

УДК 544.6.018

**ПОРІВНЯЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА КОМПЛЕКСНИХ
ЕЛЕКТРОЛІТІВ МІДНЕННЯ****Яремчук В. М., Кислова О. В.**

Київський національний університет технологій та дизайну

Мета. Порівняти склад комплексних електролітів міднення, технічні характеристики процесу нанесення та якість утворених покриттів, узагальнити їх переваги та недоліки. Дослідити вплив різних добавок на якість утворених покриттів.

Методика. Порівняльний аналіз даних літератури про технологічні особливості процесу гальванічного міднення з розчинів електроліту різного складу, зв'язок між характеристиками утвореного покриття та умовами його нанесення.

Результати. Серед промислових електролітів електрохімічного міднення чільне місце займають лужні комплексні електроліти. Їх головними перевагами є висока розсіювальна здатність, утворення дрібнокристалічних осадів, можливість безпосередньо проводити міднення сталевих деталей, отримання дзеркально-блискучих мідних покриттів з мінімальним наводорожуванням сталеві основи. Застосування різних добавок (неорганічних солей, органічних блискоутворювачів) є перспективним для оптимізації технологічного процесу, зниження температури нанесення покриття та токсичності відходів процесу гальванування, покращення якості покриттів.

Наукова новизна. Завдяки застосуванню добавок неорганічних солей різного складу для усунення пасивації анодів, підвищення допустимої густини катодного і анодного струму спостерігається покращення технологічних умов міднення та якості покриттів.

Практична значимість. Застосування лужних комплексних електролітів дає можливість безпосередньо проводити міднення сталевих деталей. Введення додаткових компонентів до розчинів електролітів значно покращують умови гальванування та характеристики покриттів.

Ключові слова: електрохімічне міднення, комплексні лужні електроліти, блискоутворюючі добавки

Сучасні конструктивні матеріали набувають покращених властивостей завдяки нанесенню на їх поверхню захисних та декоративних покриттів. Гальванічне покриття міддю зазвичай не застосовується як самостійне захисне або декоративне. Мідне покриття значно збільшує електропровідність металів, дозволяє знизити металоємність виробів з дорогих металів. Його використовують як допоміжний шар на виробках зі сталі, під хромове, нікелеве або інші види покриття, що забезпечує хороше зчеплення і підвищує захисну здатність, для уникнення утворення іскор в нафтогазовій галузі, для поліпшення пайки у виробництві друкованих плат, створення електропровідних шарів, місцевого захисту сталевих деталей при цементації [1, 2].

Для гальванічного міднення застосовують як кислі, так і лужні електроліти. Кислі електроліти, що використовуються в промисловості (сульфатні і фторборатні), характеризуються високим (95-100%) виходом за струмом, значною швидкістю осадження при високій густині струму, вони стійкі, прості за хімічним складом. Головними складовими є відповідні кислоти і солі, осади міді утворюються досить щільні. Недолік кислих електролітів – отримання покриттів з низькою розсіювальною здатністю, неможливість безпосереднього міднення сталі, сплавів цинку та інших металів через випадання контактної міді та погане зчеплення шару міді з металевими поверхнями. Тому процес міднення в кислих електролітах здійснюють після попереднього осадження шару міді (3-4 мкм) з лужних електролітів або після осадження нікелевого шару (3-5 мкм) [2].

У лужних електролітах мідь знаходиться в складі комплексних іонів, тому ступінь дисоціації і активність іонів міді незначна. Потенціал виділення міді з комплексних електролітів приблизно на 0,9-1,2 В негативніший, ніж в сульфатних електролітах. Тому в розчинах лужних електролітів є можливість безпосередньо проводити процеси міднення [3].

Постановка завдання

Порівняти сучасні промислові лужні електроліти, до складу яких мідь входить у вигляді комплексних іонів, з'ясувати вплив компонентів електролітів на процес осадження та якість утворених покриттів.

Результати досліджень

До лужних комплексних електролітів належать ціанідні, пірофосфатні та етилендіамінові (табл.). У ціанідних електролітах мідь знаходиться в складі комплексних іонів, тому ступінь дисоціації і активність іонів міді дуже малі. При недостатній кількості вільного ціаніду відбувається пасивація анодів і на них розряджаються гідроксильні групи з виділенням кисню. Вміст вільних ціанід-іонів має протилежний вплив на катодний і анодний процеси: тоді як для катодного процесу потрібно мінімальний вміст ціанідів, для анодного – максимальний. При збільшенні вмісту вільного ціаніду в електроліті ступінь дисоціації комплексних іонів знижується, що призводить до підвищення катодної поляризації. При нестачі вільного KCN на анодах утворюється зеленувата плівка CuCN. Вільна поверхня анода зменшується, густина струму зростає, і анодне розчинення відбувається з утворенням іонів двохвалентної міді, які у вигляді нерозчинного гідроксиду осідають на аноді. При

цьому аноди пасивуються і спостерігається інтенсивне виділення кисню. Частина кисню виділяється у вигляді газу, а частина витрачається на окиснення ціаніду в диціан. Зменшення вмісту ціанідів відбувається також через взаємодію їх з вуглекислим газом повітря з утворенням карбонатів [3, 4].

Таблиця

Склад комплексних електролітів міднення та режими проведення електролізу

| Тип | Склад електроліту | | Режим обробки | |
|------------------|--|---|--------------------|---|
| | Компонент | Кількість, г/дм ³ | Температура, °С | Густина струму, А/дм ² |
| Ціанідний | <i>CuCN</i> <i>NaCN</i> <i>NaOH</i> <i>KNaC₄H₄O₈ · 4H₂O</i> | 40-60 5-10 5-10 50-60 | 40-50 | 1-5 |
| Пірофосфатний | <i>CuSO₄ · 5H₂O</i> <i>K₄P₂O₇</i> <i>NH₄OH</i> 25%р-р <i>H₄P₂O₇</i> Амоній Цитрат | 75-100 300-375 2-15 1-10 15-25 | 50-75 | 0,5-5 |
| Етилендіаміновий | <i>CuSO₄ · 5H₂O</i> Етилендіамін (70%) (<i>NH₄</i>) ₂ <i>SO₄</i> Органічний блискоутворювач | 120-130 90-125 60 10 ⁻⁴ -10 ⁻³ (моль/л) | 20-30 | 0,5-3 |

Внаслідок недостатньої розчинності анодів вміст міді в електроліті зазвичай зменшується, що обумовлює утворення пористих осадів. Постійним компонентом ціанідних електролітів є карбонат. Він накопичується в результаті окиснення ціаніду киснем повітря, особливо при нагріванні:

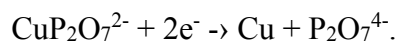


Присутність карбонатів в невеликих кількостях підвищує електропровідність електролітів. Однак при їх накопиченні понад 70 г/л аноди пасивуються, а покриття утворюються пористими. Карбонати можна видаляти осадженням за участю барій хлориду і виморожуванням (до -5°C).

Для усунення пасивації анодів застосовують сегнетову сіль $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ і калій роданід KCNS , що дозволяє збільшити робочу густину струму і вихід за струмом, але потребує підвищення температури. Сульфідні, що вводяться в електроліт, відіграють роль відновника, попереджаючи накопичення в ванні іонів міді Cu^{2+} [3].

Для заміни отруйних ціанідних електролітів застосовують пірофосфатні та етилендіамінові електроліти. Перевагами пірофосфатних електролітів є висока розсіювальна здатність, можливість безпосередньо проводити міднення сталевих деталей в розбавленому пірофосфатному електроліті та отримувати покриття з дрібнозернистою структурою. Для підвищення допустимої густини катодного і анодного струму і покращення якості осадів до розчину електроліту вводять NH_4NO_3 , NH_4OH , $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, NH_4NO_3 , сегнетову сіль. Блискоутворюючими добавками є Na_2SeO_3 , лимонна або тріоксіглутарова кислоти, 2-меркаптогіазол і інші речовини [3, 4].

Катодний потенціал міді в пірофосфатних електролітах має більш негативне значення, ніж в кислих. Велика катодна поляризація пояснюється пасивуванням поверхні катоду внаслідок адсорбції іонів $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ або утворення плівок з важкорозчинних сполук (Cu_2O_8 , $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$). З підвищенням температури виділення міді прискорюється. Це пов'язано як зі збільшенням дифузії комплексних аніонів до катода, так і з полегшенням їх розряду. Припускають, що виділення міді на катоді з пірофосфатних розчинів відбувається в результаті відновлення двохзарядних комплексів:



Для запобігання пасивації анодів підвищують кількість вільних аніонів $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, значення рН розчину, температуру та вводять депасиватори, проводять фільтрацію електроліту (для напівблискучих осадів періодично або безперервно, для блискучих – безперервно) [2].

Застосовуються також електроліти міднення на основі етилендіаміну. Мінімальна кількість дефектів в структурі покриттів спостерігається при тих значеннях рН і I_k , де електроосадження міді відбувається в результаті розряду іонів CuEn^{2+2} . При збільшенні рН електроліту потенціал катода зміщується в бік негативних значень, особливо при низьких значеннях густини струму (відбувається розряд іонів Cu^{2+}). Значення рН корегують додаванням NaOH . Потенціал розчинення аноду в етилендіаміновому електроліті має граничне значення при збільшенні концентрації

комплексоутворювача. Процес міднення може здійснюватися безпосередньо по поверхні сталі, при низьких значеннях густини струму катодна поляризація досягає великих значень. Розсіювальні характеристики вище, ніж у сульфатних електролітах, але нижчі, ніж у ціанідних. При електролізі утворюються якісні безпористі гальванічні осадки з дрібнокристалічною структурою, дзеркальною поверхнею, гарною адгезією, без застосування проміжного підшару [2, 4].

Висновки

Для гальванічного міднення широко використовуються комплексні лужні електроліти. Їх головними перевагами є висока розсіювальна здатність, утворення дрібнокристалічних осадків, можливість безпосередньо проводити міднення сталевих деталей, отримання дзеркально-блискучих мідних покриттів з мінімальним наводорожуванням сталеві основи. Застосування різних додаткових речовин в складі суміші (неорганічних солей, органічних блискоутворювачів) є перспективним для оптимізації технологічного процесу, зниження температури нанесення покриття та токсичності відходів гальванування, покращення якості покриття.

Список використаних джерел

1. Кутий О. І. Гальванотехніка : Монографія. – Львів: видавництво нац. Університету «Львівська політехніка», 2004. – 236 с.
2. Сайт «Справочник химика»: Химия и химическая технология [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://chem21.info/info/1695605/>
3. Сайт «Гальванические покрытия». [Электрон. ресурс]. – Режим доступа: <https://zctc.ru/sections/cooper>
4. Сайт «HELPIKS.ORG». [Электрон. ресурс]. – Режим доступа: <https://helpiks.org/8-99568.html>

References

1. Kutyi, O.I. (2004). *Halvanotekhnika : Monohrafiia*. [Galvanotechnics: monograph] – Lviv: NU «Lvivska politekhnika» [in Ukrainian].
2. Sayt «*Spravochnik khimika*»: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya [Site «Chemist Handbook»: Chemistry and Chemical Technology]. Retrieved from: chem21.info/1695605 [in Russian].
3. Sayt «*Galvanicheskie pokrytiya*» [Site «Electroplating»]. Retrieved from: <https://zctc.ru/sections/cooper> [in Russian]
4. Sayt «HELPIKS.ORG» [Site «HELPIKS.ORG»]. Retrieved from: <https://helpiks.org/8-99568.html> [in Russian]

Yaremchuk Vasily
v.m.yaremchuk96@gmail.com
Kyiv National University of
Technologies and Design

Kislova Olga
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0223-1860>
kievkislova@gmail.com
Kyiv National University of
Technologies and Design

**Сравнительная характеристика комплексных электролитов меднения
Яремчук В. М., Кислова О. В.**

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Сравнить состав комплексных электролитов меднения, технические характеристики процесса нанесения и качество покрытий, обобщить их преимущества и недостатки. Исследовать влияние различных добавок на качество полученных покрытий.

Методика. Сравнительный анализ данных литературы о технологических особенностях процесса гальванического меднения из растворов электролитов различного состава, связь между характеристиками покрытия и условиями его нанесения.

Результаты. Среди промышленных электролитов электрохимического меднения определенное место занимают щелочные комплексные электролиты. Их главными преимуществами являются высокая рассеивающая способность, образование мелкокристаллических осадков, возможность непосредственно проводить меднение стальных деталей, получение зеркально-блестящих покрытий с минимальным наводороживанием стальной основы. Применение различных добавок (неорганических солей, органических блескообразователей) является перспективным для оптимизации технологического процесса, снижения температуры нанесения покрытия и токсичности отходов, улучшения качества покрытий.

Научная новизна. Благодаря применению добавок неорганических солей различного состава для устранения пассивации анодов, повышения допустимой плотности катодного и анодного тока наблюдается улучшение технологических условий меднения и качества полученных покрытий.

Практическая значимость. Применение щелочных комплексных электролитов дает возможность непосредственно осуществлять меднение стальных деталей. Введение дополнительных компонентов к растворам электролитов значительно улучшают условия гальванического процесса и характеристики покрытий.

Ключевые слова: электрохимическое меднение, комплексные щелочные электролиты, блискообразующие добавки

Comparative characteristics of complex copper plating electrolytes

Yaremchuk V. M., Kislova O. V.

Kiev National University of Technology and Design

Purpose. Compare the composition of complex copper plating electrolytes, the technical characteristics of the deposition process and the quality of the coatings, summarize

their advantages and disadvantages. To study the effect of various additives on the quality of the resulting coatings.

Methodology. *Comparative analysis of literature data on technological features of the process of galvanic copper plating from electrolyte solutions with various compositions, the relationship between the characteristics of the coating and the its application conditions.*

Findings. *Among industrial electrolytes of electrochemical copper plating a certain place is occupied by alkaline complex electrolytes. Their main advantages are high scattering ability, the formation of fine crystalline precipitates, the ability to directly conduct copper plating of steel parts, obtaining mirror-shiny coatings with minimal hydrogenation of the steel base. The use of various additives (inorganic salts, organic brighteners) is promising for optimizing the process, lowering the coating temperature and toxicity of waste, improving the coatings quality.*

Originality. *Thanks to the use of additives of inorganic salts of various compositions to eliminate anodes passivation, increase the permissible density of the cathode and anode current, an improvement in the technological conditions of copper plating and the quality of the resulting coatings is observed.*

Practical value. *The alkaline complex electrolytes use makes it possible to directly carry out the copper plating of steel parts. The introduction of additional components to electrolyte solutions significantly improves the conditions of the galvanic process and the characteristics of the coatings.*

Keywords: *electrochemical copper plating, complex alkaline electrolytes, bright-forming additives*