

Nie zawierający cyjanków proces miedziowania alkalicznego

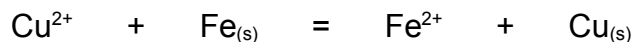
SurTec[®] 864

Sigrid Volk, SurTec GmbH, SurTec Strasse 2, 64673 Zwingenberg

- 1. Wprowadzenie: ogólnie o procesie miedziowania**
- 2. Nie zawierające cyjanków procesy miedziowania alkalicznego**
- 3. SurTec 864 - proces oparty na kwasie fosfoniowym**
- 4. Warunki pracy**
- 5. Analizy i utrzymanie kąpeli**
- 6. Błędy/metale obce**
- 7. Właściwości powłoki**
- 8. Obróbka ścieków**
- 9. Przygotowanie powierzchni przed miedziowniem**
- 10. Podsumowanie**

1. Wprowadzenie: ogólnie o procesie miedziowania

Dlaczego konieczne jest stosowanie cyjankowego lub bezcyjankowego procesu miedziowania?



- z elektrolitu kwaśnego miedź osadza się bezprądowo (o strukturze amorficznej)
- w elektrolitach cyjankowych i bezcyjankowych miedź jest kompleksowana i wytrąca się tylko w przypadku przepływu prądu
- standardowy układ powłok:
 - miedziowanie alkaliczne
 - miedziowanie kwaśne
 - (niklowanie półmatowe)
 - niklowanie błyszczące
 - chromowanie dekoracyjne

2. Nie zawierające cyjanków procesy miedziowania alkalicznego

Elektrolit oparty na pirofosforanach (stary typ)

- pirofosforany są solami pochodnymi od kwasu dwufosforowego
- miedź jest kompleksowana przez pirofosforany i pozostaje w roztworze przy pH 8-8,5
- mostek tlenowy pomiędzy atomami fosforu ulega zniszczeniu podczas hydrolizy soli
- z czasem powstaje w elektrolicie coraz więcej jonów fosforanowych (PO_4^{3-}), co zakłóca proces

Elektrolit oparty na kwasie fosfoniowym

- miedź może być kompleksowana przez kwas fosfoniowy
- mostek pomiędzy atomami fosforu tworzy grupa organiczna i nie ulega ona zniszczeniu
- elektrolit oparty na kwasie fosfoniowym utrzymuje dobrą jakość

3. SurTec 864 - proces oparty na kwasie fosfoniowym

Skład kąpieli i wsad potrzebny do zalania:

koncentrat elektrolitu (zawierający 30 g/l Cu)	30 % obj	25-60 %obj
składnik kompleksujący	10 %obj	8-20 %obj
roztwór korygujący pH (kwaśny)	w razie potrzeby	
45 % roztwór wodorotlenku potasu	w razie potrzeby	
wybłyszczacz	0-8 ml/l jeśli jest potrzebny	

Przygotowanie kąpieli z soli w wannie roboczej jest niemożliwe ze względu na silnie egzotermiczną reakcję podczas ich rozpuszczania. Powinno się ją przygotować w zamkniętym zbiorniku.

4. Warunki pracy

Pokrycie na detalach stalowych

temperatura	55 °C	45-70 °C
pH	9,5	9,0-9,7
gęstość prądu	1 A/dm ²	0,1-2 A/dm ²
szybkość osadzania	0,2 µm/min (przy 1 A/dm ²)	
	$\text{Cu}^+ + 1\text{e}^- = \text{Cu}_{(s)}$	
	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}_{(s)}$	
mieszanie	powietrzem	
anody	OFHC (=oxygen free high conductivity)	
filtracja	ciąгла (1-5 objętości kąpieli na godzinę)	

Specjalne warunki pracy dla zalu i detali z aluminium

pH	8,5-9,0
styki	detale powinny być zanurzane pod prądem

5. Analizy i utrzymanie kąpieli

– analiza miedzi

odczynniki	stężony amoniak, PAN-indykator 1 g/l w etanolu, 0,1 mol/l EDTA, nadtleno – dwusiarczan amonowy
wykonanie	5 ml kąpieli pipetować do 250 ml kolby Erlenmeyera, dodać 25 ml wody DEMI i 2–3 g nadtleno–dwusiarczanu amonowego; następnie mieszać wszystko przez 10 – 15 min Dodać 5 ml amoniaku otrzymamy roztwór o ciemno niebieskiej barwie. Następnie dodać 50 ml wody DEMI i 4 – 6 kropli PAN – indykatora(nie więcej, albowiem punkt przełamania koloru będzie trudny do uchwycenia) Miareczkować 0,1 M roztworem EDTA do zmiany koloru na zielono-szary
przeliczanie	zużycie w ml x 1,27 = g/l Cu
korekta	33 ml/l SurTec 864 → 1g/l Cu

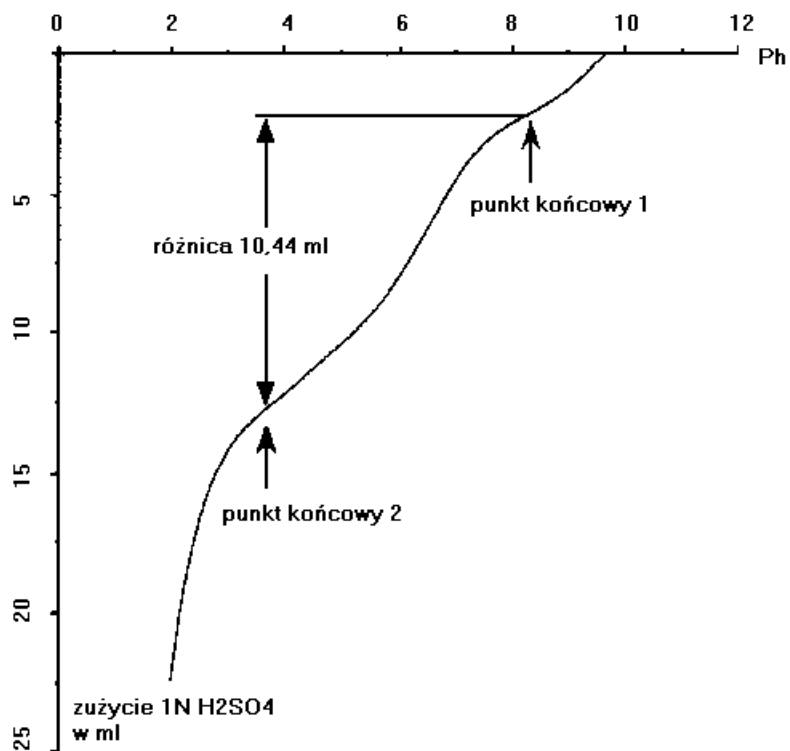
– dodatek kompleksujący SurTec 864 I

Analiza dodatku kompleksującego SurTec 864 I jest trudna do wykonania. Dlatego, aby była ona dokładna zaleca się stosowanie automatu do miareczkowania.

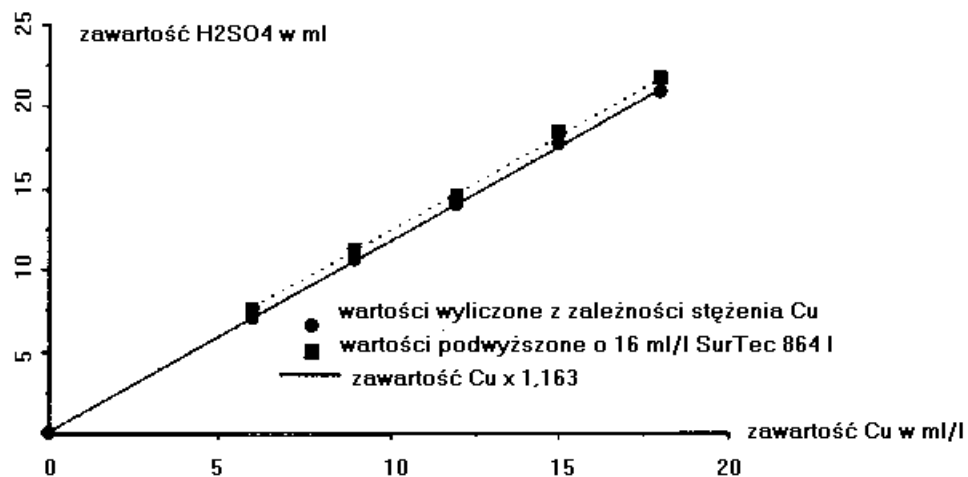
odczynniki	1 N kwas siarkowy, elektroda pH, automat do miareczkowania
wykonanie	10 ml schłodzonej kąpieli odpipetować do 250 ml kolby Erlenmeyera, dodać 150 ml wody DEMI. Tak rozcieńczoną kąpiel podgrzewamy do 50 °C i ciągle mieszając miareczkujemy 01 N kwasem siarkowym od pH 10 do pH 2 z użyciem elektrody do pomiaru pH. Otrzymujemy dwustopniową krzywą miareczkowania: pierwszy stopień przy pH = 8,5; drugi przy pH = 3,5. Różnica wartości (w ml) między tymi dwoma stopniami służy jako wartość podstawowa do obliczania stężenia

środka kompleksującego.

Krzywa miareczkowania



korekta: wartość wyliczona w ml = zawartość miedzi x 1,163
- jeżeli różnica kwasowości jest mniejsza niż wartość wyliczona, wtedy:
(wartość wyliczona - różnica kwasowości) x 27 = dodatek SurTec 864 l w ml



- **wybłyszczacz**

Zawartość wybłyszczacza nie może być określona analitycznie. Ilość dodatku jest szacowana przy pomocy testu w komórcie Hull'a.

Parametry testu w komórcie Hull'a

objętość próbki:	250 ml
- temperatura:	jak na linii (ok. 50 °C)
- mieszanie:	brak
- prąd:	1 A
- czas:	10 min
- rodzaj blaszki:	stalowa

Blaszka powinna być błyszcząca i jednorodna w całym zakresie gęstości prądu (bez mieszania może wystąpić niewielkie przypalenie), tył powinien być w całości pokryty miedzią.

- **zawartość miedzi I**

Przy dużym przerobie w kąpeli rośnie stężenie miedzi jednowartościowej. Proces ten jest spowodowany zbyt wolnym roztwarzaniem anod w stosunku do ilości miedzi osadzanej na elementach. Miedź I nie może być zanalizowana, a jej wysokie stężenie można rozpoznać po jakości powłoki.

Efekty: - ciemniejsze powłoki
- duża zawartość prowadzi do słabej przyczepności
- stopniowa zmiana koloru kąpeli z niebieskiej w zielonkawą

Zapobieganie: - dodać nadtlenku wodoru rozcieńczonego wodą demi dziesięciokrotnie

6. Problemy z prowadzeniem kąpeli/zanieczyszczenia

Cyjanki: powodują powstawanie w niskich gęstościach prądu ciemno czerwonych powłok o złej przyczepności

Zapobieganie: dodać 5-10 ml/l H₂O₂ (rozcieńczonej 1:10)

Ołów: przy stężeniu powyżej 50 mg/l powoduje powstawanie w niskich gęstościach prądu ciemnych powłok o złej przyczepności

Zapobieganie: wypracować przy niskich gęstościach prądu na elementach z workami katodowymi

Żelazo: przy stężeniu powyżej 2 g/l w wysokich gęstościach prądu tworzą się powłoki o złej przyczepności

Zapobieganie: dodanie środka kompleksującego maskuje niewielkie ilości żelaza; przy większych ilościach należy wypracować nadmiar w niskich gęstościach prądu

Zanieczyszczenia organiczne:

powodują osadzanie powłok matowych niezależnie od stężenia wybłyszczacza

Zapobieganie: obróbka rozcieńczonym nadtlenkiem wodoru, a następnie węglem

aktywnym

7. Właściwości powłok

Uzyskane powłoki są porównywalne z powłokami uzyskanymi z kąpieli cyjankowej:

- bardzo dobre krycie
- dobrze lutowalne
- elastyczne
- twardość:

miedź kwaśna
2100 N/mm²

miedź cyjankowa
1500 N/mm²

miedź alkaliczna bezcyjankowa
500 N/mm²

8. Obróbka ścieków

Elektrolit nie zawiera twardych związków kompleksujących, takich jak EDTA. Pomimo to obróbkę ścieków należy przeprowadzić w sposób standardowy:

- dodać kwasu siarkowego lub solnego do uzyskania pH = 1
- dodać mleko wapienne do uzyskania pH = 10
- zdekantować/przefiltrować
- (jeśli zachodzi taka potrzeba dodatkowo strącić siarczki)
- stężenie miedzi będzie poniżej 0,5 mg/l

9. Przygotowanie detali przed miedziowaniem

Ze względu na brak cyjanków mających właściwości myjące detale muszą być przygotowane staranniej niż przy procesie miedziowania cyjankowego.

Przygotowanie detali stalowych

alkaliczne gorące odtłuszczenie w 60 °C, 10-20 min
trawienie w kwasie solnym 1:1, ew. inhibitowanym, 5-10 min
odtłuszczenie elektrolityczne (anodowe), 2-5 min

Przygotowanie detali ze żalu

słabo alkaliczne gorące odtłuszczenie w 50 °C, 10-20 min
odtłuszczenie elektrolityczne (katodowe) zawierające krzemiany, 2-5 min
trawienie w kąpieli zawierającej fluorki, 1-2 min

Przygotowanie detali aluminiowych

słabo alkaliczne gorące odtłuszczenie w 50 °C, 10-20 min
silnie alkaliczne trawienie w 50 °C, 2-5 min
zanurzenie w kwasie azotowym 1:1
bezcyjankowe cynkanowanie, temp. pokojowa, 0,5-2 min

10. Podsumowanie

Zalety i wady alkalicznego, bezcyjankowego procesu miedziowania w porównaniu z procesem cyjankowym:

Zalety:

- nie zawiera cyjanków (bezpieczeństwo pracy, łatwiejsza obróbka ścieków)
- dobra wgłębność
- duża tolerancja parametrów pracy (temperatura, wsad, pH, rodzaj materiału miedziowanego)
- duża tolerancja na zawartość węglanów (nie zachodzi potrzeba wymrażania)
- możliwy proces miedziowania detali zalanych w bębnach

Wady:

- aby osiągnąć pożądaną grubość powłoki w stosunku do kąpeli cyjankowej potrzebne są dłuższe czasy i wyższe gęstości prądu
- samodzielne sporządzenie kąpeli przez klienta z soli jest nieekonomiczne