

ДНІПРОПЕТРОВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

На правах рукопису

Говорова Олена Михайлівна

**РОЛЬ АДСОРБЦІЇ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН У ПРОЦЕСАХ
ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ МІДІ ТА РОЗРІВКА ЕЛЕКТРОЛІТУ
ВЛИСКУЧОГО МІДНІВНЯ**

02.00.05 Електрохімія

А в т о р е ф е р а т
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Дніпропетровськ - 1997



Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі фізичної хімії та електрохімії Дніпропетровського державного університету.

Науковий керівник: - доктор хімічних наук
професор ЛОШКАРЬОВ Ю.М.

Офіційні опоненти: - доктор технічних наук
професор КОСТІН М.О.
кандидат хімічних наук
доцент СТОРОЖЕНКО В.Н.

Провідна установа: - Харківський державний
політехнічний університет

Захист дисертації відбудеться 23 квітня 1997р. о 13 годині на засіданні спеціалізованої вченої Ради К 03.01.13 по присудженню вченого ступеня кандидата хімічних наук в Дніпропетровському державному університеті за адресою: 320625, м.Дніпропетровськ-10, ДСП, пров. Науковий, 13, Дніпропетровський держуніверситет, хімічний факультет, корп.16, ауд.204).

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Дніпропетровського держуніверситету за адресою: м. Дніпропетровск, вул. Кавказова, 8.

Автореферат розісланий " 19 " березня 1997р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої Ради,
к.х.н., доцент

Р.В.МАЛА

АВ 37.199

ВСТУП

Актуальність теми. Електроосадження блискучих та вирівнених мідних покриттів - один з найважливіших процесів функціональної гальванотехніки. Отримання таких покриттів можливе тільки при використанні як добавок складних композицій поверхнево-активних речовин (ПАР), які вміщують первинні блискоутворювачі (тіосполуки), вторинні блискоутворювачі, змочувачі та хлорид-іони.

Неважаючи на значні успіхи практичної гальванотехніки в одержанні блискучих покриттів, немає достатньої ясності в розумінні механізму дії добавок як блискоутворюючих та вирівнюючих агентів, їх впливу на структуру та фізико-механічні властивості мідних покриттів. Практично відсутні роботи, що пов'язують дію добавок зі змінами в структурі адсорбційного шару. Недостатньо уваги приділяється ролі явищ поверхневого комплексоутворення іонів проміжної валентності з добавками і їх впливу на кристалізаційні стадії електроосадження міді.

З'ясування цього комплексу питань дозволить сформулювати деякі загальні закономірності впливу добавок та полегшити задачу пошуку високоєфективних ПАР до електролітів сірчано-кислого мідніння.

Ця робота виконана згідно з держбюджетними темами N 13-91 (ДР N 01.9.10015739) (1991-1993) та N 7-94 (ДР N 0194 U 038940) (1994-1996).

Мета роботи. 1. З'ясування впливу адсорбції первинного блискоутворювача (тіоацеталі) та його комплексів з іонами міді на кінетику процесу електроосадження.

2. Вибір ефективних вторинних блискоутворювачів та робота на основі цього нових композиційних добавок, які забезпечували б оптимальне поєднання технологічних показників процесу мідніння та функціональних властивостей покриттів.

ІНСТИТУТ
І. В. Стефаніка
АН України

3. Організація промислового виробництва добавки, розробка та впровадження електролітів блискучого мідніння.

Наукова новизна. 1. Хімічним шляхом отримано комплекси одновалентної міді з тіоацеталлю, визначено константу стійкості монолігандного комплексу та встановлено закономірності його відновлення на платиновому та мідному електродах.

2. Встановлений перебіг процесу електроосадження міді через стадію поверхневого комплексоутворення іонів Cu^+ з тіоацеталлю. Показано визначальну роль співвідношення поверхневих концентрацій комплексів та вільних молекул тіоацеталі в кінетиці стадій розряду та кристалізації.

3. Обґрунтований вибір вторинних блискоутворювачів для процесів гальванічного мідніння.

Практична значущість роботи. 1. Запропоновані нові композиційні добавки "Мідел ГС" до сірчаноокислих електролітів блискучого мідніння, які змішують поліетиленгліколь, тіоацеталь, барвник азинового ряду.

2. Вперше в Україні організовано промисловий синтез добавок до електролітів блискучого мідніння.

3. Розроблені та запроваджені на 8 підприємствах процеси блискучого мідніння, які не поступаються зарубіжним аналогам за рівнем технологічних показників та функціональних властивостей покриттів.

4. Запропонований та освоєний на двох підприємствах процес електрохімічного тонування мідних покриттів з лужного розчину з добавкою "Універ".

На захист вносяться основні положення роботи:

1. Уявлення про роль ефектів поверхневого комплексоутворення іонів одновалентної міді з тіоацеталлю в кінетиці електроосадження міді.

2. Результати дослідження дії вторинних блискоутворювачів на процес електроосадження, структуру та функціональні властивості покриттів.

3. Розробка та освоєння промислового випуску добавок "Мідел ГС", технологічних процесів електроосадження блискучих мідних покриттів та декоративної обробки поверхні.

Апробація роботи. Матеріали дисертації доповідались на Міжнародній науково-технічній конференції "Проблеми підвищення якості машин" (Брянськ, 1994), 188-й нараді Електрохімічного товариства (Чикаго, 1995), 1-й регіональній конференції європейських країн "Поверхня-95" (Паланга, 1995), Міжнародному симпозіумі з екологічної хімії (Кишинів, 1995), 47-й нараді МЕО (Веспрем, 1996), 1-му Українському електрохімічному з'їзді (Київ, 1995), науково-технічній конференції "Обробно-зміцнююча технологія в машинобудуванні" (Мінськ, 1994), школі-семінарі "Захисні металеві та неметалеві покриття" (Ялта, 1994, 1995).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 4 статті, тези доповідей 9 конференцій, одержано 3 авторських свідоцтва.

Декларація особистого внеску дисертанта. Основні експериментальні дані, що використані у дисертаційній роботі, одержані безпосередньо автором. У адсорбційних вимірах приймала участь к.х.н., доц. А.В.Куприк. Рентгеноструктурні дослідження осадів міді виконані к.ф.-м.н., доц. Л.М.Буровим. Обговорення результатів проведено разом з д.х.н., проф. Лощарьовим Ю.М. і к.х.н., с.н.с. Житник В.П.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, 4 розділів, висновків та списку літератури. Робота викладена на 148 сторінках машинописного тексту, містить

12 таблиць, 26 малюнків, бібліографію з 244 назв.

ЗМІСТ РОБОТИ

1. ЕЛЕКТРОСАДЖЕННЯ МІДІ У ПРИСУТНОСТІ БЛИСКОУТВОРЮЮЧИХ І ВИРІВНЮЮЧИХ ДОБАВОК (огляд літератури)

Критично розглянуто сучасні уявлення про механізм дії блискоутворюючих та вирівнюючих добавок при електролітичному міднінні. Відзначено недостатню вивченість явищ поверхневого комплексоутворення у кінетиці та механізмами електроосадження міді.

2. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Були використані сучасні методи дослідження адсорбції ПАР на електродах та кінетики електродних реакцій: вимірювання ємності подвійного електричного шару мідного електроду, поляризаційні вимірювання за допомогою стаціонарного електроду, хронотенціометрія. Для розділення перенапруж переходу η_n і кристалізації η_k був використаний двохімпульсний потенціостатичний метод Герішера-Тішера. При цьому враховувався внесок у загальну перенапруж η омичної та дифузійної складової. Розчини готувались з реактивів, що були піддані необхідному очищенню, та продувались аргоном. Усі дослідження були виконані при $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

Склад комплексу тіоацетатів з Cu^+ визначався спектрофотометричним методом. Для вивчення тонкої структури мідних осадів використовувались рентгеноструктурні методи. Відносне видовження та границя міцності зразків визначалися шляхом розтягу до розриву. Ступінь блиску покриттів вимірювалась за допомогою блискоміру ФВ-2. Дослідження технологічних характеристик електролітів мідніння проводилися за стандартними методиками.

Обробка даних проводилася у середовищі математичного

пакету NUMERI, версія 2.1(розділи: статистика, апроксимація).

3. ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ МІДІ З СІРЧАНОКИСЛИХ РОЗЧИНІВ

У ПРИСУТНОСТІ ТІОАЦЕТАЛІ

Дані попередніх досліджень дозволили висловити припущення про комплексоутворення Cu^+ з тіоацеталлю (ТА). Існування комплексу підтверджене отриманням його хімічним шляхом із CuCl і ТА та вивченням спектральних характеристик. За допомогою методу молярних співвідношень встановлено утворення комплексів двох складів із співвідношенням стехіометричних коефіцієнтів ТА і CuCl 2:1 та 1:1. Також виявлено, що тіоацеталь не утворює комплексів з іонами Cu^{2+} .

Результати дослідження електроокислення монолігандного комплексу на платині свідчать про його специфічну адсорбцію. Значення кінетичного параметру $X_V = \Delta \ln i_a / \Delta \ln V$ в інтервалі концентрацій комплексу ($C_{\text{комп}}$) $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ М становило 0.85–0.90. Адсорбційна рівновага встановлювалась повільно (час витримки t_B електрода в розчині 600 с). Струм електровідновлення комплексу на платині у 1.5–2 рази нижчий за струм окислення, та не залежить від t_B , певно, внаслідок контролю катодного процесу стадією фавоутворення.

Аналіз результатів потенціодинамічних вимірів свідчить про адсорбцію комплексу Cu^+ в ТА на мідному електроді ($X_V = 0.6$ – 0.7). При $C_{\text{комп}} 5 \cdot 10^{-4}$ М на 1,Е-залежностях в'являється передхвиля, певно, внаслідок повільної хемосорбції молекул ТА або їх комплексів в Cu^+ , яка полегшує процес електровідновлення.

Із потенціостатичної 1,Е-залежності ($C_{\text{комп}} = 1 \cdot 10^{-3}$ М) визначені кінетичні параметри стадії розряду комплексу на мідному електроді ($\alpha = 0.54$, $i_0 = 8.25 \cdot 10^{-4}$ мА/см², виміряна константа швидкості $k_s^{\text{вим}} = 4.7 \cdot 10^{-9}$ см/с).

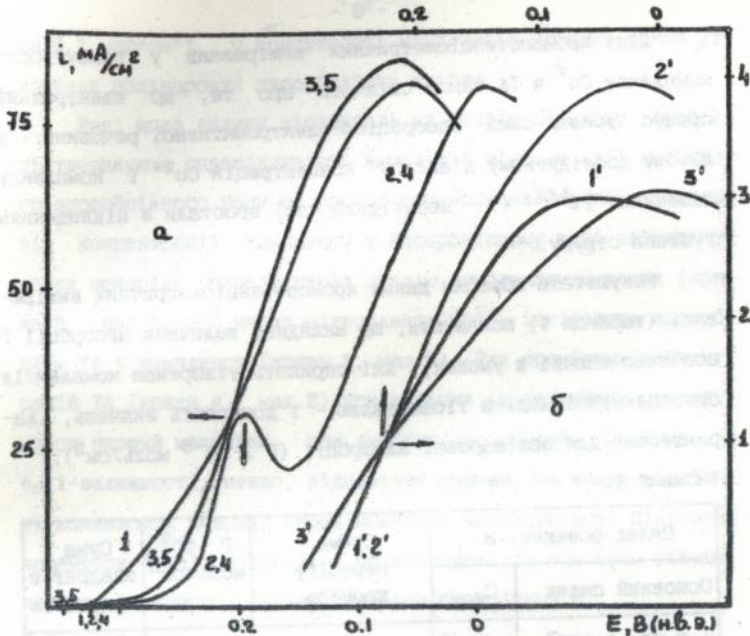
З використанням значень безструмових потенціалів, що встановлюються ($t_{\text{в}}=600$ с) у розчинах з комплексами Cu^+ і TA, та знайдених величин рівноважних потенціалів системи Cu^+/Cu для тих же концентрацій, визначили приблизне значення концентраційної константи стійкості β ($\sim 10^5$ л/моль).

Вплив на кінетику електроосадження міді одержаного хімічним шляхом комплексу аналогічний дії тіоацеталі тієї ж концентрації (мал.1). Очевидно, кінетичні ефекти, які спостерігаються, багато в чому обумовлені адсорбцією комплексів Cu^+ в TA, що утворюються при стадійному розряді Cu^{2+} .

Порівняння потенціалів початку тих частин кривих, які відповідають прискорючій дії TA (мал.1б), або піка першої хвилі (мал.1а) (~ 0.21 В) в кривому електровідновлення $\text{Cu}(\text{TA})^+$ на міді свідчить про те, що підйом струму на і,Е-залежностях пов'язаний з досягненням потенціала розряду комплексу.

Для пояснення впливу тіоацеталі на електроосадження міді використали уявлення про змішаний адсорбційний шар, що створений електроактивними комплексами (ЕАК) Cu^+ в TA і вільними молекулами тіоацеталі. Характер впливу TA на кінетику процесу визначається умовами утворення змішаного адсорбційного шару в процесі витримки електрода у розчині при рівноважному потенціалі. Визначальним є співвідношення поверхневих концентрацій комплексу та молекул тіоацеталі, яке залежить від вмісту Cu^{2+} і TA в об'ємі розчину. Так, в електроліті з $6 \cdot 10^{-3}$ М Cu^{2+} спостерігається як переважний перебіг процесу через стадії комплексоутворення (концентрація тіоацеталі $C_{\text{ТА}}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ М), так і гальмування розряду Cu^{2+} внаслідок переважання у адсорбційному шарі вільних молекул тіоацеталі ($C_{\text{ТА}} = 1 \cdot 10^{-3}$ М) (мал.1б).

В $6 \cdot 10^{-1}$ М розчині CuSO_4 (мал.1а) при незначному вмісті



Мал.1. Вплив тіоацеталі та ІІ комплексу в іонами Cu^+ на електроосадження міді. Склад розчинів (М): а) 1 - $\text{CuSO}_4 \cdot 6 \cdot 10^{-1}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 1.5$; 2 - 1+ ТА $1 \cdot 10^{-5}$; 3 - 1+ ТА $1 \cdot 10^{-3}$; 4- 1+ + комплекс $1 \cdot 10^{-5}$; 5- 1+ комплекс $1 \cdot 10^{-3}$ ($t_B=120$ с; швидкість розгортки потенціала $V=50$ мВ/с). б) 1'- $\text{CuSO}_4 \cdot 6 \cdot 10^{-3}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 1.5$; 2'- 1'+ ТА $1 \cdot 10^{-5}$; 3'- 1'+ ТА $1 \cdot 10^{-3}$ ($t_B = 120$ с; $V=20$ мВ/с)

ТА ($1 \cdot 10^{-5}$ М) поверхнева концентрація комплексів недостатня, щоб забезпечити механізм розряду за участю адсорбованих ЕАК Cu^+ в ТА у всьому діапазоні густин струму (при $i_k > 30$ mA/cm^2 кінетичні можливості розряду через комплекс вичерпано). На відміну від цього, при $\text{C}_{\text{ТА}} \cdot 1 \cdot 10^{-3}$ М для усіх i_k процес проходить через стадію комплексоутворення.

Дані хронопотенціометричних вимірювань у присутності комплексу Cu^{4+} а ТА також свідчать про те, що електродний процес ускладнений адсорбцією електроактивної речовини: у всьому дослідженому діапазоні концентрацій Cu^{2+} і комплексу величини $1\tau^{1/2}$ (τ - перехідний час) зростає з підвищенням густини струму.

Результати обробки даних хронопотенціометричних вимірювань (таблиця 1) показують, що знайдені величини адсорбції Γ особливо значні в умовах, які сприяють утворенню комплексів одновалентної міді з тіоацеталлю, і досягають значень, характерних для полішарової адсорбції ($\Gamma \sim 10^{-6}$ моль/см²).

Таблиця 1.

Склад розчину, М		Схема перебігу процесу	$\Gamma \cdot 10^9$ моль/см ²	Сума квадратів відхилень
Основний склад	$C_{\text{комп}}$			
1. CuSO_4 $6 \cdot 10^{-3}$ H_2SO_4 1.5	$1 \cdot 10^{-5}$	адсорбат і дифузанти разом	1.14	$5.50 \cdot 10^{-2}$
2. "-	$1 \cdot 10^{-3}$	адсорбат спочатку	1.91	$2.95 \cdot 10^{-3}$
3. CuSO_4 $1.2 \cdot 10^{-2}$ H_2SO_4 1.5	$1 \cdot 10^{-5}$	адсорбат і дифузанти разом	1.65	$6.60 \cdot 10^{-3}$
4. "-	$1 \cdot 10^{-3}$	адсорбат спочатку	3.38	$3.30 \cdot 10^{-3}$
5. CuSO_4 $2.4 \cdot 10^{-2}$ H_2SO_4 1.5	$1 \cdot 10^{-3}$	"-	28.20	$7.80 \cdot 10^{-3}$
6. CuSO_4 $3 \cdot 10^{-2}$ H_2SO_4 1.5	$1 \cdot 10^{-3}$	"-	51.30	$1.70 \cdot 10^{-3}$

Таким чином, на відміну від індивідуальної тіоацеталі, для якої за даними вимірювань диференційної ємності п.е.ш. (С) спостерігається тільки моношарова адсорбція (С не нижче

за 6.1 мкФ/см^2), у присутності комплексів можливе також утворення полішарових адсорбційних плівок.

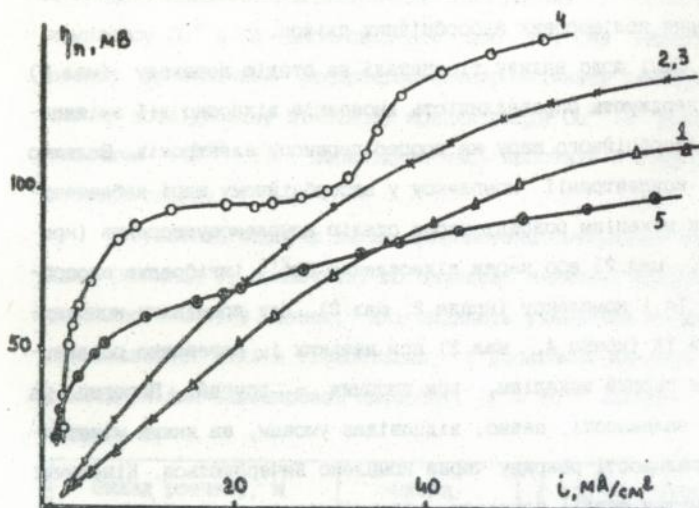
Дані щодо впливу тіоацеталі на стадію переходу (мал.2) підтверджують справедливість висновків відносно дії змішаного адсорбційного шару на процес переносу електронів. Залежно від концентрації комплексу у адсорбційному шарі забезпечується механізм розряду через стадію комплексоутворення (крива 5, мал.2) або через відновлення Cu^{2+} , інгібоване адсорбцією ТА і комплексу (крива 2, мал.2). Для проміжних концентрацій ТА (крива 4, мал.2) при низьких i_k переважно реалізується перший механізм, при високих - другий. Перегин на $\eta_{\text{п,і}}$ -залежності, певно, відповідає умовам, за якими кінетичні можливості розряду через комплекс вичерпуються. Кінетичні параметри стадії переходу, що визначені за основним рівнянням сповільненого розряду, наведені у таблиці 2.

Таблиця 2.

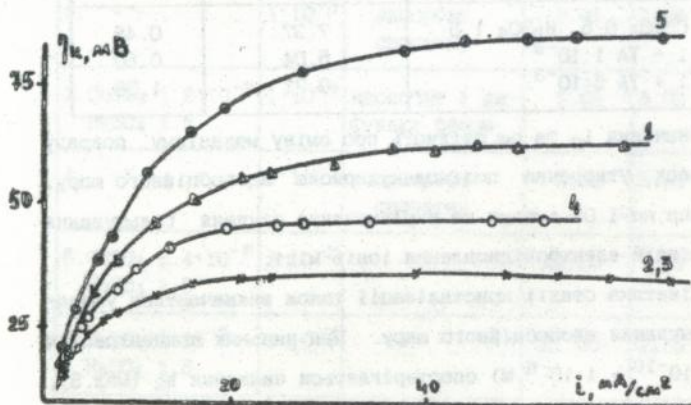
Склад розчину, М	$i_0 \cdot 10^3, \text{ А/см}^2$	$\alpha\alpha$
1. CuSO_4 0.6, H_2SO_4 1.5	7.37	0.48
2. 1 + ТА $1 \cdot 10^{-9}$	5.04	0.50
3. 1 + ТА $5 \cdot 10^{-3}$	0.71	1.08

Значення i_0 та $\alpha\alpha$ свідчать про зміну механізму розряду в умовах утворення полімолекулярного адсорбційного шару. Величина $\alpha\alpha=1.08$ вказує на вирівнювання ступеня гальмування обох стадій електровідновлення іонів міді.

Кінетика стадії кристалізації також визначається умовами формування адсорбційного шару. При низьких концентраціях ТА ($1 \cdot 10^{-10}$ - $1 \cdot 10^{-5}$ М) спостерігається зниження η_k (мал.3), певно, внаслідок специфічної зміни умов росту кристалів, що підтверджується результатами досліджень структури осадів міді.



Мал.2. Залежність перенапруги переходу від густини струму. Склад розчинів (М): 1 - CuSO_4 0.6, H_2SO_4 1.5; 2- 1+ ТА $1 \cdot 10^{-10}$; 3- 1+ ТА $1 \cdot 10^{-9}$; 4- 1+ ТА $1 \cdot 10^{-5}$; 5- 1+ ТА $5 \cdot 10^{-3}$



Мал.3. Залежність перенапруги кристалізації від густини струму. Склад розчинів наведений на мал.2.

Уведення тіоацетаті в кількості до $5 \cdot 10^{-5}$ М призводить до зростання розмірів областей когерентного розсіювання (\bar{D}_{111}) у 3-5 разів (наприклад, з $1.9 \cdot 10^3$ Å до 10^4 Å для оса-дів, одержаних при $i_k = 30$ мА/см²). При цьому покриття харак-теризуються відсутністю мікрвикривлень у широкому діапазоні густин струму.

Із зростанням концентрації ТА до $5 \cdot 10^{-3}$ М спостеріга-ється підвищення η_k (крива 5, мал.3). В цих умовах відбува-ється подрібнення ОКР ($\bar{D}_{111} = 180$ Å при $i_k = 30$ мА/см²), зрос-тання мікрвикривлень та зміна переважного напрямку росту кристалів (з $\langle 100 \rangle$ для покриттів з рівнинів із СТА до $5 \cdot 10^{-5}$ М на $\langle 110 \rangle$ у присутності $5 \cdot 10^{-3}$ М ТА).

Таким чином, ступінь та характер впливу тіоацетаті на стадії розряду та кристалізації істотно залежать від її кон-центрації. При СТА у межах $1 \cdot 10^{-10}$ - $5 \cdot 10^{-5}$ М створюються умови для рівноважного зародження та росту кристалів, а η вивначається вмістом комплексу в адсорбційному шарі, сформо-ваному у процесі витримки електрода при рівноважному потен-ціалі. При підвищенні концентрації ТА полімолекулярний ад-сорбційний шар, що утворюється, забезпечує механізм переносу електронів через стадію комплексоутворення та гальмує ріст кристалів, підвищуючи роль зародкоутворення.

4. ВИБІР ОПТИМАЛЬНОГО СКЛАДУ КОМПОЗИЦІЇ ДОБАВОК ТА РОЗ-РОВКА СІРЧАНОКИСЛОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ БЛИСКУЧОГО МІДНІННЯ

4.1. Вибір вторинного блискоутворювача до сірчанокислового електродного блискучого мідніння

Дослідження впливу тіоацетаті на процес електроосаджен-ня міді дозволило рекомендувати цю добавку як базовий компо-нент блискоутворюючої композиції до електродного блискучого декоративного мідніння, яка вміщує також поліетиленгліколь

(ПЕГ) з молекулярною масою 4000.

Задача підвищення блиску та вирівнювання покриттів, особливо в області низьких густин струму, вирішувалась шляхом включення у склад композиції вторинних блискоутворювачів. Результати попередніх іспитів показали, що найбільш перспективними вторинними блискоутворювачами є четвертинні амонійні солі (ЧАС) та барвники різних класів.

Було встановлено, що ЧАС можуть з успіхом використовуватись у електролітах з блискоутворюючою композицією на основі динатрієвої солі дисульфодипропандисульфиду. Найбільш ефективними вторинними блискоутворювачами в цьому випадку є полімерні четвертинні амонійні солі (ПЧАС). Показано, що за комплексом фізико-механічних властивостей покриттів (відносне видовження $\varepsilon=9-10\%$, границя міцності на розрив $b=30-35$ кг/мм²) добавку ПЧАС-М можна рекомендувати для використання у мідніні друкованих плат.

Серед досліджених барвників найбільш ефективним виявився синтезований нами полімер діетилпохідного фенавинового барвника (ПДЕФ). Якщо при індивідуальному введенні компонентів блискоутворюючої суміші та в присутності базової композиції, що вміщує ТА, ПЕГ і NaCl, утворюються катодні осади з достатньо крупними ОКР (наприклад, $>10^4$ Å для базової суміші у широкому діапазоні i_k), композиція добавок, що вміщує ПДЕФ, приводить до виділення в інтервалі $i_k=2-5$ А/дм² дрібнокристалічних покриттів із значними мікроневирівнюваннями ($\Delta a/a$) (при $i_k = 3$ А/дм² $\bar{D}_{III} = 270$ Å, $\Delta a/a = 1.67 \cdot 10^{-3}$). Адсорбція композиції, що містить барвник, викликає зміну переважного напрямку росту кристалів (в $\langle 100 \rangle$ і $\langle 111 \rangle$ для покриттів з електроліту із базовою сумішшю на $\langle 110 \rangle$ (вага текстури 6-7)). У цих умовах ступінь блиску (СВ) катодних осадів зростає з

27-32% до 90-92% в широкому інтервалі i_k (2-6 А/дм²). Вирівнювальна адатність (ВЗ) підвищується з 0.5% до 31-35% (для кращого зарубіжного аналога - електроліта з добавкою "ЕС-1" - ВЗ, за нашими даними, становить 36%). Ці показники не погіршувались навіть під час тривалої (до 250 А·г/л) проробки електроліту.

Дані емкісних вимірів свідчать про значну адсорбцію композиції, що вміщує ПДЕФ (далі добавки "Мідел ГС"). Емкість п.е.ш. знижується до значень, характерних для утворення полімолекулярних шарів адсорбату (3 мкФ/см²). Результати імпедансних вимірювань у присутності $1 \cdot 10^{-3}$ М іонів Cu^{2+} при рівноважному потенціалі показують, що в цьому випадку найбільший адсорбційний ефект також спостерігається при наявності всіх компонентів добавки (С знижується з 16.9 до 6.2 мкФ/см²). Можна зробити висновок про утворення достатньо міцного при потенціалах електроосадження міді змішаного адсорбційного шару, який вміщує разом з індивідуальними складовими суміші також їх комплекси з іонами міді, що, певно, і обумовлює одержання покриттів з високим рівнем функціональних властивостей.

4.2. Електроосадження блискучих мідних покриттів з сірчано-кислих електролітів з добавками "Мідел ГС" та декоративна обробка поверхні

Запропоновані процеси блискучого мідніння з сірчано-кислих електролітів з добавками "Мідел ГС-1" та "Мідел ГС-2". Вперше в Україні освоєно промислове виробництво добавок до електролітів блискучого мідніння, що дозволяє виключити залежність від імпорту зарубіжних блискоутворювачів. Виробництво добавок повністю ґрунтується на вітчизняній сировині. Склад електролітів, режими осадження покриттів та технологічні

Таблиця 3.

Склад електролітів (г/л), режим та показники	I	II
CuSO ₄ ·5H ₂ O	200-220	150-160
H ₂ SO ₄	50-80	140-150
NaCl	0.05-0.1	0.05-0.1
"Мідел ГС-1"		3-4 мл/л
"Мідел ГС-2"	4-5 мл/л	
t, °C	18-30	18-30
i _к , А/дм ² (оптимальна)	1-6 (3-5)	1-5 (3-4)
Аноди АМФ		
Розсіювальна здатність, %	5-10	25-30
ВЗ, %	30-31	35-38
СВ, %	90-93	70-77

показники електролітів наведені у таблиці 3.

Електроліти блискучого мідніння з добавками "Мідел ГС" запроваджені на 8 підприємствах для мідніння з подальшим нікелюванням та хромуванням (Нижньодніпровський трубопрокатний в-д, м. Дніпропетровськ; в-д холодильників, м. Васильків), для покриття силумінових сплавів з обробкою під "стару бронзу" (в-д "Стандарт", м. Красний Луч), для мідніння виробів побутового призначення з тонуванням у колір латуні або золота (ПО "Металопласт", м. Івано-Франківськ; ПО "Кратон", м. Алчевськ; ЧПЗ, м. Черкаси; Скляний в-д, м. Макіївка).

Розроблений лужний розчин тонування, що вміщує комплексну сполуку міді (II) та стабілізуючу добавку "Універ". Основний склад ванни відрізняється від електролітів, які були запропоновані раніше, тим, що не містить цукру та дефіцитних компонентів (тарtrate, трилону В та ін.). Знижений вміст міді (у 1.5-2 рази) дозволяє зменшити її концентрацію в стічних водах. Визначені оптимальний склад та режими робо-

ти ванни тонування. В умовах виробництва відпрацьовані вимоги до обладнання та пристосувань. Розроблено технологічні рекомендації щодо експлуатації процесу.

Процес електрохімічного тонування, що запропонований, можна використовувати замість латунювання при виробництві товарів народного споживання. Технологію запроваджено на ЧПЗ (м. Черкаси) та ПО "Корал" (м. Гомель).

ВИСНОВКИ

1. Досліджений вплив індивідуальної та сумісної адсорбції PAR - компонентів добавок до електролітів мідніння на кінетику електроосадження міді, структуру та фізико-механічні властивості покриття. Детально розглянуто дію первинного блискоутворювача - добавки тіоацеталі.

2. Методом диференційної ємкості та імпедансних вимірювань вивчені закономірності адсорбції тіоацеталі, барвника азинового ряду та їх суміші з поліетиленгліколем (добавки серії "Мідел ГС") на мідному електроді. Встановлено, що при потенціалах електроосадження міді формується міцний змішаний адсорбційний шар, що вміщує разом з молекулами добавок їх комплекси з іонами міді.

3. Хімічним шляхом отримано комплекси одновалентної міді з тіоацеталлю. Показано, що у системі Cu^+ -ТА утворюються комплекси з одним або двома лігандами. Визначено величину константи стійкості монолігандного комплексу. Встановлено кінетичні закономірності його електровідновлення на мідному та платиновому електродах. Аналіз результатів потенціодинамічних вимірів свідчить про специфічну адсорбцію комплексів.

4. Встановлено, що процес електроосадження міді проходить через стадію поверхневого комплексоутворення іонів Cu^+ з тіоацеталлю. Вплив тіоацеталі на кінетику катодного віді-

лення міді пояснено, виходячи з уявлень про повільне формування змішаного адсорбційного шару, створеного молекулами тіоацетаті та її комплексами з Cu^+ . Встановлені кінетичні ефекти гальмування та прискорення розряду Cu^{2+} визначаються співвідношенням поверхневих концентрацій комплексів та вільних молекул тіоацетаті.

5. Хронопотенціометричним методом встановлені реакційні схеми спільного електровідновлення іонів міді та адсорбованих комплексів Cu^+ з тіоацетатлю. Знайдені величини адсорбції свідчать про утворення полішарових плівок електроактивних комплексів у розчинах із збільшеним вмістом Cu^{2+} та тіоацетаті.

6. Вивчено вплив тіоацетаті на стадії розряду та кристалізації при електроосадженні міді та визначені кінетичні параметри стадії переходу. Встановлено, що залежно від концентрації тіоацетатль переважно діє на зародкоутворення або на ріст кристалів міді, а перенапряга переходу залежить від вмісту комплексу у змішаному адсорбційному шарі.

7. Встановлено, що ефективними вторинними блискоутворювачами є полімерні солі тетраалкіламонію (мідніння друкуваних плат) та полімерний барвник азинового ряду (осадження блискучих покритть).

8. Розроблені та впроваджені на 8 підприємствах технологічні процеси блискучого декоративного мідніння із сірчано-кислих розчинів з добавками серії "Мідел ГС". За комплексом властивостей покритть (ступінь блиску, вирівнювання, пластичність і міцність) та технологічних показників (інтервал робочих густин струму, стабільність роботи) електроліти не поступаються зарубіжним аналогам.

9. Вперше в Україні розроблено процес синтезу та нала-

годжене виробництво композицій добавок для блискучого мід-
ніння.

ОСНОВНІ ПУБЛІКАЦІЇ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:

1. Житник В.П., Походенко О.В., Буров Л.М., Говорова Е.М. Влияние добавок полиэтиленгликоля и ионов хлора на структуру и физико-механические свойства осадков меди// Прикладная электрохимия. - Казань, 1990.- С.122-127.

2. Походенко О.В., Лошкарев Ю.М., Куприк А.В., Говорова Е.М. О влиянии катионов тетрааммиамония на электроосаждение меди из сернокислых растворов//Укр.хим.журн.- 1991.- Т.57.- № 5.- С.519-524.

3. Говорова Е.М., Походенко О.В., Житник В.П., Дмитрикова Л.В. Электроосаждение блестящих медных покрытий и декоративная обработка поверхности// Химическая промышленность.- Черкассы, 1996.- № 2.- С.8-12.

4. Говорова Е.М., Походенко О.В., Дмитрикова Л.В., Лошкарев Ю.М., Буров Л.М. Исследование стабильности блескообразователя сернокислого меднения класса тиоацеталей в процессе электролиза // Деп. в Отд.НИИТЕХИМ, № 87-хп95.- Черкассы, 1995.- 9с.

5. Говорова Е.М., Походенко О.В., Лошкарев Ю.М. Перспективы использования сернокислых электролитов меднения с добавкой "Мидел" в машиностроении//Тез.докл.Межд.науч.-техн. конф."Проблемы повышения кач-ва машин".- Брянск,1994.- с.23.

6. Zhitnik V.P., Govorova E.M., Pokhodenko O.V., Trofimenko V.V., Loshkaryov Yu.M. The study of copper electrodeposition with sulfoaliphatic thioether additive//Abstr.of 188th Meet.of Electrochem.Soc.-Chicago,1995.- Abstr.N 373.

7. Loshkaryov Yu.M., Trofimenko V.V., Korobov V.I., Govorova E.M. Zinc and copper plating electrolytes with new

effective organic additives//Abstr. of 1st European Regional Conference "Surface-95".- Palanga, 1995 - P.18.

8. Loshkaryov Yu.M., Trofimenko V.V., Korobov V.I., Govorova E.M., Zhitnik V.P. The means of ecological level increase for metals electrodeposition technological processes// Abstr.of EERO-USAID Simp.Ecol.Chem.- Chisinau, 1995.- P.173.

9. Govorova E.M., Zhitnik V.P., Pokhodenko O.V., Loshkaryov Yu.M. On the role of "secondary" brighteners under copper electrodeposition// Abstr.of 47th Ann.Meet.of ISE.- Veszprem & Balatonfured, 1996.- Abstr. P5e-15.

10. Говорова Е.М., Житник В.П., Лощкарев Ю.М. Особенности стадий разряда и кристаллизации при полислоном электроосаждении меди из сернокислого электролита с добавкой азинового красителя//Тези доп. I Укр.електрохім. з'їзду.- Київ, 1995.- с.37.

11. Говорова Е.М., Житник В.П., Походенко О.В., Лощкарев Ю.М. Сернокислые электролиты блестящего меднения с комплексными добавками "Мідел-ГС"//Тев. докл. науч.-техн. конф. "Отделочно-упрочн. технол. в машиностроении".-Минск, 1994.- с.27.

12. Говорова Е.М., Походенко О.В., Житник В.П., Лощкарев Ю.М. Использование электролитов меднения с добавками "Мідел-ГС" при производстве товаров народного потребления// Тев. докл. школы-семинара "Защитн. метал. и неметал. покрытия".- Киев, 1994. - с.7.

13. Походенко О.В., Говорова Е.М., Лощкарев Ю.М.. Технологический процесс нанесения декоративных покрытий "Универ"//Тев. докл. школы-семинара "Защитн. метал. и неметал. покрытия".- Ялта, 1995.- с.2-3.

14. Житник В.П., Говорова О.М. Вивчення впливу комплексу тіоацетаті в іонами одновалентної міді на електроосажден-

ня міді// Придніпровський науковий вісник.-1996.-N 5.- С.32.

15. А.с. 1677995 СССР, МКИ С 07 С 323/66, С 25 D 3/38 /Способ получения добавки к серноокислому электролиту меднения/ О.В.Походенко, Л.В.Дмитрикова, Е.М.Говорова, В.П.Житник, Ю.М.Ложкарев (СССР).- 1991.

16. А.с. 1677996 СССР, МКИ С 07 С 323/66, С 25 D 3/38 /Динатриевая соль (2-пропанол-сульфокислоты) дитиоацетали формальдегида в качестве добавки к серноокислому электролиту меднения/ О.В.Походенко, Л.В.Дмитрикова, Е.М.Говорова, В.П.Житник, Ю.М.Ложкарев (СССР).- 1991.


17. А.с. 1609200 СССР, МКИ С 25 D 3/38/ Электролит меднения печатных плат/ О.В.Походенко, В.В.Трофименко, Е.М.Говорова, В.П.Житник, Ю.М.Ложкарев, Е.А.Здоровец, Л.Ю.Гнеденков (СССР) - 1990.

ГОВОРОВА Е.М. РОЛЬ АДСОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ПРОЦЕССАХ ЭЛЕКТРОСАЖДЕНИЯ МЕДИ И РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОЛИТОВ БЛЕСТЯЩЕГО МЕДНЕНИЯ. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 - электрохимия. Днепропетровский государственный университет, Днепропетровск, 1997. Защищается 17 научных работ, которые содержат результаты исследования влияния адсорбции тиоацетали, красителя ваинового ряда и их смеси с полиэтиленгликолем (добавки "Мідел ГС) на процесс электроосаждения меди, структуру и свойства медных покрытий. Установлено, что в присутствии тиоацетали процесс протекает через стадию поверхностного комплексообразования ионов Cu^{+} с добавкой; определены величины адсорбции комплексов. Получен монолигандный комплекс Cu^{+} с тиоацеталью, исследована его устойчивость и электрохимические свойства. Выбраны эффективные вторичные блескообра-

вователи к серноокислым электролитам меднения. Разработаны и внедрены процессы блестящего меднения и декоративной обработки поверхности, организовав промышленный выпуск добавок.

GOVOROVA E.M. THE ROLE OF ORGANIC SUBSTANCES ADSORPTION IN THE COPPER ELECTRODEPOSITION PROCESSES AND ELABORATION OF BRIGHT COPPER PLATING ELECTROLYTES. Thesis for a degree of candidate of chemical science, speciality 02.00.05 - electrochemistry. Dniepropetrovsk State University, Dniepropetrovsk, 1997. 17 scientific publications, which contain the results of adsorption influence study of thioacetal, azine dye and their mixture with polyethylene glycol (additive "Midel GS") on the copper electrodeposition process, as well as on structure and properties of copper coatings, are defended. It has been established that in presence of thioacetal the process passes through the stage of surface complexation of Cu^+ and last one. The values of complexes adsorption have been defined. Monoligand complex of Cu^+ and thioacetal has been obtained; its stability and electrochemical properties have been studied. Effective secondary brighteners to acid copper plating electrolytes have been chosen. The processes of bright copper plating and surface decorative treatment have been elaborated and applied to production. The additives industrial output has been organized.

Ключові слова: електроосадження міді, адсорбція, ПАВ, кінетика, комплексоутворення, блискоутворювач.



тип ФГУ зис. 591-100.

436130

AB 37.199

AB 37.199