



УКРАЇНА

(19) UA (11) 62578 (13) A

(51) 7 C25D3/38

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДВидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) ЛУЖНИЙ ЕЛЕКТРОЛІТ МІДНЕННЯ

1

2

(21) 2003043263

(22) 11 04 2003

(24) 15 12 2003

(46) 15 12 2003, Бюл. № 12, 2003 р.

(72) Байрачний Борис Іванович, Сьомкіна Олена
Володимирівна(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"(57) Лужний електроліт міднення, що містить мідь
сульфатну, калій-натрій виннокислий, гідроксид лужного
металу (калію або натрію), який відрізняєтьсятим, що додатково містить сульфаміновокісну мідь
та сульфат натрію при наступному співвідношенні
компонентів (г/дм³) та режимах електролізу

мідь сульфатна	15-20
мідь сульфаміновокісна	75-90
калій-натрій виннокислий	100-120
гідроксид калію (або натрію)	25-30
сульфат натрію	8-10
температура, °С	25-35
густина струму, А/дм ²	0,3-0,6
pH	8-9,5

Винахід відноситься до гальваностепі, електроліт міднення і може бути використаний у машинобудуванні, радіо- і приладобудуванні та інших галузях промисловості

Найбільш широко в літературі [Гальванические покрытия в м/с Справочник В 2-х томах / Под ред М А Шлугера — М Машиностроение, 1985 — Т 1 1985, 240 с.] описані такі комплексні електроліти міднення, як ціаністий, амміакатний і пірофосфатний

Тривалий час для нанесення покриттів на деталі з заліза та його сплавів застосовувався ціаністий електроліт, що має, однак, ряд недоліків

висока токсичність, що вимагає строгих мір безпеки при експлуатації розчину і знешкодженні стічної води, відносно низька стійкість складу внаслідок карбонізації вільного ціаніду вуглецем повітря і виділення HCN, необхідність систематичного додавання компонентів, утруднення анодного процесу при зниженні концентрації вільного ціаніду

Амміакатний і пірофосфатний електроліти були запропоновані для заміни токсичних ціаністих розчинів, однак перший недостатньо стійкий внаслідок летючості аміаку, що приводить до зміни складу, а другий недостатньо стабільний, містить дефіцитні компоненти та у деяких випадках вимагає завшування сталевих деталей під струмом щоб уникнути одержання на поверхні погано зчепленого осаду контактної міді

Найбільш близьким по технічній сутності до запропонованого є лужний електроліт міднення [Гальванотехника Справ, изд Ажогин Ф Ф, Беленький М А, Галь И Е и др М Металлургия, 1987, с 178], що містить (г/дм³)

мідь сульфатна (в перерахунку на ме-	20-25
--------------------------------------	-------

тапеву)

калій залізистосинеродистий	180-220
калій-натрій виннокислий	90-110
гідроксид лужного металу (калію)	8-10

Недоліками прототипу є

1) тривалість готування, зумовлена необхідністю попереднього осадження солі Шевреля і тривалим кип'ятінням компонентів розчину в лужному середовищі, 2) втрати хімікатів на готування через необхідність їхнього додавання в електроліт у кількостях більших, ніж розраховані по стехіометричному співвідношенню, 3) недостатня стабільність складу внаслідок утворення в процесі експлуатації невеликої кількості ціаністих комплексних солей

В основу винаходу поставлена задача удосконалення електроліту шляхом введення в розчин компонентів, що дозволяють запобігти хімічному виділенню міді на поверхні деталей із заліза і його сплавів, стабілізувати склад електроліту, активувати анодний процес

Поставлена задача вирішується тим, що в електроліт, який містить сульфат міді, калій-натрій виннокислий, гідроксид лужного металу додається мідь сульфаміновокісна та сульфат натрію при наступному співвідношенні компонентів (г/дм³)

мідь сульфатна	15-20
мідь сульфаміновокісна	70-90
калій-натрій виннокислий	100-120
гідроксид лужного металу (калію або натрію)	25-35
сульфат натрію	8-10

Пропонується електроліт може бути використаний для нанесення покриттів на деталі з заліза і його сплавів при температурі 25-30°С, густина струму

(13) A

(11) 62578

(19) UA

$j_k=0,3-0,6 \text{ A/dm}^2$ При підігріві до $40-50^\circ\text{C}$ можливо застосування більш високих густин струму ($0,7-1,2 \text{ A/dm}^2$) У початковий момент для одержання кращого зчеплення покриття з основою рекомендується застосування "стрибка струму" у перші 30-40сек Рекомендується періодична фільтрація електроліту Співвідношення анодної та катодної поверхні не менш 2:1

Електроліт готують таким чином в окремих ємкостях у теплій воді розчиняють середньо рецептурні кількості сульфату міді, сульфаміновокислої міді і калію-натрію виннокислого Розчини декантують у робочу ванну Потім обережно, маленькими порціями, при постійному перемішуванні доливають розчин лугу В окремі ємкості розчиняють сульфат натрію і декантують його в робочу ванну Доводять розчин до заданого рівня, заміряють рН Корегування рН відбувається додаванням розведених розчинів гідроксиду калію (натрію) і сірчаної або сульфамінової кислоти

Введення в електроліт сульфаміновокислої міді сприяє стабілізації розчину, перешкоджає хімічному відновленню міді на поверхні деталей із заліза і його сплавів, активує анодний процес

Введення калію-натрію виннокислого і сульфату натрію дозволяє застосовувати більш високі густини струму за рахунок додаткового активування анодного процесу

Мідні покриття осаджували на зразки із сталі марки 08 кл Підготовка зразків перед нанесенням покриття здійснювалась відповідно до загальноприйнятих технологічних операцій Використовувалися аноди марки МО ДСТ 767-70 Іспити проводилися при температурі $25-30^\circ\text{C}$ та з підігрівом до $40-50^\circ\text{C}$

Для обґрунтування граничних концентрацій компонентів і умов електролізу були приготовлені декілька розчинів, склади яких зведено в таблицю Так саме для порівняння приведений склад розчину прототипу

Таблиця

Склад електролітів, умови проведення процесу, властивості електролітів, якість покриття	Приклади електролітів									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	відомий
Мідь сульфатна	17	17	18	18	17	17	18	17	15-20	78-93
Калій залізистосинеродистий	-	-	-	-	-	-	-	-	-	180-220
Мідь сульфаміновокисла	75	90	83	83	83	83	85	83	75-90	-
Калій-натрій виннокислий	110	110	100	120	110	110	110	110	100-120	90-110
Гідроксид калію	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8-10
Гідроксид натрію	25	35	30	30	30	30	30	30	25-35	-
Сульфат натрію	9	9	9	9	8	10	9	9	8-10	-
Температура, $^\circ\text{C}$	25-30	25-30	25-30	25-30	25-30	25-30	25-30	40-50	25-30	50-60
Густина струму, A/dm^2	0,3	0,6	0,45	0,45	0,3	0,9	0,5	0,7-1,2	0,3-0,6	1,5-2,0
Діапазон рН	8-9,5	8-9,5	8-9,5	8-9,5	8-9,5	8-9,5	10,5	8-9,5	8-9,5	10-11
Зовнішній вигляд	світло-рожевий	темно-рожевий	рожевий	рожевий	світло-рожевий	червоний	-	рожевий	від рожевого до червоного	від рожевого до червоного
Товщина покриття за 1 год, мкм	7	12	9	9	7	20	-	15-26	7-12	18-40
Вихід за струмом, %	99	98	98	99	98	97	-	97-99	97-99	78-89

Як видно з таблиці, при введенні в електроліт сульфаміновокислої міді в концентрації менш 75 г/дм^3 можливе застосування лише низьких густин струму, що може призвести до поганого зчеплення покриття з основою та збільшує тривалість процесу Також можливе хімічне відновлення міді на поверхні деталей зі сталі та пасивація анодів Введення сульфаміновокислої міді в концентрації більш 90 г/дм^3 не дає можливості далі значно підвищувати густину струму і не приводить до істотного покращення процесу

Присутність у розчині калію-натрію виннокислого менше 100 г/дм^3 приводить до пасивації мідних анодів з утворенням на них основних солей міді вже при робочих густинах струму Збільшення змісту калію-натрію виннокислого вище 120 г/дм^3 недоцільно, тому що не веде до істотного поліпшення процесу

Введення сульфату натрію менш вказаних значень недостатньо активує анодний процес, а застосування більш високих концентрацій не приводить до значного покращення покриття та активації анодного процесу

При значеннях рН менше вказаних значень можливо хімічне відновлення міді на сталевих деталях, при великих значеннях у розчині вірогідна поява комплексних утворень міді перемінної сполуки

Підвищення допустимих густин струму при робочій температурі приводить до пасивації мідних анодів з появленням на них основних солей міді, а також до потемніння покриття При підвищенні температури до $40-50^\circ\text{C}$ можливе використання більш високих густин струму з отриманням якісних осадів