

Засецкий Иван Владимирович

студент, Институт Физико-Химических Технологий и Материаловедения,

Нижегородский государственный технический университет

телекоммуникаций им. Р. Е. Алексеева,

РФ, г. Нижний Новгород

Ивашкин Евгений Геннадьевич

доцент, канд. техн. наук, Институт Физико-Химических Технологий и

Материаловедения, Нижегородский государственный технический

университет

РФ, г. Нижний Новгород

ПИРОФОСФАТНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ МЕДНЕНИЯ

В статье рассматриваются пирофосфатные электролиты для гальванического меднения как экологичная альтернатива токсичным цианистым и агрессивным кислым электролитам. Подробно описаны состав, механизм работы, преимущества и недостатки пирофосфатных систем, включая химизм образования комплексного иона $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$, обеспечивающего высокое качество покрытий. Особое внимание уделено технологическим параметрам процесса (рН, температура, плотность тока, мольное соотношение компонентов) и функциям каждого компонента электролита. Проанализированы основные проблемы, такие как чувствительность к примесям и склонность к гидролизу (карбонизации), а также предложены пути их решения. Освещены современные направления исследований, включая повышение экологичности, разработку новых добавок и автоматизацию контроля. Сделан вывод о перспективности дальнейшего эволюционного совершенствования пирофосфатного меднения в контексте развития «зеленых» технологий и высокотехнологичных отраслей промышленности.

Ключевые слова: меднение, пирофосфатный электролит, бесцианистое меднение, комплексные соединения, экологичная гальванотехника, катодное осаждение.

Annotation

The article discusses pyrophosphate electrolytes for galvanic copper plating as an environmentally friendly alternative to toxic cyanide and aggressive acidic electrolytes. The composition, mechanism of operation, advantages and disadvantages of pyrophosphate systems are described in detail, including the chemistry of the formation of the complex ion $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$, providing high-quality coatings. Special attention is paid to the technological parameters of the process (pH, temperature, current density, molar ratio of components) and the functions of each component of the electrolyte. The main problems, such as sensitivity to impurities and propensity to hydrolysis (carbonization), are analyzed, and ways to solve them are proposed. Current research areas are highlighted, including improving environmental friendliness, developing new additives, and automating control. The conclusion is made about the prospects for further evolutionary improvement of pyrophosphate copper plating in the context of the development of "green" technologies and high-tech industries.

Keywords: copper plating, pyrophosphate electrolyte, cyanide-free copper plating, complex compounds, environmentally friendly electroplating, cathodic deposition.

Введение

Медь — металл розового цвета с атомной массой 63,5, плотностью 8,9 г/см³, температурой плавления 1083°C, удельным электросопротивлением 0,017 Ом·мм²/м. Медные гальванические покрытия пластичны, твердость находится в диапазоне 250-300 МПа, а превосходные выравнивающие и кроющие свойства меди делают ее идеальной для использования в качестве

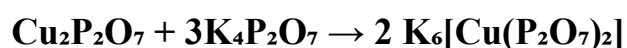
подложки перед нанесением других металлов. Она обеспечивает превосходную адгезию последующим слоям.

Именно из-за этих качеств электрохимическое меднение остается одним из наиболее применяемых гальванических процессов во многих областях промышленности, включая машиностроение и радиоэлектронику.

В этой статье будут рассмотрены пирофосфатные электролиты меднения, которые занимают место между кислыми и цианистыми электролитами, но выделяются экологичностью и высоким качеством получаемых покрытий.

Пирофосфатный электролит: качественный и количественный состав

Пирофосфатный электролит — это раствор, в котором в качестве комплексообразователя и проводника тока выступает пирофосфат натрия или калия ($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ или $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$). Источником ионов меди служит медный пирофосфат ($\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$). В водном растворе пирофосфат-ионы ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) образуют с ионами меди (Cu^{2+}) прочный комплексный анион:



Именно этот комплекс, $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$, является ключевым для процесса осаждения. Его структура может быть условно представлена схемой, где ион меди (Cu^{2+}) координационно связан с двумя пирофосфат-ионами (Рис1):

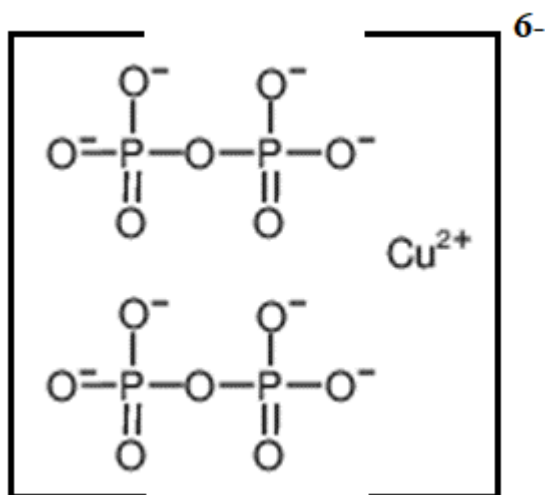


Рис. 1 Схема структуры комплексного аниона

Этот комплекс обеспечивает высокую стабильность электролита и позволяет получать качественные осадки при достаточно высоких плотностях тока, так как контролируемо высвобождает ионы меди у катода.

Исторический контекст: от цианидов к пирофосфатам

Эпоха цианистых электролитов

До середины XX века доминировали цианистые электролиты, которые обеспечивали высококачественные, мелкозернистые и хорошо сцепленные с основой осадки меди даже на стали и цинке. Однако их ключевой недостаток, высочайшая токсичность цианидов, представлял серьёзную угрозу для здоровья операторов и окружающей среды.

Поиск альтернативы

Ужесточение экологического законодательства и норм по охране труда в 1960-1970-х годах стимулировало активный поиск менее опасных заменителей. Среди бесцианистых электролитов (боратные, этилендиаминовые, пирофосфатные) именно пирофосфатный состав показал наибольшую перспективность.

Прорыв и внедрение

Пирофосфат меди ($\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$) был известен давно, но его применение в качестве основы для стабильного рабочего электролита стало возможным

благодаря комплексным исследованиям в области химии комплексных соединений. Было установлено, что ион пиродфосфата ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) образует с медью прочный комплекс $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$, который обеспечивает стабильную концентрацию ионов меди у катода, что и приводит к образованию качественного осадка. Это открытие позволило создать технологию, которая успешно конкурировала с цианистыми электролитами по качеству покрытий, оставаясь при этом значительно безопаснее.

Таким образом, пиродфосфатный электролит стал результатом эволюции гальванотехники в сторону экологической безопасности, возникнув как прямая замена высокотоксичным цианистым системам.

Состав и функции компонентов

Стандартный пиродфосфатный электролит меднения имеет сложный многокомпонентный состав, где каждый компонент выполняет строго определённую функцию.

Основные компоненты:

1. Пиродфосфат меди ($\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$): Является источником ионов меди (Cu^{2+}). В воде он диссоциирует, а ионы меди сразу связываются пиродфосфат-ионами в прочный комплекс.
2. Пиродфосфат калия или натрия ($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ или $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$): Выполняет несколько критически важных ролей:
 - Комплексообразователь: Основная функция. Связывает ионы меди в комплекс, снижая их активную концентрацию, что обеспечивает мелкокристаллическую структуру осадка.
 - Проводник тока: Пиродфосфат-ионы участвуют в переносе заряда, обеспечивая достаточную электропроводность раствора.
 - Стабилизатор pH: Поддерживает щелочную среду (оптимальный pH 8.2–8.8), необходимую для стабильности комплекса.

Примечание: По сравнению с электролитами на основе пиродфосфата натрия, электролиты, приготовленные на основе пиродфосфата калия, имеют

ряд преимуществ. Пирофосфат калия обладает значительно большей растворимостью, чем $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Это позволяет увеличить концентрацию $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ в электролите, поднять содержание меди, а следовательно, повысить рабочие плотности тока. Дополнительно, увеличение концентрации пирофосфата калия способствует лучшей стабильности комплекса и улучшению выравнивающей способности.

3. Нитрат калия (KNO_3) или аммония (NH_4NO_3): Деполяризатор. Повышает катодный предел тока, позволяя вести процесс при более высоких плотностях тока без риска «подгорания» осадков. Это увеличивает производительность процесса.
4. Аммиак (NH_4OH): Используется для корректировки pH в щелочную сторону. Также способствует растворению анодов и улучшает блеск покрытия, выступая в роли легкого блескообразователя.

Добавки и модификаторы:

1. Блескообразователи: Органические соединения (например, производные цистеина, меркаптодиазола) или селениты/молибдаты. Они адсорбируются на растущих кристаллах меди, подавляя их рост и способствуя образованию мелкозернистого, ровного, блестящего осадка.
2. Смачивающие агенты (ПАВ): Неионогенные поверхностно-активные вещества снижают поверхностное натяжение электролита, предотвращая задержку пузырьков водорода на катоде, что позволяет избежать появления пор и раковин в покрытии.

Условия работы:

Температура обычно поддерживается в пределах 50–60 °С, что необходимо для высокой электропроводности и растворимости компонентов. Обязательным является постоянное перемешивание (воздушное или механическое) и фильтрация раствора. Важное требование — поддержание правильного мольного соотношения $\text{P}_2\text{O}_7/\text{Cu}$ (обычно в диапазоне 7:1 до 8:1), так как это гарантирует стабильность комплексного иона.

Типичный состав и режимы работы:

- Пирофосфат меди ($\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$): 80–100 г/л (обеспечивает содержание меди 22–28 г/л)
- Пирофосфат калия ($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$): 300–400 г/л
- Аммиак (водный раствор NH_4OH): 1–3 мл/л (для корректировки pH и улучшения качества осадка)
- Нитрат калия (KNO_3): 10–15 г/л (для повышения допустимой плотности тока)
- pH: 8.2–8.8 (жестко контролируется)
- Температура: ** 50–60 °C
- Плотность тока: 1.0–3.0 А/дм² (при катодной плотности 1–3 А/дм², анодная должна быть немного ниже — 0.5–1.5 А/дм²)
- Перемешивание: Умеренное, воздушное или механическое.
-

Преимущества пирофосфатных электролитов

1. Экологическая безопасность. Это главное преимущество. В отличие от высокотоксичных цианистых электролитов, пирофосфаты малотоксичны и нелетучи. По сравнению с кислыми электролитами, содержащими серную кислоту, их утилизация представляет меньшую сложность.

2. Высокая рассеивающая способность. Способность электролита давать равномерное по толщине покрытие на изделиях сложной формы у пирофосфатных растворов очень высока. Это позволяет качественно покрывать рельефные детали, углубления и внутренние поверхности.

3. Отличная микроструктура покрытий. Медные осадки, полученные из пирофосфатных электролитов, отличаются мелкозернистой структурой, низкой пористостью и высокими адгезионными свойствами. Они часто имеют розовый, полублестящий вид.

Сравнительная схема микроструктуры:

Пирофосфатный электролит: Мелкие, плотно упакованные кристаллы → ровная, гладкая поверхность (Рис.2).

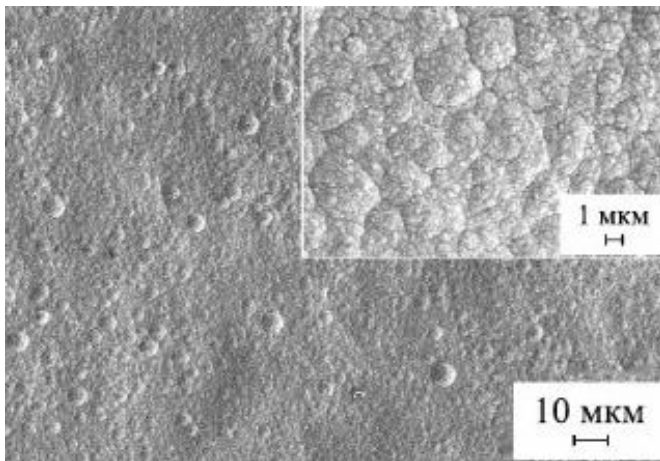


Рис. 2 Структура осадков из пирофосфатного электролита меднения.

Простой кислый электролит: Крупные, рыхлые кристаллы → шероховатая, матовая поверхность(Рис3).

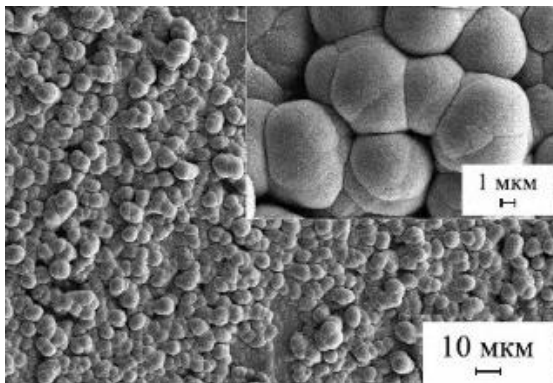


Рис. 3 Структура осадков из кислого электролита меднения.

4. Безопасность для оператора. Работа с растворами не требует таких же строгих мер предосторожности, как при работе с цианидами или едкими кислотами.

5. Хорошая анодная растворимость. Медные аноды хорошо растворяются в пирофосфатном электролите, что обеспечивает стабильность концентрации меди в растворе.

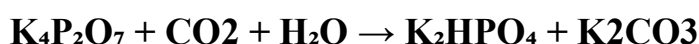
Недостатки

1. Чувствительность к примесям. Электролит чувствителен к загрязнениям органического происхождения, цинку, свинцу и особенно к хрому (VI). Требуется регулярной очистки и контроля.

2. Сложность контроля. Необходимость жестко поддерживать pH, температуру и соотношение P_2O_7/Cu делает процесс более технологически сложным по сравнению с простым кислым электролитом.

3. Скорость осаждения. Скорость наращивания металла, как правило, ниже, чем в высокопроизводительных кислых электролитах.

4. Карбонизация (гидролиз). При длительном нагреве и отклонении pH от оптимального пиррофосфат-ион ($P_2O_7^{4-}$) подвергается гидролизу с образованием ортофосфата (PO_4^{3-}):



Этот процесс ускоряется в кислой среде, но может протекать и в щелочной при повышенной температуре. Ортофосфат не обладает комплексообразующей способностью по отношению к меди, его накопление приводит к:

- Ухудшению качества покрытий (хрупкость, шероховатость).
- Снижению электропроводности и рассеивающей способности электролита.
- Необратимой потере реагента.

Методы замедления гидролиза:

- Жесткий контроль температуры в рабочем диапазоне (50-60°C).
- Поддержание pH в узком щелочном интервале (8.2-8.8).
- Избегание локальных перегревов.
- Регулярная очистка электролита от накопившихся ортофосфатов.

Направления дальнейших исследований

Несмотря на то, что пиррофосфатные электролиты уже считаются «классикой» бесцианидного меднения, их развитие продолжается. Основные векторы совершенствования связаны с растущими экологическими требованиями и необходимостью повышения экономической эффективности.

1. Повышение экологичности: Хотя пирофосфаты малотоксичны, их сброс в водоёмы может приводить к эвтрофикации (зарастанию водорослями).

Перспективные исследования направлены на:

- Создание эффективных систем замкнутого цикла для регенерации и повторного использования электролита.
- Разработку новых схем биохимической очистки сточных вод, содержащих фосфаты.
- Оптимизацию составов для снижения концентраций фосфатов без потери технологических свойств.

2. Совершенствование добавок: Ключевое направление — создание новых поколений органических добавок-модификаторов:

- Высокоэффективные блескообразователи: позволяющие получать ярко-блестящие покрытия в более широком диапазоне плотностей тока.
- Стабильные и «долгоживущие» добавки: которые медленнее разлагаются в электролите при высоких температурах и не накапливаются в виде вредных продуктов распада, упрощая обслуживание ванны.

3. Автоматизация и контроль: Внедрение систем автоматического контроля и поддержания параметров (рН, температура, состав) в реальном времени. Это позволяет максимально стабилизировать процесс, снизить брак и уменьшить влияние человеческого фактора.

4. Расширение области применения: Исследуется использование пирофосфатных электролитов в новых, быстрорастущих отраслях, таких как:

- Производство печатных плат (ПП): Для создания проводящих слоёв.
- Нанесение функциональных покрытий в электронике.
- Аддитивные технологии (3D-печать): Для послойного наращивания металлических деталей.

Заключение

Пирофосфатный электролит меднения, рождённый как безопасная альтернатива цианистым ваннам, доказал свою эффективность и надёжность за десятилетия использования. Обладая хорошими технологическими свойствами и позволяя получать высококачественные покрытия, он остаётся востребованным в современной гальванотехнике. Дальнейшее его развитие будет связано не с революционной заменой, а с эволюционным совершенствованием в сторону «зелёных» технологий, умной автоматизации и адаптации к запросам новых высокотехнологичных отраслей промышленности.

Источники

1. Гамбург Ю.Д., Лозбен Л.В., Скарятин Г.В. Общая и неорганическая химия в вопросах и ответах: Учебное пособие для вузов. — М.: Металлургия, 1988. — 304 с.
2. Лайнер В.И. Современная гальванотехника. — М.: Металлургия, 1967. — 528 с.
3. Ямпольский А.М., Ильин В.А. Краткий справочник гальванотехника. — 2-е изд., перераб. и доп. — Л.: Машиностроение, 1981. — 269 с.
4. Дуда А., Вайнило К. Пирофосфатные электролиты для меднения // Гальванотехника и обработка поверхности. — 1999. — Т. 7, № 3. — С. 25–31.
5. Lowenheim, F. A. (ed.). Modern Electroplating. — 3rd ed. — N.Y.: John Wiley & Sons, 1974. — 801 p.
6. Патент 2458062 РФ, МПК C25D3/38. Способ получения медного покрытия из пирофосфатного электролита / П.Н. Беляков, А.В. Сидоров; заявитель и патентообладатель ОАО "НИИ "Прогресс". — № 2011134350/02; заявл. 15.08.2011; опубл. 10.08.2012, Бюл. № 22. — 5 с.
7. Мальцев Г.Г., Орлова Е.А. Исследование влияния режимных параметров на структуру медных покрытий, полученных из пирофосфатного электролита // Вестник Машиностроения. — 2015. — № 8. — С. 68–72.
8. Буркат Г.К., Витязь В.А., Козько А.П. Современная гальванотехника: справочное пособие. — Минск: Техноперспектива, 2013. — 512 с.
9. Мелёшина М.А., Белкина Н.В., Воробьев А.В. Исследование процесса меднения из пирофосфатного электролита. — Гальванотехника и обработка поверхности, 2018. — Т. 26, № 4. — С. 34–40.