

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 21667

(13) С1

(46) 2018.02.28

(51) МПК

C 25D 3/38 (2006.01)

## (54) ЭЛЕКТРОЛИТ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ МЕДНОГО ПОКРЫТИЯ НА СТАЛЬ И ЧУГУН

(21) Номер заявки: а 20140740

(22) 2014.12.30

(43) 2016.08.30

(71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Михедова Елена Викторовна; Яскельчик Валентин Валентинович; Жарский Иван Михайлович; Черник Александр Александрович (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(56) SU 377429, 1973.

SU 540946, 1976.

RU 2028386 С1, 1995.

GB 1320373, 1973.

CN 103184488 А, 2013.

(57)

Электролит для нанесения медного покрытия на сталь или чугун, включающий сульфат меди, сульфат аммония, гидроксид натрия и воду, отличающийся тем, что дополнительно содержит лимонную кислоту моногидрат при следующем соотношении компонентов, г/дм<sup>3</sup>:

сульфат меди	40-50
сульфат аммония	250-300
гидроксид натрия	до рН 8,0-9,5
лимонная кислота моногидрат	25-105
вода	остальное.

Изобретение относится к области гальванотехники, в частности к электроосаждению меди непосредственно на сталь и чугун, и может найти применение в областях машиностроения и приборостроения, где важно получать беспористые медные покрытия, имеющие хорошую адгезию к стальной и чугунной основе.

Известен состав цианистого электролита меднения, позволяющего получать мелкокристаллические покрытия с хорошей адгезией к углеродистой стали за счет отсутствия контактного восстановления меди на поверхности стальных деталей [1]. Однако существенным его недостатком является высокая токсичность и связанные с этим вопросы техники безопасности и обезвреживания сточных и промывных вод.

Разработан пирофосфатный электролит, из которого получают качественные гальванические осадки меди с мелкокристаллической структурой, беспористые, с зеркальной поверхностью, хорошей адгезией к стали, минимальным наводороживанием стальной основы. В данном электролите фенилгидразон 3-( $\alpha$ -хинаксолонил)-ацетофенон является ингибитором наводороживания, а фталимид - блескообразователем [2]. Однако недостат-

## BY 21667 C1 2018.02.28

ками пирофосфатных электролитов является сложность состава и приготовления, низкие скорости осаждения меди и сильное влияние концентраций основных компонентов на степень пассивирования анодов.

Широкое распространение в промышленности получили этилендиаминовые электролиты. Известен электролит на основе этилендиамина с ингибитором наводороживания и блескообразователем [3]. Из этилендиаминовых электролитов осаждаются плотные мелкозернистые и блестящие осадки меди. Однако существенными недостатками данных электролитов являются необходимость загрузки деталей в ванну под током, низкие скорости осаждения и существенная экологическая опасность. Этилендиамин относится ко второму классу опасности по воздействию на организм человека [4].

Цитратные электролиты меднения представляются достаточно перспективными. Это обусловлено тем, что в цитратных электролитах медь связана в прочные комплексы в щелочных средах ( $\beta_{уст} = 10^{17}$ ), что предотвращает цементацию меди на поверхности стали и чугуна [5, 6].

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату является электролит состава [7], г/дм<sup>3</sup>:

сульфат меди	50-150
натрий лимоннокислый трехзамещенный	100-300
сульфат аммония	50-350
хлорид натрия	2-50
гидроксид натрия	до pH 6,0-8,0.

Осаждение проводится при температуре 20-70 °С и катодной плотности тока 0,5-3,0 А/дм<sup>2</sup>.

Недостатками электролита являются низкая анодная плотность тока, что является следствием образования пассивирующей солевой пленки хлорида меди (I) при более высокой анодной плотности тока, повышенное содержание ионов меди и низкие скорости осаждения (порядка 13 мкм/ч) при температуре 18-25 °С.

Задачей предлагаемого изобретения является расширение ассортимента отечественных бесцианистых электролитов меднения, позволяющих получать качественные беспористые гальванические покрытия, имеющие хорошую адгезию к поверхности стальных и чугунных изделий сложной конфигурации.

Поставленная задача решается тем, что электролит для нанесения медного покрытия на сталь и чугун, включающий сульфат меди, сульфат аммония, гидроксид натрия и воду, отличается тем, что дополнительно содержит лимонную кислоту моногидрат при следующем соотношении компонентов, г/дм<sup>3</sup>:

сульфат меди	40-50
сульфат аммония	250-300
гидроксид натрия	до pH 8,0-9,5
лимонная кислота моногидрат	25-105
вода	остальное.

Подготовка поверхности включает обезжиривание, травление в растворе соляной кислоты с объемным соотношением концентрированной кислоты и воды 1:1 и межоперационные промывки.

Контроль предельной плотности тока электроосаждения меди проводили в ячейке Хулла объемом 250 мл. Определение рассеивающей способности электролита осуществлялось в целевой ячейке Молера с разборным катодом. Выход по току меди определяли гравиметрически. Контроль прочности сцепления медных покрытий со сталью проводили методом нагрева по ГОСТ 9.302-88. Контроль пористости проводили методом наложения фильтровальной бумаги по ГОСТ 9.302-88.

Рабочая плотность тока электролита составила 1,0-2,2 А/дм<sup>2</sup>. Рассеивающая способность электролита по току имеет значение 49-52 % при катодных плотностях тока 1,5-

## BY 21667 C1 2018.02.28

2,2 А/дм<sup>2</sup>. Достаточно высокое значение рассеивающей способности позволяет получать равномерные покрытия на всей поверхности изделий сложной конфигурации. Уменьшение выхода по току меди при увеличении рабочей плотности тока характерно для комплексных электролитов. Такая зависимость свидетельствует о высокой рассеивающей способности электролита. Выход по току меди имеет значение 89-97 % в зависимости от рабочей плотности тока.

Для получения хорошо сцепленных со стальной основой медных покрытий необходимо устранить контактное осаждение меди на поверхности изделий. Контактный обмен в разработанном электролите отсутствует благодаря отсутствию в растворе простых ионов меди.

### Пример.

В отдельных емкостях в небольшом количестве дистиллированной воды растворяют все необходимые для приготовления электролита реактивы согласно составу. В емкость с раствором сульфата меди при перемешивании добавляют раствор лимонной кислоты, затем растворы неорганических солей и водой доводят объем электролита до 1 л. Необходимое значение рН электролита (7,8) устанавливают раствором гидроксида натрия.

Стальные пластины (катод ячейки Хулла, образцы для определения выхода по току, пористости, прочности сцепления меди со стальной основой) обезжирили, промыли проточной, затем дистиллированной водой, протравили в растворе соляной кислоты (НСl:H<sub>2</sub>O = 1:1) и снова промыли дистиллированной водой. Электроосаждение в ячейке Хулла проводили при комнатной температуре и силе тока 1,0 А в течение 10 мин. При плотностях тока менее 1,0 А/дм<sup>2</sup> покрытие было несплошным. Качественное медное покрытие с мелкокристаллической структурой было получено в диапазоне плотностей тока 1,0-2,2 А/дм<sup>2</sup>. При плотности тока более 2,2 А/дм<sup>2</sup> медь осаждается на предельном токе и покрытие становится шероховатым, а при еще больших значениях появляется подгар.

Медные покрытия осаждались в прямоугольном электролизере при плотности тока 2,0 А/дм<sup>2</sup>. Рассеивающая способность электролита по току и по металлу для данной плотности тока составляла 51,7 и 39,8 % соответственно. Выход по току меди при данном значении плотности тока составил 80,9 %. Сцепление покрытий со сталью удовлетворяет требованиям ГОСТ 9.302-88. Полученные покрытия являлись беспористыми при толщине от 5 мкм.

Преимуществами заявляемого электролита являются его низкая экологическая опасность благодаря отсутствию в растворе цианидов и этилендиамина, достаточно высокие скорости осаждения меди. Благодаря хорошей электропроводности электролита возможно осаждение равномерного медного покрытия на поверхность стальных и чугунных изделий сложной конфигурации. Отсутствие в разработанном электролите контактного обмена позволяет загружать стальные детали в гальваническую ванну при отсутствии тока и получать покрытия, имеющие хорошую адгезию к стальной и чугунной основе. Полученные осадки меди имеют мелкокристаллическую структуру и является беспористыми при толщинах от 5 мкм.

Данное изобретение может быть использовано на ПО "Минский тракторный завод" г. Минск, ПРУП "Молодечненский завод порошковой металлургии", г. Молодечно, ОАО "Минский автомобильный завод", г. Минск, ОАО "Белорусский металлургический завод", г. Жлобин.

### Источники информации:

1. Кудрявцев Н.Т. Электролитические покрытия металлами. - М.: Химия, 1979. - 352 с.
2. Патент РФ 2194097, МПК<sup>7</sup> С 25D 3/38, 2002.
3. Патент РФ 2194097, МПК С 25D 3/38, 200.
4. Девисилов В.А. Охрана труда. 4-е изд. перераб. и доп. - М.: Форум, 2009. - 496 с.

## **BY 21667 C1 2018.02.28**

5. Sanchez-Chacon A., Rade S., Matlosz M. Pulse reverse plating in citrate electrolytes for copper metallization of high-aspect ratio microstructures // *Electrochemistry in Molecular and Microscopic Dimensions: 53 Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*. - Düsseldorf, 15-20 Sept. - 2002: Book of Abstracts. - 2002. - P. 116.

6. Zheng Wen-zhi, Yu Xin-wei, Chen Yao Электроосаждение Cu в цитратной ванне в микро-электромеханической системе // *Material Protection*. - 2007. - Т. 40. - No. 8. - С. 10-11.

7. А.с. СССР 377429 СССР, МПК С 23D 5/18, 1973 (прототип).