

Предлагаемое изобретение относится к технологии нанесения покрытий меди из цианистых ванн, в частности к способам получения комплексных щелочных электролитов меднения, используемых в машиностроении, радиоприборостроении и других областях промышленности при нанесении покрытий на сложнопрофильные изделия (с глухими отверстиями, глубинными пазами), для которых использование других электролитов малоэффективно.

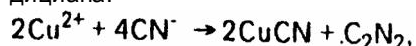
Известен способ получения комплексного щелочного электролита меднения путем взаимодействия медьсодержащего компонента (сульфата меди (II)) с раствором цианида натрия с последующим отделением полученного осадка цианида меди (I) от маточного раствора отмывкой его от SO_4^{2-} -ионов и обработкой осадка раствором, содержащим гидроксид и цианид натрия (Гальванические покрытия в машиностроении: Справ. пособие. - В 2 - х т. / Под ред. М.А. Шлугера. - М.: Машиностроение, 1985. - Т.1. - 240с., илл.).

Полученный комплексный электролит меднения представляет собой раствор, содержащий, г/л:

Дицианокупрат натрия	30 - 100
Цианид натрия (свободный)	5 - 15
Гидроксид натрия	5 - 10

Электролит используется для нанесения покрытий на детали из стали, цветных металлов и их сплавов при $t = 15 - 55^\circ\text{C}$, плотности тока $I = 0,3 - 4,0 \text{ A/дм}^2$. Рекомендуемая заявителем скорость осаждения при плотности тока $0,5 \text{ A/дм}^2$ - 1 мкм за 6 мин.

Недостатками способа являются: многостадийность и длительность процесса, связанная с последовательным проведением нескольких технологических операций в различных реакционных объемах; непроизводительные потери цианидов при восстановлении меди (II) в медь (I), сопровождаемые выделением токсичного дициана:

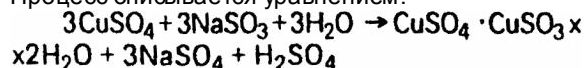


неблагоприятные санитарные и экологические условия в процессе приготовления электролита, связанные с образованием токсичного дициана (C_2N_2 относится к СДЯВ), растворением цианидов и проведением технологических процессов с их применением.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату к заявляемому изобретению является способ получения щелочного комплексного электролита меднения путем взаимодействия медьсодержащего компонента с раствором цианида натрия, в котором предварительно сульфат меди обрабатывают подогретым раствором сульфата натрия с последующим отделением осадка от маточного раствора и отмывкой его от SO_4^{2-} -ионов. При этом взаимодействие медьсодержащего компонента с раствором цианида натрия проводят раствором, содержащим 200 - 300 г/л цианида натрия, предварительно подщелачиваемого каустической содой (прототип) (Ямпольский А.М. Меднение и никелирование. - Изд. 4 - е, доп. и перераб. - Л.: Машиностроение, 1977. - 113с.).

Горячий раствор сульфата меди с $t = 40 - 45^\circ\text{C}$, содержащий 80 - 85 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

обрабатывают предварительно подогретым раствором сульфата меди до обесцвечивания. Процесс описывается уравнением:



Выпавший кирпично-красный осадок соли Шевереля декантируют, несколько раз промывают водой и растворяют в растворе, содержащем 200 - 300 г/л NaCN, предварительно подщелачиваемого для связывания токсичного дициана каустической содой. Полученный раствор разбавляют водой, корректируют по необходимости. После чего щелочной электролит готов к эксплуатации. Комплексный щелочной электролит меднения содержит, г/л:

Дицианокупрат натрия	120 - 200
Цианид натрия (свободный)	5 - 10
Гидроксид натрия	10 - 15

и обеспечивал получение качественных покрытий при $t = 40 - 45^\circ\text{C}$, плотности тока $I = 1 - 3 \text{ A/дм}^2$ и выходом по току $\text{BT} = 70 - 80\%$.

Недостатками прототипа являются:

сложность и длительность многостадийного способа получения комплексного щелочного электролита (50 - 70 мин);

непроизводительные расходы восстановителя - бисульфита натрия;

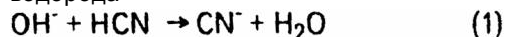
неблагоприятные санитарно-гигиенические условия в процессе приготовления электролита, связанные с растворением сухих цианистых солей и проведением технологических операций с растворами цианидов.

В основу изобретения поставлена задача усовершенствования способа получения электролита меднения путем использования малотоксичного сырья - оксида меди (I) in situ и проведения технологического процесса в одном реакционном объеме, что приведет к улучшению санитарно-гигиенических условий труда и повысит экологичность гальванического производства.

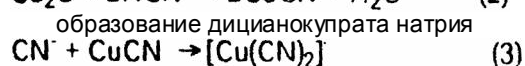
Поставленная задача решается тем, что в способе получения электролитов путем взаимодействия медьсодержащего компонента с циансодержащим продуктом, согласно изобретению в качестве медьсодержащего компонента используют оксид меди (I) in situ с размером частиц 10 - 30 мкм в виде водной суспензии, содержащей гидроксид натрия, с молярным отношением $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NaOH}$ равным 0,10 - 0,25, которую обрабатывают цианидом водорода при $20 - 90^\circ\text{C}$ в течение 10 - 30 мин до молярного отношения $\text{Cu}_2\text{O}/\text{HCN}$ равного 0,1 - 0,3.

По заявляемому способу в процессе обработки цианидом водорода щелочной водной суспензии оксида меди (I) протекает ряд последовательно-параллельных реакций:

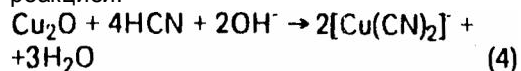
нейтрализации гидроксида натрия цианидом водорода



формирования цианида меди (I) в результате взаимодействия оксида меди (I) с цианидом водорода



Суммарный процесс описывается брутто реакцией:



При этом в сложной гетерогенной системе газ - жидкость - твердое тело скорость реакции (4) будет во многом определяться размером и природой частиц оксида меди (I) и присутствием катализаторов. В условиях заявляемого способа при использовании оксида меди (I) in situ со средним размером частиц 10 - 30мкм в присутствии катализаторов - растворов гидроксида и цианида натрия, лимитирующая стадия - реакция (2), протекает достаточно быстро и завершается в течение 10 - 30мин. Это позволяет совместить в одном реакционном объеме процессы абсорбции цианида водорода, нейтрализации его гидроксидом натрия, взаимодействие оксида меди (I) с цианидом водорода и формирования дицианокупрата натрия основного компонента щелочных комплексных электролитов меднения.

Приводим примеры конкретного использования предлагаемого изобретения.

Пример 1 (прототип). В стеклянный реактор, снабженный мешалкой загружают 3л раствора сульфата меди с концентрацией 80г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и температурой 45°C. При перемешивании реакционную смесь обрабатывают подогретым до 45°C раствором сульфита натрия в течение 20мин до обеспечения содержимой в реакторе смеси. Выпавший осадок соли Шевреля отделяют от маточного раствора декантацией и многократно промывают водой до отрицательной реакции на SO_4^{2-} -ионы в промывных водах. Осадок переносят в стеклянную круглодонную 3-горлую колбу емкостью 1,5 литра и обрабатывают при перемешивании раствором NaCN с концентрацией 30г/л, содержащим 15г/л NaOH в течение 30мин. Полученный раствор, содержащий 120г/л дицианокупрата натрия, перед эксплуатацией корректируют дополнительным введением 10г цианида натрия и 5г каустической соды.

Щелочной комплексный электролит меднения содержит, г/л:

Дицианокупрат меди $\text{Na}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$	120
Цианид натрия (свободный) NaCN	10
Гидроксид натрия NaOH	10

Электролит обладал рассеивающей способностью 65% и обеспечивал получение качественного покрытия с мелкокристаллической структурой при плотности тока $I = 1 - 3 \text{ A/дм}^2$. Выход по току, ВТ = 70%.

Пример 2. В лабораторный трубчатый реакторе многолопастной мешалкой и барботером в нижней части $L = 0,8\text{м}$, $\varnothing = 0,1\text{м}$, загружают 3л раствора щелочи, содержащего 43,5г NaOH. В реактор загружают 18,6г свежеприготовленного оксида меди (I) со средним размером частиц 10 - 30мкм ($\text{Cu}_2\text{O}/\text{NaOH} = 0,12$). При температуре 70°C в реактор пропускают 20г цианида водорода в течение 10мин ($\text{Cu}_2\text{O}/\text{HCN} = 0,18$). Полученный раствор щелочного комплексного электролита анализируют на содержание CN^- , CuCN, определяют содержание свободной щелочи в растворе.

Полученный щелочной электролит содержит, г/л:

$\text{Na}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$	15
NaCN	5
NaOH	5

и используется для электролитического меднения изделий.

Испытания полученного электролита

проводили в ячейке Хулла на образцах стали, меди и ее сплавах (латуни). Катодом служил испытываемый образец, анод - медь, $S_{\text{кат}}/S_{\text{анода}} = 1,5 - 1,0$. Температура 20°C, плотность тока 1 A/дм^2 , время испытания 10мин. Испытания показали, что скорость осаждения меди составила 1мкм за 3мин. Рассеивающая способность электролита (по Херрингу и Блюму) 65%. Полученное покрытие имеет мелкокристаллическую структуру, хорошее сцепление с материалом подложки.

Пример 3. В лабораторный трубчатый реактор загружают 1л раствора щелочи, содержащего 52,3г NaOH. В реактор вводят 56г свежеприготовленного оксида меди (I) ($\text{Cu}_2\text{O}/\text{NaOH} = 0,23$) со средним размером частиц 10 - 30мкм. При перемешивании полученной суспензии в реактор при температуре 90°C через барботер пропускают 45г цианида водорода в течение 30мин ($\text{Cu}_2\text{O}/\text{HCN} = 0,3$). Полученный раствор охлаждают до комнатной температуры и анализируют на содержание CN^- , CuCN и свободной щелочи.

Полученный щелочной электролит содержит, г/л:

$\text{Na}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$	110
NaCN	20
NaOH	15

Испытания электролита проведены в ячейке Хулла аналогично примеру 1. Испытания показали, что скорость осаждения меди (толщина покрытия) составила 1мкм за 3мин. Рассеивающая способность электролита (по Херрингу и Блюму) 70%. Покрытие имеет мелкокристаллическую структуру, хорошо сцепленную с материалом подложки.

Результаты экспериментов, аналогичные примерам 2 - 3 показали, что основными факторами, оказывающими влияние на решение задачи изобретения являются:

природа и дисперсность оксида меди (I), молярные отношения $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NaOH}$ и $\text{Cu}_2\text{O}/\text{HCN}$ в процессе хемосорбции,

температура и продолжительность процесса.

Использование для реализации способа товарного оксида меди (I) с размером частиц >50мкм увеличивает продолжительность скорость лимитирующей стадии процесса - образования цианида меди (I) по реакции (2) и делает ее сравнимой с условиями прототипа.

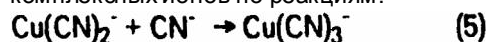
Аналогичные результаты наблюдаются при проведении процесса при температуре <20°C.

Реализация процесса при температуре >90°C не целесообразна, т.к. связана с потерей цианида водорода и компонентов щелочного абсорбента за счет значительного испарения.

Для решения задачи изобретения содержание меди и цианидов в комплексном электролите должно находиться в определенном соотношении.

При $\text{Cu}_2\text{O}/\text{HCN} > 0,3$ образуется электролит, содержащий Cu_2O , не связанный в цианидный комплекс. Кроме того, снижение концентрации свободного цианида ведет к полной пассивации анодов, покрывающихся пленкой CuCN или $\text{Cu}(\text{CN})_2$.

Увеличение содержания свободного цианида (комплексобразователя) в электролите ($\text{Cu}_2\text{O}/\text{HCN} < 0,1$) приводит к повышению и без того высокой рассеивающей способности электролитов (>70%), связанной с образованием в растворе комплексных ионов по реакциям:





Кроме того, большой избыток HCN может привести к полному связыванию гидроксида натрия в электролите и переходу цианида водорода в газовую фазу.

Увеличение содержания меди в водной суспензии абсорбента ($\text{Cu}_2\text{O}/\text{NaOH} > 0,3$) также приводит к присутствию в электролите не связанного в цианидный комплекс Cu_2O ; при $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NaOH} < 0,1$ повышается рассеивающая способность электролитов из-за образования цианидных комплексов по реакциям (5 - 6).

Таким образом, задача изобретения может быть решена только в интервале параметров, указанных в формуле изобретения.

Заявляемый способ в сравнении с базовым производством комплексного щелочного электролита меднения на основе сухих цианидов натрия реализуется по ресурсос-берегающей технологии по укороченной технологической схеме, т.к. исключает стадии восстановления соединений меди (II) до меди (I), промывки образующихся осадков.

Реализация заявляемого способа позволяет получать щелочные комплексные электролиты меднения, полностью соответствующие ГОСТ 9.301 - 78 и 9.302 - 79.

Заявляемый способ позволяет существенно улучшить санитарно-гигиенические условия труда, повысить экологичность гальванического производства.

В 1995 году электролиты, полученные по заявляемому способу, успешно испытаны в производственных условиях на ПО "Искра" г.Запорожье при меднении изделий из стали, меди и ее сплавов.

В 1996 году технология получения комплексных щелочных электролитов по заявляемому способу будет внедрена на ПО "Искра" г.Запорожье взамен существующей технологии получения электролитов на базе сухих цианистых солей.