

УДК 544.6.018

**ПЕРЕВАГИ ЗАСТОСУВАННЯ КОМПЛЕКСНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ
ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО МІДНЕННЯ В ПОРІВНЯННІ З ПРОСТИМИ КИСЛИМИ
ЕЛЕКТРОЛІТАМИ****Свистун Р. М., Борисенко Ю. В.**

Київський національний університет технологій та дизайну

Мета. Проаналізувати переваги комплексних електролітів міді в порівнянні з простими кислотами, визначити особливості їх технологічного застосування.

Методика. Застосовано метод порівняльної характеристики сучасних літературних даних.

Результати. Розглянуто та порівняно склад, технологічні умови, переваги і недоліки застосування простих кислот (сульфатних та борфторидних) електролітів, а також комплексних (ціанідних, пірофосфатних, аміачного, етилендіамінового, щавлевокислого) електролітів.

Наукова новизна. Показано, що застосування комплексних електролітів міднення є більш перспективним, ніж простих кислот електролітів, тому що вони володіють високою розсіювальною здатністю, утворюють дрібнозернисті щільні осади, та на відміну від кислот електролітів, можуть застосовуватися безпосередньо для міднення сталі, тому що не утворюють при цьому проміжного дифузного шару; але токсичність та нестійкість ціанідних електролітів, висока вартість етилендіамінових електролітів дещо обмежують їх широке застосування. Цих недоліків позбавлений певною мірою комплексний пірофосфатний електроліт.

Практична значимість. Узагальнено сучасний досвід промислового застосування простих та комплексних електролітів міднення, що є корисним для вибору електроліту для вирішення практичних завдань з урахуванням технологічних, економічних та економічних факторів.

Ключові слова: прості і комплексні електроліти міднення, гальванотехніка

Найбільш широко мідні покриття використовують в якості проміжних шарів при захисно-декоративному хромуванні сталевих і цинкових деталей. Це певною мірою зумовлене хорошим зчепленням електроосажденої міді з різними металами. На відміну від гарячих методів нанесення металевих покриттів, при електролітичному осадженні міді на сталь не утворюється проміжний дифузний шар. Досить широко поширений процес міднення ділянок сталевих деталей, що підлягають обробці різанням після термічної обробки – цементації. Сталеві деталі іноді піддають мідненню з подальшим хімічним або електрохімічним фарбуванням в різні кольори [1].

Мідні покриття не рекомендуються для захисту заліза і сталі від корозії. Обміднені вироби можуть бути захищені від атмосферної корозії лише в тому випадку, коли мідні покриття абсолютно вільні від пор навіть мікроскопічних розмірів. При

наявності пір між залізом і міддю почне працювати коротко замкнутий гальванічний елемент, в якому залізо буде грати роль анода і його корозія буде протікати більш інтенсивно, ніж неомідненого заліза. Мідні покриття не можуть також розглядатися як захисно-декоративні [2, 3]. Хоча хімічна стійкість міді більше, ніж заліза, але в зовнішній атмосфері з невеликою відносною вологістю мідні покриття тьмяніють в результаті окислення. Однак, область застосування електрохімічно нанесених мідних покриттів залишається значною, тому порівняння переваг і недоліків електролітів міднення є актуальним.

Постановка завдання

Проаналізувати переваги комплексних електролітів міді, застосовуваних для електрохімічного міднення, в порівнянні з простими кислими мідними електролітами, а також визначити режими їх сучасного технологічного застосування.

Результати досліджень

Електроліти міднення можна розділити на дві основні групи: кислі прості (сірчаноокислий, борфторидний), в яких мідь виступає простим катіоном, і складні комплексні електроліти, які мають переважно лужну реакцію, в яких мідь присутня у вигляді негативно або позитивно заряджених комплексних іонів [2].

Кислі електроліти прості за складом і стійкі, дозволяють працювати при високій густині струму, підвищених температурах. Основними компонентами сірчаноокислих електролітів є сірчаноокисла мідь і сірчана кислота. Оптимальна концентрація сірчаної кислоти в електроліті міднення становить 1-1,5 г-екв/л. Концентрацію сірчаноокислої міді вибирають відповідно до густин струму і концентрації сірчаної кислоти у ванні. Практично застосовують розчини, які містять 200-250 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Мідь виділяється при позитивних значеннях потенціалів, катодна поляризація не перевищує 50-60 мВ. Осади міді з кислих електролітів крупнокристалічні, але досить щільні.

Недоліком кислих електролітів є погана розсіювальна здатність і неможливість безпосереднього міднення в них сталей, цинкових сплавів. При зануренні в кислий електроліт міднення ці метали контактено витісняють мідь у вигляді пористого, погано зчепленого з основою осаду. Тому перед мідненням з кислих електролітів на поверхню сталевих виробів попередньо наносять щільний шар міді, завтовшки ~1-2 мкм з ціанідних розчинів, або шар нікелю зі звичайного кислого електроліту. Вироби з цинку і цинкового сплаву, як правило, покривають міддю тільки з цинкового сплаву.

У тих випадках, коли на деталі потрібно осаджувати покриття більшої товщини, для зменшення тривалості електролізу доцільно використовувати борфторидні або кремнефторидні електроліти. Завдяки великій розчинності в них солей міді і отримання таким шляхом висококонцентрованих розчинів, стає можливим застосування підвищеної щільності струму при електролізі. Найбільше практичне застосування знаходить розчин складу (г/л): $Cu(BF_4)_2$, 10-20 HBF_4 , 20-30 H_3PO_3 ; $pH = 1,3-1,7$, $i_k = 2-10$ А/дм²; $t = 18-30$ °С. Товщина покриття досягає більше 0,5 мм.

З комплексних лужних електролітів найбільшого поширення набули ціанідні електроліти. У ціанідному електроліті використовується одновалентна мідь, яка перебуває в розчині у вигляді комплексних аніонів типу $[Cu(CN)_n]^{(n-1)-}$, для відновлення яких потрібна підвищена катодна поляризація. Константа нестійкості цього комплексу

$$K = [Cu^+] [CN^-]^n / [[Cu (CN)_n]^{(n-1)-}]$$

дуже мала, її значення коливаються від 10^{-24} до $5 \cdot 10^{-31}$ в залежності від концентрації вільного ціаніду. У зв'язку з цим рівноважний потенціал міді в ціанідних розчинах значно (на 1 В і більше) зсувається у бік електронегативних значень. За відсутності високого від'ємного значення потенціалу міді в ціаністих розчинах контактного витіснення її залізом не відбувається. Вихід металу за струмом в ціанідних електролітах менше, ніж в кислих розчинах і, на відміну від останніх, знижується з підвищенням струму. Це, а також висока катодна поляризованість, забезпечує хорошу рівномірність розподілу металу по катодній поверхні. Склад ціанідних електролітів та режими електролізу наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Склад ціанідних електролітів та режими електролізу

№ електроду	Складова електроліту та її вміст, г/л	pH	Температура, °С	Густина катодного струму, А/дм ²
1	50 - 60 CuCN 10 - 20 NaCN (вільний)	10	18-40	0,5-3
2	50 - 70 CuCN 5 - 10 NaCN (своб.) 50 - 60 KNaC ₄ H ₄ O ₈ 4H ₂ O	8,3-8,5	40-50	1-5
3	40 - 50 CuCN 12 - 15 NaCN (вільний) 10 - 15 NH ₄ CNS 5 - 10 Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆ 0,03 - 0,05 MnSO ₄	10,7-12,7	50-60	1-3

Внаслідок високої катодної поляризації осаді міді з ціанідних розчинів мають дрібнозернисту структуру. Ціанідні електроліти є токсичними, нестійкими за складом, внаслідок карбонізації вільного ціаніду під дією вугільної кислоти. Комплексні лужні ціанідні електроліти відрізняються простотою складу, найбільшою серед електролітів міднення розсіює і покриває здатністю, в них формуються дрібнокристалічні, малопористі осаді. Інтенсифікації процесу сприяє перемішування електроліту. Повітряний барботаж в цьому випадку небажаний, тому що може прискорити розкладання ціанідів та накопичення в розчині карбонатів. Позитивний результат дає гойдання катодних штанг з деталями з частотою 20-30 за хвилину і амплітудою 30-40 мм. Застосування реверсного струму з мідним ціанідними електролітами дозволяє підвищити щільність струму, рівномірність розподілу покриття по поверхні катода, полегшити депасивацію мідних анодів.

Для заміни ціанідних електролітів розроблені нетоксичні розчини інших комплексних солей міді (пірофосфатних, аміакатних, етилендіамінових, щавлевокислих, роданідних, тіосульфатних, тріполіфосфатних і ін.).

Найбільшої уваги заслуговують пірофосфатні електроліти. Вони нешкідливі, прості і стійкі за складом. Мідь виділяється з пірофосфатних електролітів при підвищеній катодній поляризації у вигляді щільних дрібнокристалічних і рівномірних по товщині осадів. За розсіювальною здатністю вони близькі до ціанідних.

В таблиці 2 наведено склади електролітів, застосовуваних у промисловості, та режими електролізу.

Таблиця 2

Склад пірофосфатних електролітів та режими електролізу

№ електроліту	Складова електроліту та її вміст, г/л	pH	Температура, °C	Густина катодного струму, А/дм ²
1	80 - 90 CuSO ₄ 350 - 370 K ₄ P ₂ O ₇ 20 - 30 NH ₄ NO ₃	8,3-8,7	40-50	0,8-3
2	30 - 65 Cu ₂ P ₂ O ₇ ·3H ₂ O 260 - 270 K ₄ P ₂ O ₇ 9 - 10 KH ₂ PO ₄ 5 - 4 KNO ₃ аміак (20%) до даного pH	8,3-8,5	50-55	1,5-5
3	85 - 90 CuSO ₄ ·5H ₂ O 350 - 360 K ₄ P ₂ O ₇ 0,002 - 0,003 Na ₂ SeO ₃	8,3-8,7	30-50	1-2

Співвідношення поверхонь катода і анода 1:(2-3). Покриття, отримані в електроліті 1, малопористі і можуть бути використані для захисту сталевих деталей від цементації, електроліти 2 і 3 призначені для отримання покриттів значної товщини, зокрема, для гальванопластики [3].

З метою інтенсифікації процесу міднення при кімнатній температурі і більшого пригнічення реакції контактного обміну при осадженні покриттів на сталь в пірофосфатний електроліт вводять комплекс органічних барвників.

Хороші дрібнозернисті осадки з більш рівномірним розподілом по товщині, ніж в кислих електролітах, виходять з аміачних, етилендіамінових і щавлевокислих електролітів. Однак перші недостатньо стійкі внаслідок летючості аміаку, етилендіамінові і щавлевокислі відносно дорогі і достатньо шкідливі [4].

Склад аміачного електроліту для міднення такий: сірчаноокисла мідь 80-100 г/л, сірчаноокислий нікель 20 г/л (для покращення структури осаду), сірчаноокислий натрій 40 г/л, сірчаноокислий амоній 80 г/л (для підвищення електропровідності), аміак (25%) 180 мл/л. Густина струму на катоді 2,5-3 А/дм², на аноді – 5-6 А/дм², температура – 20-25⁰С.

Склад етилендіамінового електроліту: CuSO₄·5H₂O – 120-130 г/л, етилендіамін (70%) – 90-125 г/л, (NH₄)₂SO₄ – 60 г/л, органічний блискоутворювач 10⁻⁴-10⁻³ моль/л, густина струму – 0,5-3 А/дм², температура – 20-30⁰С.

Склад щавлевокислого електроліту міднення: CuSO₄·5H₂O – 25 г/л, аміак (25%) 50 мл/л, щавлева кислота 50 г/л, рН=4,8-6,2, Густина струму на катоді 0,4-0,5 А/дм², температура – 20-25⁰С. Щавлева кислота розкладається при підвищених температурах, є дорогим і дефіцитним продуктом, тому щавлевокислі електроліти застосовують виключно в спеціальних цілях [4].

В таблиці 3 наведено деякі узагальнені характеристики різних електролітів міднення: сірчаноокислого, борфторидного, цианідного, пірофосфатного, етилендіамінового, аміачного, щавлевокислого.

З таблиці 3 видно, що найбільш оптимальним до застосування є пірофосфатний електроліт, тому що він утворює дрібнокристалічні щільні осадки, має хорошу розсіювальну здатність, може бути нанесений безпосередньо на сталь, доступний по ціні, нетоксичний.

Таблиця 3

Деякі характеристики електролітів міднення

Електроліт	Характеристика	Стійкість	Характер осаду	Розсіювальна здатність	Токсичність	Вартість	Можливість нанесення на сталь
<i>сірчано-кислий</i>	простий, кислий	стійкий	крупнозернистий, щільний	низька	середня	низька	ні
<i>борфторидний</i>	простий, кислий	стійкий	дрібнозернистий, щільний	середня	висока	середня	ні
<i>ціанідний</i>	комплексний, лужний	нестійкий	дрібнозернистий, непори-стий	висока	дуже висока	низька	так
<i>пірофосфатний</i>	комплексний, лужний	стійкий	дрібнозернистий	висока	середня	середня	так
<i>етилендіаміновий</i>	комплексний, лужний	стійкий	дрібнозернистий	висока	середня	висока	так
<i>аміачний</i>	комплексний, лужний	нестійкий	дрібнозернистий	висока	висока, летючий	низька	так
<i>щавлево-кислий</i>	комплексний, кислий	нестійкий	дрібнозернистий	висока	низька, є летюча складова (NH ₃)	висока	так

Висновки

Застосування комплексних електролітів міднення є більш перспективним, ніж простих кислих електролітів, тому що вони володіють високою розсіювальною здатністю, утворюють дрібнозернисті щільні осади, на відміну від кислих електролітів, та можуть бути нанесеними безпосередньо на сталь, не утворюючи при цьому проміжного дифузного шару; але токсичність та нестійкість ціанідних електролітів, висока вартість етилендіамінових електролітів дещо обмежують їх широке застосування. Цих недоліків позбавлений певною мірою комплексний пірофосфатний електроліт.

Список використаних джерел

1. Якименко Г. Я., Харченко Е. П. Алгоритми і програми розрахунків в технічній електрохімії. Ч. 1. Гальванічні виробництва. – Харків: НТУ «ХПІ», 2002. – 234 с.
2. Сайт «HELPIKS.ORG». [Електрон. ресурс]. – Режим доступу: <https://helpiks.org/8-99568.html>
3. Сайт «Строительство»: Защитные покрытия металлов». [Електрон. ресурс]. – Режим доступу: <http://www.stroitelstvo-new.ru/metal/mednenie.shtml>
4. Сайт «Большая энциклопедия нефти и газа». [Електрон. ресурс]. – Режим доступу: <https://www.ngpedia.ru/id613203p2.html>

References

1. Yakymenko, H.Ya. & Kharchenko, E.P. (2002). *Alhorytmy i prohramy rozrakhunkiv v tekhnichniy elektrokhimiyi. Ch. 1. Hal'vanichni vyrobnytstva*. [Algorithms and calculation programs in technical electrochemistry. Part 1. Galvanic productions]. Kharkiv: NTU «KhPI» [in Ukrainian].
2. Sayt «HELPIKS.ORG»: *Sravnitel'naya kharakteristika mednykh elektrolitov*. [Site «HELPIKS.ORG»: Comparative characteristics of copper electrolytes]. Retrieved from: <https://helpiks.org/8-99568.html> [in Russian].
3. Sayt «Stroitel'stvo»: *Zashchitnyye pokrytiya metallov*». [Site «Construction»: Protective coatings of metals». Retrieved from: <http://www.stroitelstvo-new.ru/metal/mednenie.shtml> [in Russian].
4. Sayt «Bol'shaya entsiklopediya nefti i gaza» [Site «Big Encyclopedia of Oil and Gas»]. Retrieved from: <https://www.ngpedia.ru/id613203p2.html> [in Russian].

Svystun Roman
olegtov96@gmail.com
Kyiv National University of
Technologies and Design

Borysenko Yulia
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1639-0205>
Scopus Author ID: [57207989822](https://orcid.org/57207989822)
boria95@ukr.net
Kyiv National University of
Technologies and Design

Преимущества применения комплексных электролитов электрохимического меднения по сравнению с простыми кислыми электролитами

Свистун Р. М., Борисенко Ю. В.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Проанализировать преимущества комплексных электролитов меди по сравнению с простыми кислыми, определить особенности их технологического применения.

Методика. Применен метод сравнительной характеристики современных литературных данных.

Результаты. Рассмотрены и сравнены состав, технологические условия, преимущества и недостатки применения простых кислых (сульфатных и борфторидных) электролитов, а также комплексных (цианидных, пирофосфатных, аммиачного, этилендиаминового, щавелевокислого) электролитов.

Научная новизна. Показано, что применение комплексных электролитов меднения является более перспективным, чем простых кислых электролитов, так как они обладают высокой рассеивающей способностью, образуют мелкозернистые плотные осадки, и в отличие от кислых электролитов, могут использоваться непосредственно для меднения стали, потому что не образуют при этом промежуточного диффузного слоя; но токсичность и неустойчивость цианидных электролитов, высокая стоимость этилендиаминового электролита несколько ограничивают их широкое применение. Этим недостатков лишен в определенной степени комплексный пирофосфатный электролит.

Практическая значимость. Обобщен современный опыт промышленного применения простых и комплексных электролитов меднения, что полезно для выбора электролита для решения практических задач с учетом технологических, экономических и экономических факторов.

Ключевые слова: простые и комплексные электролиты меднения, гальванотехника

Advantages of application of complex electrolytes electrochemical copper compared to simple acid electrolytes

Svystun R. M., Borysenko Yu. V.

Kiev National University of Technology and Design

Purpose. To analyze the advantages of complex copper electrolytes compared to simple acidic, determine the features of their technological application.

Methodology. The method of comparative characteristic of modern ones is applied literary data.

Findings. composition, technological conditions, advantages are considered and discussed, disadvantages of using simple acidic (sulfate and boron fluoride) electrolytes, also, complex (cyanide, pyrophosphate, ammonia, ethylenediamine, oxalic acid) electrolytes.

Originality. It is shown that the use of complex electrolytes is not only an acid electrolyte, but also a change in the content of acid electrolytes. diffuse layer; but the toxicity and instability of cyanide electrolytes, the high cost of ethylene diamine electrolyte somewhat limit their widespread use. These disadvantages are not present in the pyrophosphate electrolyte complex.

Practical value. The current experience of industrial application of simple and complex copper plating electrolytes is generalized, which is useful for choosing an electrolyte for solving practical problems, taking into account technological, economic and economic factors.

Keywords: simple and complex copper electrolytes, electroplating