

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ / CHEMICAL SCIENCES

Оригинальная статья / Original article

УДК 541.13(076.5)

DOI: 10.21285/2227-2925-2017-7-3-39-45

ПОЛУЧЕНИЕ КАЧЕСТВЕННОГО МЕДНОГО ПОКРЫТИЯ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТА С ДОБАВКАМИ

© Н.С. Ивченко, О.В. Немыкина

Иркутский национальный исследовательский технический университет,
Российская Федерация, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83.

Целью проведенных исследований являлось изучение влияния состава электролита меднения и катодной плотности тока на выход по току меди, качество и толщину медного покрытия. Эксперимент проводился в стандартных электролитах меднения и в электролитах с добавкой фенолсульфоновой кислоты различных концентраций при изменяющихся в определенном диапазоне значениях катодной плотности тока. Установлено, что добавка фенолсульфоновой кислоты в исследуемом диапазоне концентраций оказывает благоприятное воздействие на качество покрытия, способствует получению мелкозернистых, плотных, слегка блестящих осадков. В результате проведенных исследований определен оптимальный режим процесса электроосаждения меди. Ключевые слова: выход по току, фенолсульфоновая кислота, металлографический анализ, гальванические покрытия, режим электролиза.

Формат цитирования: Ивченко Н.С., Немыкина О.В. Получение качественного медного покрытия из электролита с добавками // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. Т. 7, N 3. С. 39–45. DOI: 10.21285/2227-2925-2017-7-3-39-45

DERIVATION OF HIGH-QUALITY COPPER COATING FROM ELECTROLYTE WITH ADDITIVES

© N.S. Ivchenko, O.V. Nemikina

Irkutsk National Research Technical University,
83, Lermontov St., Irkutsk, 664074, Russian Federation

The purpose of the research is to study the influence of copper plating electrolyte composition and cathodic current density on the copper current output as well as on the quality and thickness of the copper coating. The experiment was carried out in standard copper plating electrolytes and in electrolytes with the addition of phenolsulfonic acid of various concentrations with varying values of the cathode current density across a certain range. It has been established that the addition of phenolsulfonic acid across the studied concentration range has a favourable effect on the quality of the coating and contributes to the production of fine-grained, dense, slightly shiny precipitates. As a result of the studies, the optimal copper electrodeposition mode was determined.

Key words: current yield, phenolsulfonic acid, metallographic analysis, galvanic coatings, electrolysis mode

For citation: Ivchenko N.S., Nemikina O.V. Derivation of high-quality copper coating from electrolyte with additives. *Izvestia Vuzov. Prikladnaya Khimia i Biotekhnologiya* [Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology]. 2017, vol. 7, no. 3, pp. 39–45 (in Russian). DOI: 10/21285/2227-2925-2017-7-3-39–45

ВВЕДЕНИЕ

Для электролитического осаждения меди разработано большое количество электролитов, которые обычно разделяют на две группы: кислые (сульфатные, фторборатные) и щелоч-

ные (цианидные, пирофосфатные и этилендиаминовые) [1].

Для получения блестящих медных покрытий непосредственно из гальванической ванны без последующей их полировки в сульфатный

электролит вводят такие вещества, как тиокарбамид, в очень малом количестве ($0,005-0,05 \text{ г/дм}^3$) совместно с 2,5 (2,7)– дисульфонафталиновой кислотой ($0,5 \text{ г/дм}^3$), применяют также различные фирменные добавки (например, ЛТИ, БС-1, БС-2) [2]. В сульфатные электролиты иногда вводят поверхностно-активные вещества. Наилучшими добавками являются декстрин и фенол или его сульфосоединения [3].

В пирофосфатные электролиты вводят блестящеобразующие добавки Na_2SeO_3 совместно с лимонной или триоксиглутаровой кислотой, 2-меркаптотиазол и другие вещества [4].

Целью проведенных исследований являлось изучение влияния катодной плотности тока и состава электролита меднения с добавкой фенолсульфоновой кислоты различных концентраций на выход по току меди, качество и толщину медного покрытия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводились в четырёх типах электролитов:

1. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 200 \text{ г/л}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 - 50 \text{ г/л}$;
2. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 200 \text{ г/л}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 - 50 \text{ г/л}$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})\text{OH} - 0,05 \text{ г/л}$;
3. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 200 \text{ г/л}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 - 50 \text{ г/л}$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})\text{OH} - 0,1 \text{ г/л}$;
4. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 200 \text{ г/л}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 - 50 \text{ г/л}$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})\text{OH} - 0,15 \text{ г/л}$.

Вначале готовили электролит без добавки. Для этого 200 г навески меди (II) сернокислой 5-водной (ч.) ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ГОСТ 4165-78 помещали в мерную колбу объёмом 1 л и растворяли в воде, нагретой до температуры $60-70^\circ\text{C}$. Затем добавляли 50 г 95,6 %-й H_2SO_4 .

Далее готовили электролит с добавкой фенолсульфоновой кислоты различных концентраций. Для этого подготавливали фенольный реактив: 5 г (ч. д. а.) кристаллов фенола растворяли в 100 мл дистиллированной воды в мерной колбе, промытой предварительно раствором бихромата калия с серной кислотой. В мерный термостойкий стакан отбирали 1 мл фенольного реактива и добавляли к нему 5 мл концентрированной серной кислоты, быстро перемешивали и оставляли на 10 минут. Полученную фенолсульфоновую кислоту вводили в электролит и перемешивали [5].

Подготовку поверхности медных и латунных электродов перед нанесением покрытий осуществляли согласно ГОСТ 9.305-84 «Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий».

В качестве катода использовали латунный электрод. В электролитическую ячейку ёмко-

стью 250 мл помещали два медных анода и между ними образец из латуни. Процесс электрохимического меднения проводили при температуре 20°C 1 ч. Плотность тока меняли в диапазоне $0,07-0,37 \text{ А/см}^2$. Толщину медных покрытий определяли гравиметрически.

Качество покрытия изучали оптическим методом на металлографическом агрегатном микроскопе серии ЕС МЕТАМ РВ. Фотографии поверхности получены с помощью цифрового фотоаппарата.

Для получения достоверных воспроизводимых результатов все опыты повторялись 3 раза.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В представленной работе исследовано влияние катодной плотности тока и состава электролита меднения на качество и толщину медных покрытий, а также на выход меди по току. Полученные результаты приведены в табл. 1. На фотографиях изображена микроструктура медного покрытия, полученного в электролитах с добавкой фенолсульфоновой кислоты различных концентраций и без нее.

Проведенные исследования показали, что добавка фенолсульфоновой кислоты оказывает существенное влияние на качество медного покрытия. Полученные результаты позволили выявить оптимальную концентрацию добавки, при которой осаждается медное покрытие хорошего качества. Сопоставляя полученные данные, заключили, что таковой является концентрация фенолсульфоновой кислоты $0,15 \text{ г/л}$.

Дальнейшее повышение концентрации добавки в медном электролите вызывает явление хрупкости, связанной, по-видимому, с включением этой добавки в электролитический осадок. При достижении максимальной концентрации наступает отрицательный эффект, выражающийся в выпадении осадка в результате пересыщения электролита [6]. При минимальной концентрации электролит устойчиво работает, но качество покрытия не удовлетворяет требованиям стандартов.

Также в работе было рассмотрено влияние катодной плотности тока на качество медного покрытия и выход по току. Каждый эксперимент проводился в течение 1 часа при температуре 20°C . Эксперимент проводился при силе тока 0,5; 1; 1,5; 2 А.

Для определения выхода по току использовали следующее уравнение:

$$V_T = \frac{m_{\text{пр}}}{m_{\text{теор}}} \times 100 \%, \quad (1)$$

где $m_{\text{пр}}$ – масса металла, выделившегося на катоде в ходе эксперимента, г; $m_{\text{теор}}$ – теоре-

Получение качественного медного покрытия из электролита с добавками

тически рассчитанная масса выделившегося на катоде металла, г.

Теоретическую массу, выделившегося на катоде металла находили по формуле

$$m_{\text{теор}} = I \times \tau \times g_{\text{Cu}} \quad (2)$$

где I – сила тока, А; τ – продолжительность электролиза, ч; g_{Cu} – электрохимический эквивалент меди, г/(А × ч).

Результаты проведенных исследований представлены в табл. 2.

Катодная плотность тока оказывает суще-

ственное влияние на качество медного покрытия и выход по току. При повышении катодной плотности тока наблюдали образование крупнозернистых, рельефных, рыхлых покрытий темных тонов. Размер зерна при переходе от 2-ого электролита к 3-му и от 3-го к 4-му соответственно уменьшался, микроструктура сглаживалась, расцветка менялась от полихромной к монохромной.

При анализе влияния катодной плотности тока на качество медного покрытия выяснили, что оптимальная микроструктура осадка достигается при минимальной плотности тока, сле-

Таблица 1

Зависимость качества медного покрытия от состава электролита

Table 1

Quality of copper coating depending on the composition of electrolyte

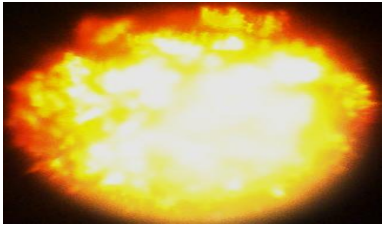
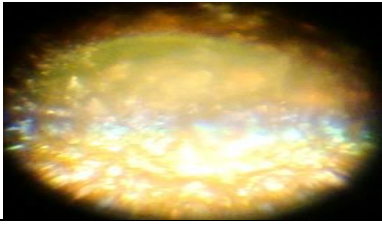
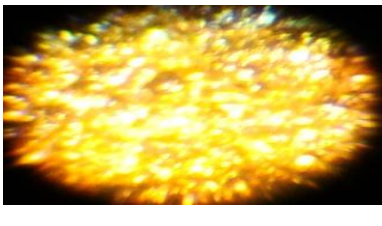
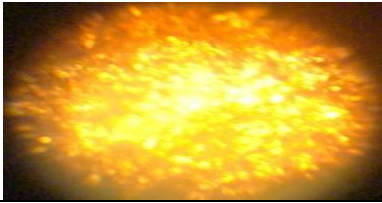
Состав электролита	Качество покрытия
CuSO ₄ ·5H ₂ O – 200 г/л, H ₂ SO ₄ – 50 г/л	 <p>Очень крупный размер зерна; неравномерное распределение зерен покрытия по поверхности образца</p>
CuSO ₄ ·5H ₂ O – 200 г/л, H ₂ SO ₄ – 50 г/л, C ₆ H ₄ (SO ₃ H)OH – 0,05 г/л	 <p>Более мелкий размер зерна; более равномерное распределение зерен покрытия по поверхности образца</p>
CuSO ₄ ·5H ₂ O – 200 г/л, H ₂ SO ₄ – 50 г/л, C ₆ H ₄ (SO ₃ H)OH – 0,1 г/л	 <p>Ещё более мелкий размер зерна; равномерное распределение зерен покрытия по поверхности образца</p>
CuSO ₄ ·5H ₂ O – 200 г/л, H ₂ SO ₄ – 50 г/л, C ₆ H ₄ (SO ₃ H)OH – 0,15 г/л	 <p>Наименьший размер зерна; полностью равномерное распределение зерен покрытия по поверхности образца</p>

Таблица 2
Зависимость качества покрытия и выхода меди по току от катодной плотности тока

Table 2
Quality of coating and copper current yield depending on cathodic current density

Состав электролита	Катодная плотность тока, А/см ²	Качество покрытия	Выход по току, %
CuSO ₄ ·5H ₂ O – 200 г/л, H ₂ SO ₄ – 50 г/л	0,08	микроструктура крупнозернистая, с микротрещинами, полихромной расцветки	82,43
	0,16	микроструктура более крупнозернистая, с микротрещинами, полихромной расцветки	86,12
	0,24	микроструктура еще более крупнозернистая, с микротрещинами, полихромной расцветки	89,73
	0,35	микроструктура наиболее крупнозернистая, с микротрещинами, полихромной расцветки	91,19
CuSO ₄ ·5H ₂ O – 200 г/л, H ₂ SO ₄ – 50 г/л, C ₆ H ₄ (SO ₃ H)OH – 0,05 г/л	0,07	микроструктура мелкозернистая, без микротрещин, с впадинами, полихромной расцветки	67,54
	0,15	микроструктура более крупнозернистая, без микротрещин, с впадинами, полихромной расцветки	74,14
	0,22	микроструктура еще более крупнозернистая, без микротрещин, с впадинами, полихромной расцветки	80,11
	0,29	микроструктура наиболее крупнозернистая, без микротрещин, с впадинами, полихромной расцветки	84,26
CuSO ₄ ·5H ₂ O – 200 г/л, H ₂ SO ₄ – 50 г/л, C ₆ H ₄ (SO ₃ H)OH – 0,1 г/л	0,09	микроструктура мелкозернистая, без микротрещин и впадин, монокромной расцветки	84,45
	0,17	микроструктура крупнозернистая, без микротрещин и впадин, монокромной расцветки	88,16
	0,26	микроструктура более крупнозернистая, без микротрещин и впадин, монокромной расцветки	90,27
	0,35	микроструктура наиболее крупнозернистая, без микротрещин и впадин, монокромной расцветки	91,89
CuSO ₄ ·5H ₂ O – 200 г/л, H ₂ SO ₄ – 50 г/л, C ₆ H ₄ (SO ₃ H)OH – 0,15 г/л	0,09	микроструктура мелкозернистая, без микротрещин и впадин, монокромной расцветки	93,22
	0,19	микроструктура более крупнозернистая без микротрещин и впадин, монокромной расцветки	95,17
	0,27	микроструктура еще более крупнозернистая без микротрещин и впадин, монокромной расцветки	98,95
	0,37	микроструктура наиболее крупнозернистая без микротрещин и впадин, монокромной расцветки	100,00

довательно, для получения качественного покрытия необходимо использовать значения плотности тока в пределах от 0,07 до 0,09 А/см².

В представленной работе изучено также влияние режима работы электролита на толщину полученных медных покрытий. Толщину медных покрытий определяли гравиметрически по формуле

$$d = \frac{m_{\text{пр}}}{(\gamma \times S)}, \quad (3)$$

где $m_{\text{пр}}$ – масса металла, выделившегося на катоде в ходе эксперимента, г; γ – плотность металла, г/см³; S – площадь поверхности покрытия, см².

В табл. 3 приведен сравнительный анализ влияния режима электролиза на толщину покрытия.

В ходе экспериментов наблюдали, что при повышенных значениях катодной плотности тока и без применения фенолсульфоновой кислоты по краям латунного образца образовывались наросты, средняя толщина покрытия увеличивалась. Было установлено, что добавка фенолсульфоновой кислоты оказывает благоприятное воздействие на покрытие в плане предупреждения образования наростов на краях и выступающих частях латунного образца. Добавка способствует получению более мелкозернистых, плотных, слегка блестящих осадков (в исследуемом диапазоне концентраций). При введении в электролит добавки фенолсульфоновой кислоты повышается катодная поляризация, которая способствует адсорбции органического соединения на поверх-

ности электрода, и, следовательно, влияет на скорость электровосстановления меди и качество покрытия [8].

Фенолсульфоновая кислота, выступающая в роли ПАВ при электроосаждении меди, взаимодействует с катионами восстанавливаемого металла, с поверхностью катода. Данное органическое соединение имеет в своем составе бензольное кольцо, способное притягивать к себе электроны от функциональной группы, и таким образом создавать большой положительный заряд на этой группе. Это обеспечивает адсорбционное взаимодействие указанного органического соединения с поверхностью электрода.

Оптимальное значение кислотности при электроосаждении меди рН 5–6. Наиболее распространенные в гальванотехнике слабокислые электролиты высоко агрессивны из-за большого содержания хлоридов, что вызывает ускоренную коррозию технологического оборудования, содержат ионы аммония, которые в значительной степени затрудняют очистку сточных вод от ионов цветных и тяжелых металлов, образуя с ними растворимые комплексы. Поэтому разработка слабокислых электролитов без ионов аммония и хлора является важным направлением их совершенствования [9].

Присутствие органических соединений ароматического ряда важно не только с точки зрения благоприятного влияния их на структуру катодных осадков. Эти соединения наряду с серной кислотой в известной мере способствуют устойчивости электролита и предохранению его от окисления и гидролиза.

Таблица 3

Зависимость толщины покрытия от режима электролиза

Table 3

Coating thickness depending on electrolysis regime

Состав электролита	Катодная плотность тока, А/см ²	Толщина покрытия, мкм
CuSO ₄ ·5H ₂ O – 200 г/л, H ₂ SO ₄ – 50 г/л	0,08	87,99
	0,16	183,86
	0,35	389,38
CuSO ₄ ·5H ₂ O – 200 г/л, H ₂ SO ₄ – 50 г/л, C ₆ H ₄ (SO ₃ H)OH – 0,05 г/л	0,07	65,73
	0,15	144,32
	0,29	328,04
CuSO ₄ ·5H ₂ O – 200 г/л, H ₂ SO ₄ – 50 г/л, C ₆ H ₄ (SO ₃ H)OH – 0,1 г/л	0,09	96,37
	0,17	201,20
	0,35	419,43
CuSO ₄ ·5H ₂ O – 200 г/л, H ₂ SO ₄ – 50 г/л, C ₆ H ₄ (SO ₃ H)OH – 0,15 г/л	0,09	114,25
	0,19	233,28
	0,37	490,27

ВЫВОДЫ

Проведены испытания с латунными катодами в электролитах меднения с добавкой фенолсульфоновой кислоты различных концентраций и без нее. Изучен режим электролиза с

данными электролитами. По результатам исследования установлены оптимальные параметры процесса электролиза с получением медного покрытия высокого качества.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гамбург Ю.Д., Зангари Дж. Теория и практика электроосаждения металлов. М.: БИНОМ, 2015. 296 с.
2. Миомандр Ф., Садки С., Одебер П. Электрохимия. М.: Техносфера, 2008. 360 с.
3. Шабаров Ю.С. Органическая химия. СПб.: Изд-во «Лань», 2011. 636 с.
4. Bertagna V., Chemla M. *Electrochimie*. Breal, 2001.
5. Храпкина М.Н. Практикум по органическому синтезу. Л.: Хими», 1974. 231 с.
6. Corrosion. Eds. L.L. Shrier, R.A. Jarman, G.T. Burstein. 3rd ed. Oxford: Butterworth Heine-

mann, 1994. V. 2.

7. Landolt D. *Traite des materiaux, corrosion et chimie de surface des metaux*. V.12, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993.

8. Беленький М.А., Иванов А.Ф. Электроосаждение металлических покрытий: справочник. М.: Metallургия, 1985. 288 с.

9. Дасоян М.А., Пальмская И.Я., Сахарова Е.В. Технология электрохимических покрытий. Л.: Машиностроение, 1989. 391 с.

10. Р. Ангал. Коррозия и защита от коррозии. Долгопрудный: ИД «Интеллект», 2014. 344 с.

REFERENCES

1. Gamburg Yu.D., Zangari J. *Teoriya i praktika elektroosazdeniya metallov* [Theory and practice of the electrodeposition of metals]. Moscow: BINOM Publ., 2015, 296 p.
2. Miomandr F., Sadki S., Odeber P. *Elektrokhimiya* [Electrochemistry]. Moscow: Tekhnosfera Publ., 2008, 360 p.
3. Shabarov Yu. S. *Organicheskaya khimiya* [Organic chemistry]. St. Peterburg: Lan' Publ., 2011, 636 p.
4. Bertagna V., Chemla M. *Electrochimie*. Breal, 2001.
5. Khrampkina M. N. *Praktikum po organicheskomu sintezu* [Workshop on organic synthesis]. Leningrad: Chemistry Publ., 1974, 231 p.
6. *Corrosion*. Eds. L.L. Shrier, R.A. Jarman, G.T. Burstein. 3rd ed. Oxford: Butterworth Heine-

mann, 1994, vol. 2.

7. Landolt D. *Traite des materiaux, corrosion et chimie de surface des metaux*. Vol. 12, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993.

8. Belen'kii M.A., Ivanov A.F. *Elektroosazhdenie metallicheskih pokrytii: spravochnik* [Electrodeposition of metallic coatings: a guide]. Moscow: Metallurgy Publ., 1985, 288 p.

9. Dasoyan M.A., Pal'mskaya I.Ya., Sakharova E.V. *Tekhnologiya ehlektrokhimicheskikh pokrytii* [Electrochemical coating technology]. Leningrad: Mashinostroenie Publ., 1989, 391 p.

10. Angal R. *Korroziya i zashchita ot korrozii* [Corrosion and Corrosion Protection]. Dolgoprudnyi, Univ. House «Intellekt» Publ., 2014, 344 p.

Критерии авторства

Ивченко Н.С., Немыкина О.В. выполнили экспериментальную работу, на основании полученных результатов провели обобщение и написали рукопись. Ивченко Н.С., Немыкина О.В. имеют на статью равные авторские права и несут равную ответственность за плагиат.

Contribution

Ivchenko N.S., Nemikina O.V. carried out the experimental work, on the basis of the results summarized the material and wrote the manuscript. Ivchenko N.S., Nemikina O.V. have equal author's rights and bear equal responsibility for plagiarism.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Conflict of interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ
Принадлежность к организации

Ольга В. Немыкина

Иркутский национальный исследовательский технический университет,
К.х.н., доцент, зав. кафедрой химической технологии неорганических веществ и материалов
htnv@istu.edu

Надежда С. Ивченко

Иркутский национальный исследовательский технический университет,
Аспирант,
htnv@istu.edu

Поступила 16.11.2016

AUTHORS' INDEX
Affiliations

Olga V. Nemikina

Irkutsk National Research Technical University
Ph.D. (Chemistry), Associate Professor,
Head of the Department of Chemical Technology of Inorganic Substances and Materials
htnv@istu.edu

Nadezhda S. Ivchenko

Irkutsk National Research Technical University
Postgraduate Student
htnv@istu.edu

Received 16.11.2016