



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 239 008** ⁽¹³⁾ **C2**

(51) МПК⁷ **C 25 D 3/38**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 2002120258/02, 25.07.2002

(24) Дата начала действия патента: 25.07.2002

(43) Дата публикации заявки: 27.02.2004

(45) Дата публикации: 27.10.2004

(56) Ссылки: SU 986969 A1, 07.01.1983. SU 1101478 A, 07.07.1984. SU 181471 A, 25.06.1966. GB 1382841 A, 05.02.1975.

(98) Адрес для переписки:
236041, г.Калининград обл., ул. Невского,
14, Калининградский госуниверситет,
Управление НИР, патентоведу

(72) Изобретатель: Милушкин А.С. (RU)

(73) Патентообладатель:
Калининградский государственный университет
(RU)

(54) ВОДНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ БЛЕСТЯЩЕГО МЕДНЕНИЯ

(57)
Изобретение относится к гальваностегии и может быть использовано в машиностроении и приборостроении. Электролит содержит медь сернокислую 150-170 г, кислоту серную 130-150 г, хлорид натрия 0,03-0,06 г, дигидрохлорид-S-S-(бензилокси)-пропан-дииз

отиомочевину $3 \cdot 10^{-3}$ - $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, воду до 1 л. Технический результат: получение качественных гальванических осадков, хорошо сцепленных с основой и с минимальным наводороживанием стальной основы. Электролит обладает высокой рассеивающей способностью. 3 табл.

RU 2 239 008 C 2

RU 2 239 008 C 2



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 239 008** ⁽¹³⁾ **C2**

(51) Int. Cl.⁷ **C 25 D 3/38**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2002120258/02, 25.07.2002

(24) Effective date for property rights: 25.07.2002

(43) Application published: 27.02.2004

(45) Date of publication: 27.10.2004

(98) Mail address:
236041, g.Kaliningrad obl., ul. Nevskogo,
14, Kaliningradskij gosuniversitet,
Upravlenie NIR, patentovedu

(72) Inventor: Milushkin A.S. (RU)

(73) Proprietor:
Kaliningradskij gosudarstvennyj universitet (RU)

(54) **AQUEOUS BRIGHT COPPER PLATING ELECTROLYTE**

(57) Abstract:

FIELD: galvanostegy.

SUBSTANCE: electrolyte showing high diffusing capacity contains 150-170 g copper sulfate, 130-150 g sulfuric acid, 0.03-0.06 g S,S-(benzyloxy)propane-diisothiourea dihydrochloride, and water to 1 L and can be

employed in mechanical and instrumentation engineering.

EFFECT: enabled formation of quality galvanic deposits well attached to support and characterized by minimum hydrogenation of steel.

3 tbl, 2 ex

RU 2 239 008 C 2

RU 2 239 008 C 2

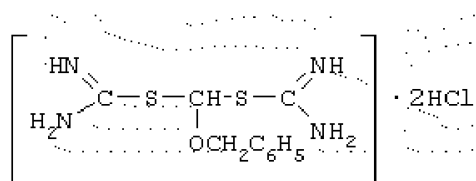
Изобретение относится к гальваностегии, в частности к нанесению медных покрытий на сталь, и может быть применено в машиностроении и приборостроении для получения зеркальных медных покрытий с минимальным наводороживанием стальной основы.

Известны электролиты блестящего меднения [1-5], содержащие сернокислую медь, серную кислоту, натрий хлористый и различные органические добавки. Однако данные электролиты не обеспечивают полностью возможности получения высококачественных гальванических покрытий, хорошо сцепленных с основой, с минимальным наводороживанием стали.

Задачей изобретения является получение беспористых медных покрытий с зеркальной поверхностью и высокой рассеивающей способностью электролита.

Технический результат заключается в получении качественных гальванических осадков, хорошо сцепленных с основой, и с минимальным наводороживанием.

Указанный результат достигается тем, что электролит, включающий сернокислую медь, серную кислоту, хлорид натрия, содержит в качестве ингибитора наводороживания и блескообразователя добавку - дигидрохлорид-S-S-(бензилокси)-пропан-диизотиомочевину (М.М. 371) - имеющую структурную формулу:



при следующем соотношении компонентов, г:

- Медь сернокислая 150-170
- Кислота серная 130-150
- Хлорид натрия 0,03-0,06
- Дигидрохлорид-S-S-(бензилокси)-пропандиизотиомочевина $3 \cdot 10^{-3}$ - $5 \cdot 10^{-3}$
- Вода, л До 1

Синтез данного соединения осуществляется путем длительного кипячения в пропиловом спирте тиомочевины с 2-бензилокси-1,3-дихлорпропаном, синтезированным нагреванием эпихлоргидрина и бензилхлорида в присутствии дихлорида меди, и представляет собой кристаллическое вещество белого цвета, хорошо растворимое в воде.

Для получения заявляемого электролита блестящего меднения были приготовлены три состава компонентов (см. табл. 1).

Таблица 1

Наименование компонентов	максимум	Минимум	Предпочтительно, III
	I	II	
Медь сернокислая, г	170	150	160
Кислота серная, г	150	130	140
Хлорид натрия, г	0,06	0,03	0,045
дигидрохлорид-S-S-(бензилокси)-пропандиизотиомочевина	$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Вода, л	1	1	1

Электролит готовят следующим образом: растворяют компоненты в дистиллированной воде при температуре 18-25°C отдельных объемах и вводят серную кислоту и хлористый натрий в раствор сернокислой меди при перемешивании. Для удаления

примесей электролит прорабатывают в течение 4-6 ч при плотности тока 1-4 А/дм², отфильтровывают и добавляют органическую добавку. Все реактивы марки "ч.д.а."

Электроосаждение меди проводили на пластинках 20×50×2 мм из стали 20 с толщиной осаждения меди 20 мкм.

Образцы перед нанесением покрытия полировались тонкой микронной шкуркой, обезжиривались венской известью и промывались дистиллированной водой.

Внешний вид покрытий описывался с помощью микроскопа.

Потенциал катода измеряли на потенциометре Р-375 относительно хлорсеребряного электрода с пересчетом на стандартную водородную шкалу.

Блеск медных покрытий измеряли на блескометре ФБ-2 (с фотозлементом) по отношению к увиолевому стеклу, блеск которого составляет 65 отн. ед. Область значений 10-50 соответствует полублестящей, 50-90 - блестящей и 90-100 - зеркальной поверхности.

Выход по току определяли с помощью медного кулонометра.

Наводороживание стали определяли по изменению пластичности пружинной проволоки из углеродистой стали У8А диаметром 1 мм, длиной 100 мм, измеряемой числом оборотов до разрушения при скручивании на машине К-5 (растягивающая нагрузка 1,5 кг). Пластичность стальных образцов (N) определяли по формуле $N=(a/a_0) \cdot 100\%$, где a и a₀ - число оборотов проволоочных образцов до разрушения соответственно покрытого и непокрытого слоем меди.

Пористость медных покрытий определяли по ГОСТу 9.302-79.

Твердость медных осадков определяли методом статического вдавливания алмазной пирамиды на приборе ПМТ-3 под нагрузкой 20 г.

Адгезию определяли методом нанесения царапин и методом изгиба проволоочных образцов на 180°. Адгезия считалась хорошей, если отслаивания не происходило.

Рассеивающую способность электролита определяли методом Херинга-Блюма.

Результаты экспериментального анализа приведены в таблицах 2 и 3.

Пример 1. Электроосаждение меди проводили из состава II (таблица 1) с добавкой

дигидрохлорид-8-5-(бензилокси)-пропандиизотиомочевины концентрацией $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л при D_к=2 А/дм² (табл.2 и 3). Потенциал катода составляет 0,29 В, что способствует получению качественных гальванических осадков с мелкокристаллической структурой, гладких, равномерных, хорошо сцепленных с основой, с зеркальной поверхностью (94 отн.ед). Пластичность стальных образцов невысока и составляет 96-92%. Выход по току равен 95%, твердость медных покрытий составляет 182 кгс/мм², рассеивающая способность электролита - 73%.

Пример 2. Электроосаждение меди проводили из состава I (таблица 1) с добавкой

дигидрохлорид-8-8-(бензилокси)-пропандиизотиомочевины концентрацией $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л при D_к=1-4 А/дм² (табл.2 и 3). Потенциал

катода сильно понижен и лежит в пределах от 0,18 до 0,29 В. Катодные осадки при этих условиях образуются мелкокристаллические, ровные, равномерные, гладкие, хорошо сцепленные с основой, имеют зеркальную поверхность (0,95-100 отн.ед.). Осадки практически беспористые (при $\delta=7-10$ мкм количество пор 1-0). Диффузия водорода через сплошные покрытия затруднена, поэтому наводороживание минимально (N=10-90%). Выход по току равен 99-96%. Твердость осадков меди составляет 192-187 кгс/мм². Электродлит обладает высокой рассеивающей способностью (71-80%), что позволяет получать равномерные по всей поверхности образцы.

Таким образом, приведенные примеры наглядно показывают, что органическая добавка - дигидрохлорид-S-S-(бензилокси)-пропандиизо тиомочевина - введенная в сернокислый электролит меднения, проявляет ингибирующий и блескообразующий эффект и способствует получению качественных гальванических осадков, хорошо сцепленных с основой, с зеркальной поверхностью и минимальным наводороживанием стальной основы.

Высокий ингибирующий и блескообразующий эффект органической добавки - дигидрохлорид-S-S-(бензилокси)-пропандиизо тиомочевины - зависит от наличия в ее составе адсорбционных центров - атомов азота, кислорода и серы, посредством которых осуществляется хемосорбционная связь добавки с поверхностью металла катода.

Свойства осадков меди, полученных на заварочном электролите

Таблица 2

№	Содержание добавки, мг/л	δ, мкм	Плотность, г/см ³ при осадковании			Рассеивание, %	Выход по току, %	Число пор на 1 см ² (Точность отсчета - 10)															
			3,5	17	21			а	б	в	г	д	е	ж	з	и	к						
1	Медь сернокислая, г/л 100	1	96	53	45	0,42	92																
2	Кислота серная, г/л 100	2	96	53	47	0,28	96	12															
3	Дигидрохлорид-S-S-(бензилокси)-пропандиизо тиомочевина, ммоль/л 3*10 ⁻³	3	97	53	47	0,22	97																
4	Вода, л до 1	4	95	41	30	0,22	95																
5	Медь сернокислая, г/л 100	1	96	49	36	0,29	99																
	Кислота серная, г/л 100	2	96	49	36	0,28	96	4	4	1	1	0											
	Дигидрохлорид-S-S-(бензилокси)-пропандиизо тиомочевина, ммоль/л 3*10 ⁻³	3	96	49	32	0,28	97																
	Вода, л до 1	4	95	31	24	0,8	96																

Свойства осадков меди, полученных на заварочном электролите

Таблица 3

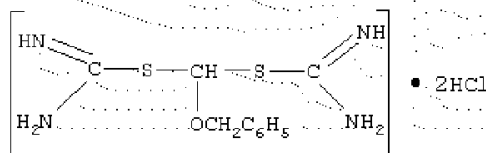
№	Содержание добавки, мг/л	δ, мкм	Блеск, отблеск	Рассеивание, %	Диффузия, л/см ²	Минимум пор, пористость, сцепление с основой																	
							а	б	в	г	д	е	ж	з	и	к							
1	Медь сернокислая, г/л 100	1	—	—	79	187																	
2	Кислота серная, г/л 100	2	98	—	73	182	Минимум пористости, сцепление с основой																
3	Дигидрохлорид-S-S-(бензилокси)-пропандиизо тиомочевина, ммоль/л 3*10 ⁻³	3	97	—	75	176	Минимум пористости, сцепление с основой																
4	Вода, л до 1	4	98	—	78	178	Минимум пористости, сцепление с основой																
5	Медь сернокислая, г/л 100	1	98	—	71	197	Минимум пористости, сцепление с основой																
6	Кислота серная, г/л 100	2	98	—	76	196	Минимум пористости, сцепление с основой																
7	Дигидрохлорид-S-S-(бензилокси)-пропандиизо тиомочевина, ммоль/л 3*10 ⁻³	3	97	—	78	188	Минимум пористости, сцепление с основой																
8	Вода, л до 1	4	97	—	80	207	Минимум пористости, сцепление с основой																

Источники информации

1. А.С. 937537, СССР, 1982, БИ № 23.
2. А.С. 1010161, СССР, 1983, БИ № 13.
3. А.С. 1101478, СССР, 1984, БИ № 25.
4. А.С. 986969, СССР, 1983, БИ № 1.
5. А.С. 1274350, СССР, 1983.

Формула изобретения:

Водный электролит блестящего меднения, содержащий медь сернокислую, серную кислоту, хлорид натрия, отличающийся тем, что в качестве ингибитора наводороживания и блескообразователя содержит добавку - дигидрохлорид-S-S-(бензилокси)-пропан-диизотиомочевину (М.М. 371) - имеющую структурную формулу:



при следующем соотношении компонентов:

- Медь сернокислая, г 150-170
- Кислота серная, г 130-150
- Хлорид натрия, г 0,03-0,06
- Дигидрохлорид-S-S-(бензилокси)-пропан-диизотиомочевина, ммоль/л $3 \cdot 10^{-3}$ - $5 \cdot 10^{-3}$
- Вода, л до 1