

УДК 541.13

ОТРИМАННЯ МІДНОГО ПОКРИТТЯ З ЕЛЕКТРОЛІТУ З ДОБАВКАМИ

Логвинчук У. В., Гаврилюк Т. В., Макєєва І. С.

Київський національний університет технологій та дизайну

Мета. Отримати блискуче мідне покриття безпосередньо з ванни, при відсутності наступної операції полірування.

Методика. Дослідження проводили в електролітах різного складу. В якості катоду використовували латунні деталі. Зразок завішували між двома мідними анодами. Процес електрохімічного міднення проводили при кімнатній температурі при різних густинах струму. Товщину мідних покриттів визначали гравіметричним методом. Якість покриття вивчали оптичним методом.

Результати. Добавка фенолсульфонової кислоти в електроліті позитивно впливає на якість мідного покриття. Покриття стає дрібнозернистим та блискучим. В результаті досліджень визначено оптимальний режим процесу електроосадження міді.

Наукова новизна. В результаті роботи отримали блискуче мідне покриття при відсутності наступної операції полірування.

Практична значимість. Вивчено вплив складу електроліту та режиму електролізу на вихід міді по струму та якість мідних покриттів.

Ключові слова: гальванічні покриття, електроліз, блискучі осади міді

Мідь електропозитивний метал (+0,337 В) і тому мідні покриття не забезпечують електрохімічного захисту сталі від корозії [1]. Мідь не застосовують як самостійне покриття, так як вона покривається на повітрі шаром основних карбонатів. Частіше за всього мідне покриття використовують в якості підшару (10-35 мкм) перед покриттями іншими металами. Завдяки цьому досягається зменшення поруватості, а також відбувається економія дефіцитних та дорогих металів. Як відомо, мідь значно пластичніше сталі і в процесі полірування вдається отримати гладку, блискучу поверхню, на яку можливо наносити інші покриття. Блискуча мідь може наноситися на деталі зі складним профілем, що не піддаються механічному поліруванню. Осади блискучої міді мають здатність значною мірою згладжувати дрібні нерівності на деталях, що залишаються після механічної обробки.

Актуальним питанням для досліджень є отримання блискучих мідних покриттів безпосередньо з гальванічної ванни без наступного полірування. Для отримання таких покриттів в електроліт додають різні добавки: тіосечовину з 2,5(2,7)-дисульфонафталиновою кислотою; декстрин; фенол та його сульфосполуки [2], добавки різних фірм. Метою роботи було отримати блискуче мідне покриття безпосередньо з

ванни та дослідити вплив складу електроліту міднення з добавками на вихід по струму металу, якість та товщину мідного покриття.

Постановка завдання

Для досягнення мети досліджували вплив складу електроліту міднення з добавками тіосечовини або декстрину або фенолсульфонової кислоти на вихід за струмом металу, якість та товщину мідного покриття. Використовували кислі сульфатні електроліти, так як вони мають широке застосування, тому що відрізняються простотою складу, дешевизною, стійкістю і допускають використання високих густин струму.

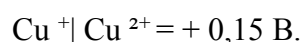
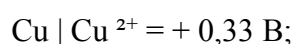
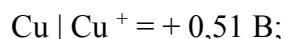
Дослідження проводили в стандартних електролітах міднення та в електролітах з добавками:

- 1) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 200 г/л, H_2SO_4 - 50 г/л,
- 2) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 200 г/л, H_2SO_4 - 50 г/л, тіосечовина - 0,05 г/л,
- 3) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 200 г/л, H_2SO_4 - 50 г/л, декстрин - 1 г/л,
- 4) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 200 г/л, H_2SO_4 - 50 г/л, фенолсульфонова кислота - 0,15 г/л.

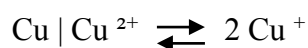
В якості катоду використовували латунні деталі. Зразок завішували між двома мідними анодами. Процес електрохімічного міднення проводили при кімнатній температурі при різних густинах струму. Товщину мідних покриттів визначали гравіметричним методом. Якість покриття вивчали оптичним методом.

Результати досліджень

У розчинах сірчаної кислоти міді мідні аноди переважно розчиняються з утворенням двовалентних іонів, тоді як на катоді мають місце розряд цих іонів і осадження металеві міді. Проте разом з цими процесами мають місце і інші процеси, що порушують нормальну роботу. Можливо також анодне розчинення з утворенням одновалентних іонів, правда у незначній мірі, що виходить із значень нормальних потенціалів міді:



В електроліті, що омиває металеву мідь, має місце також хімічно оборотний процес:



При нормальній температурі константи рівноваги цієї реакції:

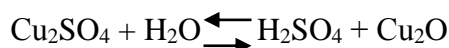
$$K = \frac{C^2_{Cu^+}}{C_{Cu^{2+}}} = 0,5 \cdot 10^{-4}$$

і відповідна їй концентрація Cu^+ невелика (у 1 л розчину, 1 н по кислоті і 2 н по окисній міді, міститься лише $3,4 \cdot 10^{-4}$ грам– атома міді у вигляді закисної солі). При підвищенні температури концентрація Cu^+ збільшується.

Накопичення в розчині Cu^+ у більшій кількості, ніж відповідає рівноважній системі, призводить до випадання металеві губчастої міді, тобто реакція перебігає вліво. Крім того, окислення сірчаної кислоти солі закису міді може протікати за рахунок кисню і сірчаної кислоти, особливо при застосуванні повітряного перемішування:

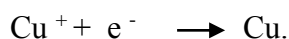
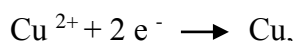


Отже, кислотність ванни має тенденцію до зменшення. Нарешті, закисна сіль легко піддається гідролізу з випадінням закису міді:



З останньої реакції виходить, що не можна вести електроліз міді в нейтральному розчині. Сірчаної кислота сіль міді також схильна до гідролізу. Так, в 2 н розчині $CuSO_4$ для запобігання гідролізу кислотність повинна бути не нижче, ніж 0,01 н при кімнатній температурі і 0,1 н при $100^\circ C$.

На катоді можливо також часткове відновлення до одновалентних іонів; крім того, на катоді має відбуватися розряд наявних в розчині одновалентних іонів міді. Таким чином, схематично катодний процес можна зобразити як:



Напрямок і питома вага кожної реакції в значній мірі залежить від умов електролізу – від складу електроліту, густини струму, температури, перемішування, оскільки ці чинники певною мірою впливають на величину анодної і катодної поляризації.

Дослідження показали, що добавка до електроліту фенолсульфонової кислоти позитивно впливає на якість мідного покриття. В покритті з електроліту з тіосечовиною

присутня наявність хрупкості, а з електроліту з декстрином нерівномірність поверхні покриття.

Теоретичну масу металу, який виділяється на катоді знаходили за законом Фарадея:

$$m_{\text{теор.}} = I \cdot \tau \cdot k_e,$$

де I – сила струму, А; τ – тривалість електролізу, год.; k_e – електрохімічний еквівалент міді, г/А·год.

Результати досліджень представлено в таблиці.

Таблиця

Залежність якості покриття та виходу за струмом від складу електроліту

Склад електроліту	Катодна густина струму, А/см ²	Якість покриття	Вихід за струмом, %
CuSO ₄ ·5H ₂ O - 200 г/л, H ₂ SO ₄ - 50 г/л,	0,1	Структура крупнозерниста, з розтріскуванням	82,4
	0,2		86,1
	0,3		89,7
CuSO ₄ ·5H ₂ O - 200 г/л, H ₂ SO ₄ - 50 г/л, тіосечовина-0,05 г/л,	0,1	Структура дрібнозерниста, хрупкість	67,5
	0,2		80,1
	0,3		84,3
CuSO ₄ ·5H ₂ O - 200 г/л, H ₂ SO ₄ - 50 г/л, декстрин - 1 г/л,	0,1	Структура крупнозерниста, з розтріскуванням	84,5
	0,2		88,2
	0,3		91,9
CuSO ₄ ·5H ₂ O - 200 г/л, H ₂ SO ₄ - 50 г/л, фенолсульфонова кислота - 0,15 г/л.	0,1	Структура дрібнозерниста, рівномірність	93,2
	0,2		96,2
	0,3		98,9

Катодна густина струму впливає на якість мідного покриття та вихід за струмом. При підвищенні катодної густини струму спостерігали утворення крупнозернистих рельєфних та рихлих покриттів. Розмір зерна при переході від першого електроліту до четвертого зменшувався, мікроструктура ставала гладкою, що надавало покриттю блиск.

При аналізі впливу катодної густини струму на якість мідного покриття дослідили, що оптимальна мікроструктура осадка досягається при мінімальній густині струму. Для отримання якісного покриття необхідно використовувати значення густини струму біля 0,1 А/см².

При проведенні експерименту спостерігали, що при підвищених значеннях катодної густини струму та без застосування фенолсульфонової кислоти по межі латунного зразка утворювались дендрити та середня товщина покриття збільшувалась.

Було встановлено, що добавка фенолсульфонової кислоти позитивно впливає на покриття, попереджує утворення дендритів на виступаючих місцях зразка. Добавка дає дрібнозернисті, рівномірні та блискучі осади. При введенні в електроліт фенолсульфонової кислоти підвищується катодна поляризація, яка дає адсорбцію органічних сполук на поверхні електроду та впливає на швидкість електровідновлення міді та якість покриття [3].

Фенолсульфонова кислота, яка є поверхнево-активною речовиною при електроосаженні міді, взаємодіє з катіонами металу, який відновлюється з поверхні катоду. Органічна сполука має в своєму складі бензольне кільце, яке має здатність притягувати до себе електрони від функціональної групи та таким чином створювати великий позитивний заряд на цій групі. Це забезпечує адсорбційну взаємодію даної органічної сполуки з поверхнею електроду.

Оптимальне значення кислотності при електроосаженні міді рН 5-6. Найбільш розповсюджені в гальванотехніці слабкі кислоти електроліти мають високий вміст хлоридів і тому агресивні. Це викликає швидку корозію технологічного обладнання. Також наявність іонів амонію в електроліті утруднює очищення стічних вод від іонів кольорових та важких металів тому що утворює з ними розчинні комплекси [4]. Тому розробка слабких електролітів де відсутні іони амонію та хлору є важливим напрямком їх вдосконалення [5]. Присутність органічних сполук ароматичного ряду благотворно впливає на структуру катодних осадів, а також дають стійкість електроліту та охороняють його від окислення та гідролізу.

Висновки

Проведені дослідження з латунними катодами в електролітах міднення з добавками. Встановлено, що з електроліту з добавкою фенолсульфонової кислоти можливо отримати блискуче мідне покриття безпосередньо з ванни, при відсутності наступної операції полірування. Вивчено режим електролізу з різними електролітами. За результатами дослідження встановлено оптимальні параметри процесу електролізу з отриманням мідного покриття високої якості.

Список використаних джерел

1. Дамаскин Б. Б. Электрохимия / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий – М.: Высшая школа, 1987. – 295 с.
2. Шабаров Ю. С. Органическая химия / Ю. С. Шабаров – СПб.: Лань, 2011. – 636 с.
3. Беленький М. А. Электроосаждение металлических покрытий. Справочник / М. А. Беленький, А. Ф. Иванов – М.: Metallurgy, 1985. – 266 с.
4. Сох Р. А. Inorganic Chemistry/ Р. А. Сох – UK.: Oxford, 2004. – 297 p.
5. Дасоян М. А. Технология электрохимических покрытий / М. А. Дасоян, И. Я. Пальмская, Е. В. Сахарова – Л.: Машиностроение, 1989. – 391 с.

References

1. Damaskin, B.B. & Petry, A.A. (1987). *Electrokhimiya* [Electrochemical] Moscow: Ex. Shk. [in Russian]
2. Shabarov, Yu.S. (2011). *Organicheskaya khimiya* [Organic chemistry]. St. Peterburg: Lan` Publ. [in Russian]
3. Belen`kii, M.A. & Ivanov, A.F. (1985). *Electroosazhdenie metallicheskih pokrytii:Spravochnik* [Electrodeposition of metallic coatings: a guide]. Moscow: Metallurgy Publ. [in Russian]
4. Cox, P.A. Inorganic Chemistry. UK, Oxford, 2004.
5. Dasoyan, M.A., Pal`mskaya I.Ya. & Sakharova E.V. (1989). *Tekhnologiya elektrokhimicheskikh pokrytii* [Electrochemical coating technology]. Leningrad: Mashinostroenie [in Russian]

Logvinchuk Ulyanaulianalogvinchuk@gmail.comKyiv National University of
Technologies and Design**Gavrilyuk Tatyana**tanyshagrysha@gmail.comKyiv National University of
Technologies and Design**Makyeyeva Iryna**ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5672-3097>ResearcherID: [X-2580-2018](https://orcid.org/X-2580-2018)Scopus Author ID: [7003994762](https://orcid.org/7003994762)irenmakeeva05@gmail.comKyiv National University of
Technologies and Design**Получение медного покрытия из электролита с добавками****Логвинчук У. В, Гаврилюк Т. В, Макеева І. С.**

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Получить блестящее медное покрытие непосредственно из ванны, при отсутствии последующей операции полирования.**Методика.** Исследования проводили в электролитах разного состава. В качестве катода использовали детали из латуни. Образец помещали между двумя медными анодами. Процесс электрохимического меднения проводили при комнатной температуре при разных плотностях тока. Толщину медных покрытий определяли гравиметрическим методом. Качество покрытия изучали оптическим методом.**Результаты.** Добавка фенолсульфоновой кислоты в электролите положительно влияет на качество медного покрытия. Покрытие становится мелкозернистым и

блестящим. В результате исследований определен оптимальный режим процесса электроосаждения меди.

Научная новизна. В результате работы получили блестящее медное покрытие при отсутствии последующей операции полировки.

Практическая значимость. Изучено влияние состава электролита и режима электролиза на выход меди по току и качество медных покрытий.

Ключевые слова: гальванические покрытия, электролиз, блестящие осадки меди

Production of copper coating from electrolyte with additives

Logvinchuk U. V, Gavrilyuk T. V, Makyeyeva I. S.

Kiev National University of Technology and Design

Purpose. Obtaining a shiny copper coating directly from the bath, in the absence of a subsequent polishing operation.

Methodology. Studies were carried out in electrolytes of various compositions. As a cathode, brass parts were used. A sample was placed between two copper anodes. The process of electrochemical copper plating was carried out at room temperature at different current densities. The thickness of the copper coatings was determined by the gravimetric method. The quality of the coating was studied by the optical method.

Findings. The addition of phenolsulfonic acid in the electrolyte has a positive effect on the quality of copper coat. The coating becomes fine-grained and shiny. As a result of studies, the optimal mode of copper electrodeposition was determined.

Originality. As a result of the work, a shiny copper coating was obtained in the absence of a subsequent polishing operation.

Practical value. The influence of the electrolyte composition and electrolysis mode on the current efficiency of copper and the quality of copper coatings was studied.

Keywords. galvanic coatings, electrolysis, shiny copper deposits