

УДК 544.6.018

ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ СУЧАСНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ МІДНЕННЯ

Єрмейчук М. В., Крюкова О. А.

Київський національний університет технологій та дизайну

Мета. Проаналізувати переваги лужних та кислих електролітів міднення, визначити оптимальні режими проведення процесу.

Методика. Порівняльний аналіз сучасних літературних даних щодо процесу електрохімічного міднення.

Результати. В статті розглянуто особливості проведення процесів електролітичного міднення для одержання покриттів з заданими властивостями, встановлені переваги та недоліки при застосуванні кожного з методів.

Наукова новизна. Показано, що електролітичне міднення застосовують для одержання багатошарових захисно-декоративних покриттів. В залежності від призначення виробів та конструкції склад електролітів доцільно коригувати спеціальними добавками.

Практична значимість. Встановлені технологічні особливості проведення процесів гальванічного міднення для одержання покриттів з заданими властивостями.

Ключові слова: міднення, електроліти, вихід за струмом, гальванотехніка

Сучасна техніка висуває досить жорсткі вимоги до характеристик конструкційних елементів і у багатьох випадках ці завдання вирішує електрохімічне міднення. Використання спеціальних покриттів для поверхонь деталей вигідно економічно, тому що гальванічне міднення дозволяє суттєво знизити металоємність виробів з дорогих металів.

Електролітичне осадження міді було відкрито російським академіком Б. С. Якобі в 1838 році і з того часу досить широко застосовується в усіх галузях промисловості. Завдяки своїй пластичності та властивості легко поліруватися мідь широко застосовується в різних багатошарових захисно-декоративних покриттях таких як мідь - нікель - хром в якості проміжного прошарку. В той самий час, як самостійне покриття мідь може застосовуватися для місцевого захисту сталевих виробів від цементації, азотування та інших термодифузійних способів обробки поверхні деталей. Велике значення товстошарові мідні покриття мають у гальванопластиці, яка застосовується для зняття металевих копій з різних художніх виробів, а також для отримання мідних деталей складного профілю [1].

Зазвичай мідні покриття не використовуються в якості самостійного покриття ні для захисту сталевих деталей від корозії, ні для декоративних цілей. Це пов'язано з тим,

що мідь в атмосферних умовах може легко окиснюватися та покриватися шаром оксидів. Однак завдяки гарному зчепленню осадженої міді з різними металами мідне покриття досить широко застосовується в багат шарових захисно-декоративних покриттях як проміжний підшар та для захисту сталевих деталей від цементації. У гальванопластиці мідні осади застосовуються для виготовлення металевих копій, волноводів і матриць, барельєфів.

Постановка завдання

Гарна адгезія міді до різних металів послужило активному застосуванню мідних покриттів в якості проміжних шарів в електролітичних процесах нанесення багат шарових захисно-декоративних покриттів. Нанесення захисної мідної плівки дає можливість відновити поверхню виробу, яка виявилася зношеною, ущільнити зазори, покращити місця пайки, а також створити на поверхні металу струмопровідний шар з малим опором. Процес міднення у декоративних цілях застосовують рідко, тому що на повітрі мідь легко окислюється, а це в свою чергу призводить до втрати кольору і блиску [1]. Як самостійне покриття, електрохімічне міднення застосовують, у разі подальшого захисту осадженого шару прозорим лаком або тонуванням. Завдяки цим властивостям, мідні покриття залишаються досить популярними і затребуваними.

З огляду на вищесказане, було поставлено за мету проаналізувати переваги електролітів міднення різних складів та дати рекомендації щодо їх практичного застосування.

Результати досліджень

Електроліти міднення за своїм складом поділяються на лужні та кислі. До групи лужних електролітів відносяться ціаністи і неціаністи електроліти. Перевагу з лужних електролітів надають ціаністим електролітам, що є неперевершеними за якістю осадженої міді, мають високу розсіювальну здатність та можливість утворення дрібнокристалічної структури покриттів.

У якості розчинних анодів використовують або пластини з чистої міді, або рідше збірні аноди з невеликих пластинок фосфористої міді. При використанні мідних анодів застосовують мідь, де співвідношення площі мідної пластини до площі деталей, що покриваються повинно бути не менше 2:1. При застосуванні пластинок в якості анодів їх засипають в плоскі ґратчасті кошики. Для таких ціаністих електролітів металічні каркаси самих кошиків виготовляють з нержавіючої сталі, а для сірчаноокислих – з титану. Стінки самих кошиків виготовляють з перфорованого листового вініпласту. За

необхідності можна використовувати нерозчинні аноди зі сталі марки 08X18H10T або іншої нержавіючої сталі.

Приготування електроліту міднення є досить просте і полягає в поступовому додаванні певної розрахункової кількості ціаністої міді до концентрованого розчину ціанистого натрію або калію та нагріванні до 60-70°C при енергійному перемішуванні. Після утворення розчину комплексної солі міді його аналізують на вміст вільного ціанистого натрію та коригують у разі необхідності шляхом розведення електроліту водою до заданого об'єму. Склад двокомпонентного ціанистого електроліту (г/л) і режими його роботи наступні:

- мідь ціаніста – 50-70;
- натрій ціаністий (вільний) – 10-25;
- температура, °C – 15-30;
- густина струму, А/дм² – 1,0-3,0;
- катодний вихід за струмом, % – 50-70;
- величина рН – 10-11.

При густині струму понад 2 А/дм² можливим є реверсування струму в співвідношенні 10:1. Швидкість осадження металічної міді для ціаністих електролітів визначається по табл. 1 в залежності від густини струму, виходу за струмом, який для різних складів електролітів може коливатися у певних межах [2].

Таблиця 1

Швидкість осадження міді в залежності від густини струму та виходу за струмом

Густина струму, А/дм ²	Швидкість осадження міді (мкм/год) при виході за струмом, %					
	40	50	60	70	80	90
0,5	5,3	6,6	7,9	9,3	10,7	12,0
1,0	10,7	13,2	15,9	18,6	21,3	24,0
2,0	21,4	26,4	31,9	37,2	42,6	48,0
3,0	32,1	39,6	47,9	56,0	63,9	74,0
4,0	42,8	52,8	63,8	74,4	85,2	96,0
5,0	53,5	66,0	79,0	93,0	107,0	120,0

Інші складні ціаністих електролітів відрізняються від описаного вище складу лише різними добавками, або мають властивість прискорювати в якійсь мірі процес осадження, або покращують зовнішній вигляд утворених покриттів. До таких добавок відносяться, зокрема, сегнетова сіль (калій-натрій виннокислий), яка додається для

розчинення пасивної плівки на анодах. Її потрібно вводити до складу електроліту в кількості 50-70 г/л. Блискоутворюючі добавки в наш час не знайшли широкого застосування при ціаністому мідненні.

Лужні неціаністі електроліти використовують як заміну токсичним ціаністим електролітам як більш безпечні, або, в крайньому випадку, менш токсичні, хоча вони трохи поступаються за ефективністю їх використання.

Наступним електролітом, який отримав промислове застосування, хоча і дуже обмежене, є пірофосфатний електроліт. До складу такого електроліту, крім міді сірчаноокислої, входять натрій пірофосфорнокислий $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ та натрію фосфат двозаміщений Na_2HPO_4 . При приготуванні електроліту спочатку кожен компонент розчиняється окремо в гарячій воді, а вже потім всі розчини зливають в робочу ванну та доводять водою до заданого об'єму. Готовий електроліт має темно-синій колір та містить комплексні сполуки міді двовалентної. Розсіювальна здатність такого електроліту набагато нижче, ніж у ціаністому. Крім того, слід враховувати, що при мідненні сталевих деталей в цьому електроліті їх потрібно завішувати під струмом для того, щоб унеможливити випадіння контактної міді. Для роботи електроліту дуже важливо підтримувати величину рН строго в заданих межах [2].

Найбільш звичайний склад (г/л) і режим роботи електроліту наведені нижче:

- мідь сірчаноокисла – 30-50;
- натрій фосфорнокислий двозаміщений – 60-100;
- натрій пірофосфорнокислий – 120-180;
- температура, °С – 45-55;
- величина рН – 7,0-8,0;
- густина струму, А/дм² – 1,0-1,5;
- вихід за струмом, % – 70-80.

Використовуються електроди з міді, поверхня яких в 2-3 рази повинна перевищувати площу деталей, що завантажуються. Швидкість осадження міді з цього електроліту досить мала і становить 3-4 мкм/год. Механічне перемішування електроліту дозволяє підвищити робочу густину струму до 1 А/дм².

З кислих електролітів, які набули найбільш широкого застосування є сірчаноокислий електроліт. Крім нього відомі борфтористоводневий та сульфаміновий електроліти. Перевагою кислих електролітів є простота хімічного складу, стійкість в експлуатації та високий вихід за струмом. Їх основними недоліками є низька

розсіювальна здатність та неможливість осаджувати мідь безпосередньо на сталь внаслідок випадіння контактної міді [3]. Серед кислих електролітів найбільш широко використовуваним є сірчаноокислий електроліт. У найпростішому своєму складі він містить всього два компоненти. Склад (г/л) і режим роботи цього електроліту наступні:

- мідь сірчаноокисла – 150-250;
- кислота сірчана – 50-70;
- температура, °С – 15-25;
- густина струму, А/дм² – 1,0-8,0;
- вихід за струмом, % – 95-98.

При перемішуванні такого електроліту, наприклад, стисненим повітрям або при прокачуванні повітря з безперервною фільтрацією допускається працювати при катодній густині до 6-8 А/дм², а при одночасному обертанні циліндричних деталей на катоді густина струму може бути збільшена до 30-40 А/дм², що викликано необхідністю нарощування великої товщини шару міді, наприклад в гальванопластиці. З метою одержання гладенької поверхні покриттів в сірчаноокислий електроліт вводять блискоутворючі добавки [3]. В таблиці 2 наведено залежності швидкості осадження міді від густини струму.

Таблиця 2

Швидкість осадження міді з кислого електроліту в залежності від густини струму та виходу за струмом

Густина струму, А/дм ²	Швидкість осадження міді (мкм/год) при виході з струмом, %					
	95	96	97	98	99	100
1,0	12,5	12,6	12,7	12,9	13,1	13,2
5,0	63,5	63,0	63,5	64,5	65,6	66,2
10,0	125,0	126,0	127,0	129,0	131,0	132,5
20,0	250,0	252,0	254,0	258,0	262,0	265,0

Для одержання гладеньких покриттів при великих швидкостях нарощування міді потрібно використовувати електроліти на основі сульфамінової або борфтористоводневої кислоти [4]. Ці електроліти дозволяють застосовувати густини струму до 10-15 А/дм² не тільки при процесі міднення, але і при нанесенні інших видів гальванічних покриттів. Склад борфтористоводневого електроліту (г/л) та режим роботи:

- мідь борфтористоводнева – 3-40;

- кислота борна – 15-20;
- кислота борфтористоводнева – 15-18;
- температура, °С – 15-25;
- густина струму, А/дм² – до 10;
- вихід за струмом, % – 99;
- величина рН – 1,0.

Електроліт даного складу перемішують механічною мішалкою чи стисненим повітрям. Аноди виготовлені з міді. Коригування електроліту проводиться карбонатом міді та борфтористоводневою кислотою.

Висновки

1. У роботі проведено порівняльний аналіз лужних та кислих електролітів міднення, які є сучасними та актуальними на даний час.
2. Встановлені особливості проведення процесів електролітичного міднення для одержання покриттів з заданими властивостями.
3. Досліджено залежність густини струму від швидкості осадження міді.

Список використаних джерел

1. Ковенский И. М. *Металловедение покрытий* / И.М. Ковенский, В.В. Поветкин // Учебник для вузов «СП Интермет Инжиниринг». – М. : 1999. – 296 с.
2. Вячеславов П. М. *Электролитическое осаждение сплавов* // П.М. Вячеславов *Машиностроение*. Л. : 1977. – 96 с.
3. Мельников П. С. *Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении* / П. С. Мельников – М.: – Машиностроение, 1979. – 296 с.
4. Якименко Г. Я., Харченко Е. П. *Алгоритми і програми розрахунків в технічній електрохімії. Ч. 1. Гальванічні виробництва*. – Харків: НТУ «ХПІ», 2002. – 234 с.

References

1. Kovensky, I.M. (1999). *Metallovedenie pokrytyi* [Metallurgy of coatings]. Moscow [in Russian].
2. Vyacheslavov, P.M. (1997). *Elektrolitichesкое osazdenie splavov* [Electrolytic deposition of alloys]. Leningrad [in Russian].
3. Melnikov, P.S. (1979). *Spravochnik po galvanopokrutiам v mashinostroenii* [Guide to electroplating in mechanical engineering]. Moscow [in Russian].
4. Yakimenko, G.Ya. & Kharchenko, E.P. (2002). *Algoritmi i programi rozrahunkiv v tehnsichniy elektrohimiyi. Ch.1. Galvanichni virobnitstva*. [Algorithms and calculation programs in technical electrochemistry. Part 1. Galvanic production]. Kharkiv: NYU «KhPI» [in Ukrainian].

Eremeychuk Mykola
boxing_kik@gmail.com
Kyiv National University of
Technologies and Design

Kryukova Olena
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8638-3580>
lena.krukova@gmail.com
Kyiv National University of
Technologies and Design

Сравнительный анализ современных электролитов меднения

Еремейчук Н. В., Крюкова Е. А.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Проанализировать преимущества щелочных и кислых электролитов меднения, определить оптимальные режимы проведения процесса.

Методика. Сравнительный анализ современных литературных данных о процессе электрохимического меднения.

Результаты. В статье рассмотрены особенности проведения процессов электролитического меднения для получения покрытий с заданными свойствами, установлены преимущества и недостатки при применении каждого из методов.

Научная новизна. Показано, что электролитическое меднение применяют для получения многослойных защитно-декоративных покрытий. В зависимости от назначения изделий и конструкций состав электролитов целесообразно корректировать специальными добавками.

Практическая значимость. Установлены технологические особенности проведения процессов гальванического меднения для получения покрытий с заданными свойствами.

Ключевые слова: меднение, электролиты, выход по току, гальванотехника

Comparative analysis of modern copper plating electrolytes

Yeremeychuk M. V., Kryukova O. A.

Kyiv National University of Technology and Design

Purpose. Analyze the advantages of alkaline and acid copper electrolytes, determine the optimal modes of the process.

Methodology. Comparative analysis of modern literature data on the process of electrochemical copper plating.

Findings. The article considers the peculiarities of electrolytic copper plating processes to obtain coatings with specified properties, the advantages and disadvantages of using each of the methods.

Originality. It is shown that electrolytic copper plating is used to obtain multilayer protective and decorative coatings. Depending on the purpose of products and structures, it is advisable to adjust the composition of electrolytes with special additives.

Practical value. It was established technological features of galvanic copper plating processes for obtaining coatings with specified properties.

Keywords: copper plating, electrolytes, current output, electroplating