.В., Набойченко С.С. Порошки меди и ее сплавов. – М.: Металлургия, 1988. – 204 с.
3. Помосов А.В., Усольцева Е.Е. О влиянии добавок некоторых органических веществ на свойства электролитической порошкообразной меди // Порошковая металлургия. – 1969. – Т. 83. – № 11. – С. 6–11.
4. Внуков А.А., Чигиринец Е.Э., Рослик И.Г. Влияние режима электролиза и функциональных добавок в электролит на свойства и морфологию поверхности частиц медных электролитических порошков // Вестник НТУ «ХПИ». – 2009. – № 21. – 2009. – С. 15–20.
5. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. Учебное пособие. М.: Металлургия, 1976. – 472 с.
6. Внуков А.А., Гальченко Г.Ю., Чигиринец Е.Э. и др. Исследование химического состава и разработка мероприятий по защите от окисления электролитического медного порошка в процессе получения // Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів. – 2010. – № 8. – С. 487–492.

Поступила 24.09.2013



## НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ «Металлургическая и горнорудная промышленность»

Единственное в Украине специализированное издание, освещающее вопросы научной и практической деятельности специалистов горно-металлургического комплекса, а также все проблемы ГМК. Наш журнал издаётся с 1960 г. Распространяется по подписке в Украине и странах СНГ (Россия, Молдавия, Казахстан, Беларусь, Узбекистан).

Индекс: 74311 – журнал «Металлургическая и горнорудная промышленность» на рус. языке. Стоимость годовой подписки (6 журналов) – **2 580 грн.;**

Индекс: 49501 – журнал «Металлургическая и горнорудная промышленность», CD-ROM. Стоимость годовой подписки (6 журналов) – **1 728 грн.;**

**Главная задача журнала** – рекламная поддержка передовых технологий и разработок, публикация информации о новейших научно-технических достижениях исследовательских коллективов, институтов, предприятий и организаций ГМК Украины.

**Читатели журнала «Металлургическая и горнорудная промышленность»** – специалисты и топ-менеджмент предприятий, участвующих в технологическом цикле сырье – сталь – металлообработка – потребление: ГОКи, КХЗ, ферросплавные заводы, производители чугуна, стального проката, труб, метизов, конечные потребители базовых отраслей металлургической и горнорудной промышленности.