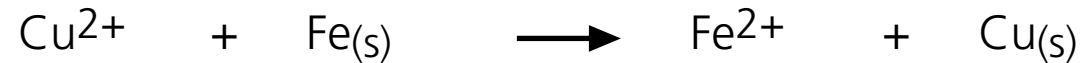


# **Cyanidfreie alkalische Verkupferung**

**Sigrid Volk, SurTec GmbH, D-64673 Zwingenberg**

- 1. Einleitung: Kupferverfahren allgemein**
- 2. Cyanidfreie alkalische Kupferverfahren**
- 3. SurTec 864 - ein Verfahren auf Phosphonsäurebasis**
- 4. Abscheidungsbedingungen**
- 5. Analytik und Badinstandhaltung**
- 6. Störfaktoren/Fremdmetalle**
- 7. Schichteigenschaften**
- 8. Abwasserbehandlung**
- 9. Vorbehandlung der Teile**
- 10. Zusammenfassung**

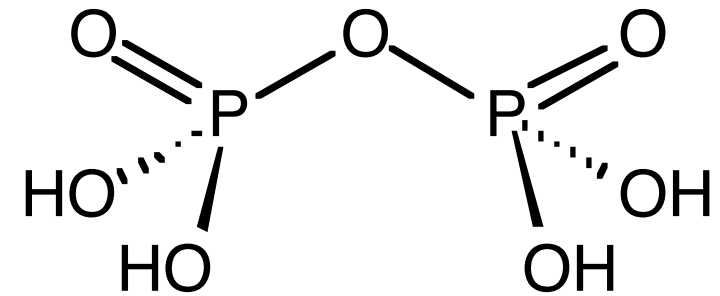
## Wozu braucht man cyanidische bzw. cyanidfreie Kupferverfahren?



- aus sauren Elektrolyten scheidet sich Kupfer bereits stromlos (amorph) ab
- im cyanidischen und cyanidfreien Elektrolyten liegt Kupfer besser komplexiert vor, es findet nur gezielte Abscheidung unter Strom statt
- übliche Schichtabfolge:
  - alkalisch Kupfer
  - sauer Kupfer
  - (Halbglanznickel)
  - Glanznickel
  - Chrom (Messing)

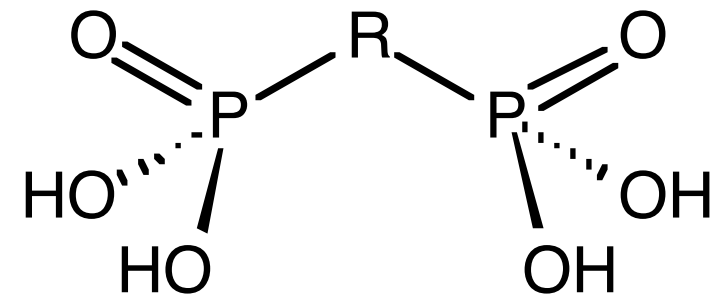
### Pyrophosphatelektrolyt (alt)

- Pyrophosphate sind Salze der Diphosphorsäure
- Kupfer wird vom Pyrophosphat komplexiert und bleibt daher bei pH 8-8,5 in Lösung
- Die Sauerstoffbrücke zwischen beiden Phosphoratomen kann durch Hydrolyse gespalten werden
- Es entsteht auf Dauer normales Phosphat ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), das die Abscheidung stört



### Diphosphonatelektrolyt

- Kupfer wird auch vom Diphosphonat komplexiert
- Die Brücke zwischen beiden Phosphoratomen wird durch eine organische Gruppe gebildet und kann nicht gespalten werden
- Der Diphosphonatelektrolyt verändert sich nicht



#### Badbestandteile und Ansatzwerte:

Elektrolytkonzentrat (mit 30 g/l Cu)	30 Vol %	25-60 Vol %
Komplexbildner	10 Vol %	8-20 Vol %
pH-Korrekturlösung (sauer)	bei Bedarf	
45%ige Kalilauge	bei Bedarf	
Glanzzusatz	8 ml/l	0-10 ml/l

Ein Ansatz aus Salzen vorort ist nicht möglich (sehr starke Hitzeentwicklung) und muß in geschlossenen Systemen durchgeführt werden.

### Beschichtung von Stahlteilen:

Temperatur:	55 °C	45-70 °C
pH-Wert:	9,5	9,0-9,7
Stromdichte:	1 A/dm <sup>2</sup>	0,1-2 A/dm <sup>2</sup>
Abscheidungsrate:	0,2 µm/min (bei 1 A/dm <sup>2</sup> )	
	$\text{Cu}^{1+} + 1 e^-$	$\text{Cu}_{(s)}$
	$\text{Cu}^{2+} + 2 e^-$	$\text{Cu}_{(s)}$
Bewegung:	Lufteinblasung	
Anoden:	OFHC-Anoden (= oxygen free high conductivity)	
Filtration:	kontinuierlich (1-5 Badumwälzungen/h)	

### Besonderheiten zur Beschichtung von Aluminium- und Zinkdruckgußteilen:

pH-Wert:	8,0-8,5
Kontaktierung:	Ware unter Strom einfahren

### 1.) Kupferanalyse

Reagenzien: Ammoniumperoxodisulfat, konz. Ammoniaklösung, PAN- Indikator (1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol): 1 g/l in Ethanol

Durchführung: 5 ml Badlösung in einen 250 ml Erlenmeyerkolben pipettieren, 25 ml entionisiertes Wasser und 2-3 g Ammoniumperoxodisulfat zugeben. 10-15 min rühren lassen. Ca. 5 ml Ammoniak zugeben; die Lösung wird nun tiefblau. Weitere 50 ml VE-Wasser und 4-6 Tropfen PAN-Indikator zugeben (nicht mehr; der Endpunkt wird sonst schlecht erkennbar!). Mit 0,1 M EDTA-Lösung bis zum grün-grauen Umschlagspunkt titrieren.

Berechnung: Verbrauch in ml  $\cdot$  1,27 = g/l Cu

(Korrektur: Erhöhung um 1 g/l Cu = Zugabe von 33 ml/l Elektrolytkonzentrat)

Der Kupfergehalt sollte durch Einstellen des richtigen Anoden-Kathodenverhältnisses (1,5:1) konstant gehalten werden

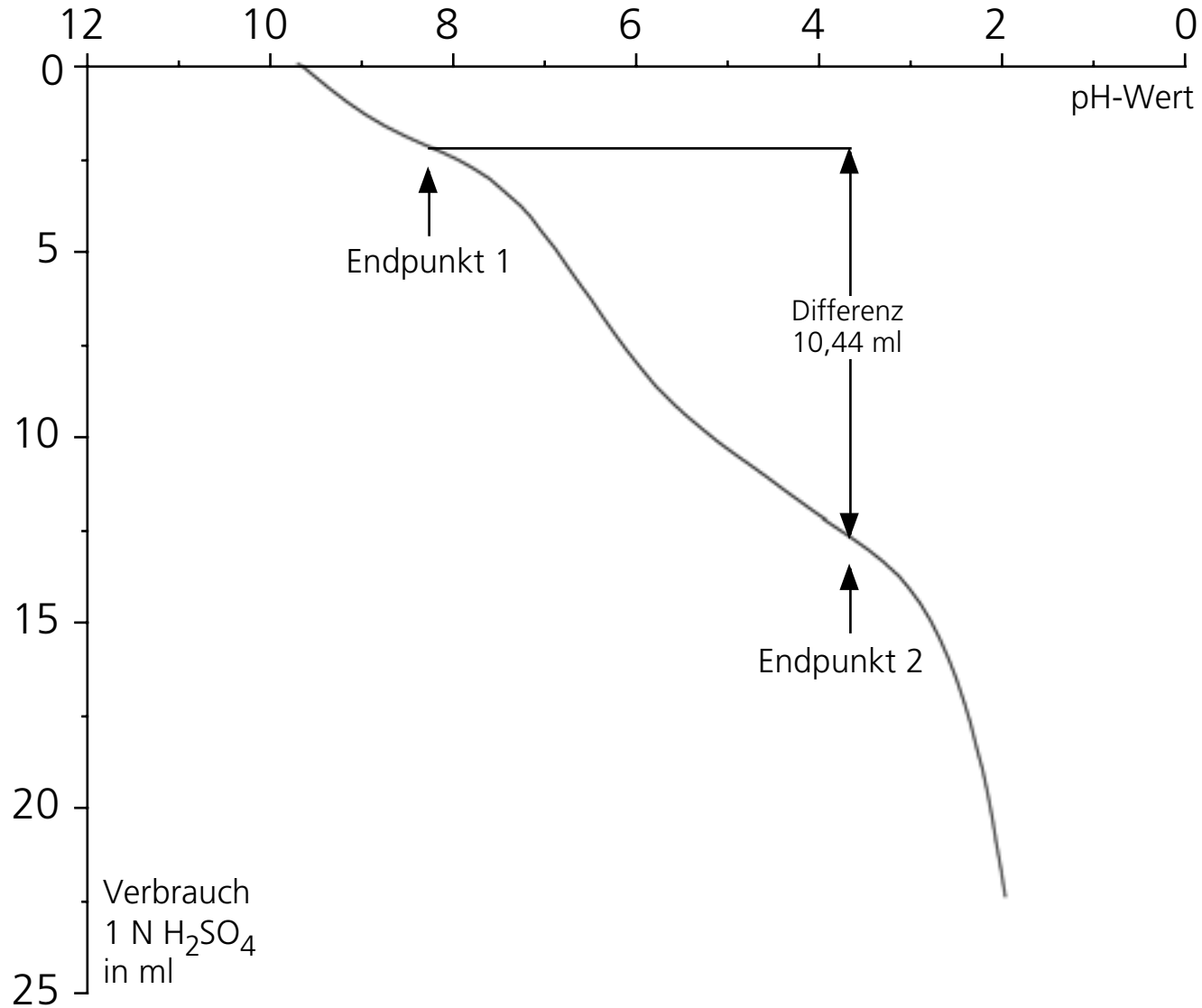
### 2.) Komplexbildner

- Probleme:**
- es ist sehr viel Komplexbildner im Bad vorhanden
  - die Titration hat schwer erkennbare Stufen und muß mit Titrierautomat durchgeführt werden

Reagenzien: 1 N Schwefelsäure, pH-Elektrode, Titrierautomat

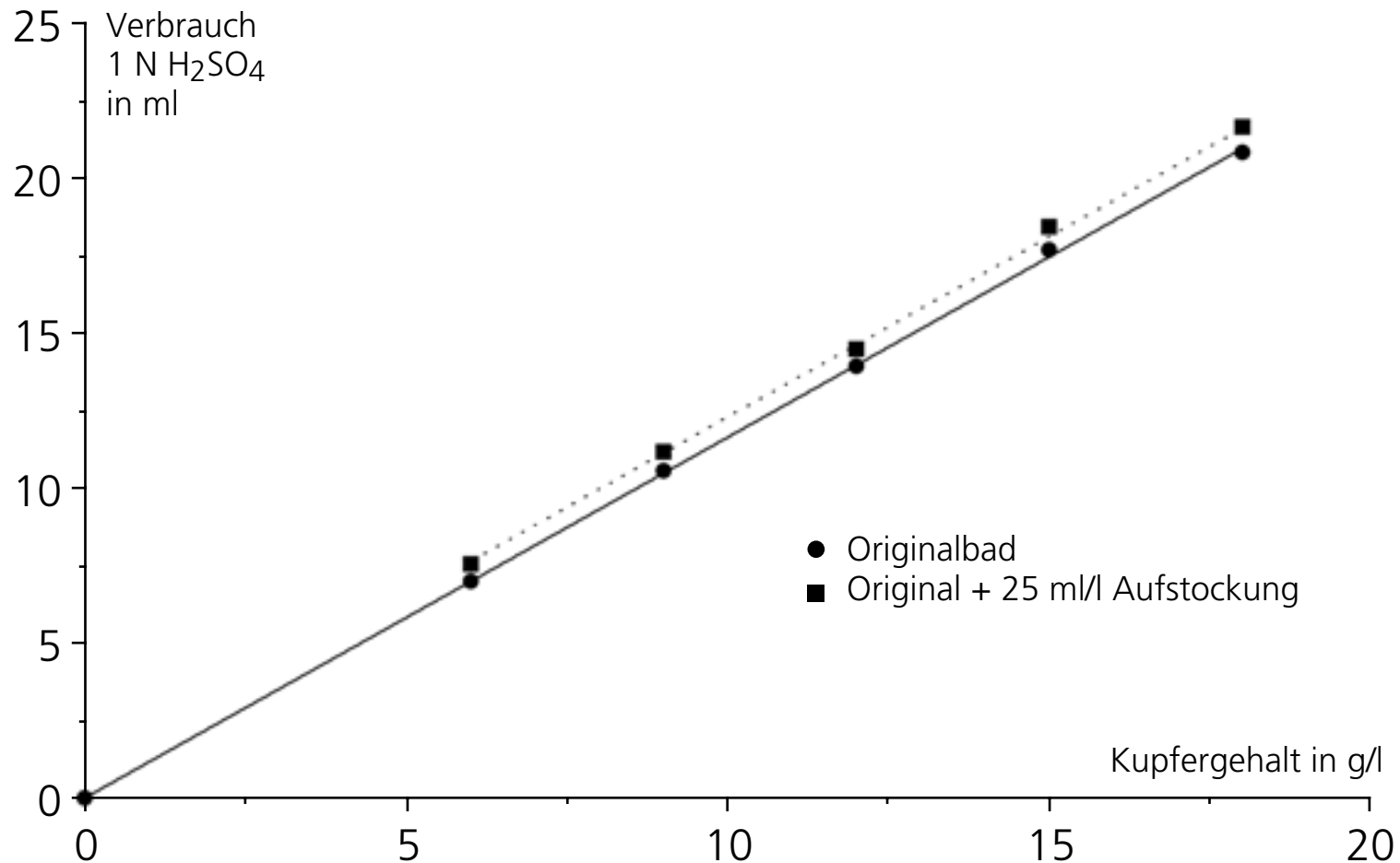
Durchführung: 10 ml der Badlösung werden in ein 250 ml Becherglas pippettiert und mit VE-Wasser auf 150 ml aufgefüllt. Die so verdünnte Lösung wird auf ca. 50 °C gebracht und unter Rühren mit 1 N Schwefelsäure von pH 10 bis pH 2 unter Verwendung der pH-Elektrode titriert. Man erhält eine Titrationskurve mit zwei Stufen: eine bei pH 8,5 und die zweite bei pH 3,5. Die Differenz verbrauchter Säure zwischen diesen Stufen wird berechnet und dient als relativer Wert für die Komplexbildnermenge.

Titrationsskurve der Komplexbildnerbestimmung:





## Vergleichsgerade zur Bestimmung des notwendigen Komplexbildnergehaltes in Abhängigkeit des Kupfergehaltes im Bad



### 3.) Glanzzusatz

Der Glanzzusatz kann nicht analytisch bestimmt werden, sondern muß anhand von Hullzellentests eingestellt werden.

#### Parameter für den Hullzelltest:

Benötigtes Badvolumen:	250 ml
Temperatur:	wie im Anwendungsbad (ca. 50 °C)
Bewegung:	keine
Strom:	1 A
Beschichtungszeit:	10 min
Blechart:	Stahlblech

Das Testblech sollte über den ganzen Stromdichtebereich glänzen (mit einer geringen Anbrennung links) und die Blechrückseite sollte zugestreut sein.

### 4.) Kupfer-(I)-Gehalt

Bei hohem Warendurchsatz durch das Bad reichert sich im Laufe der Zeit einwertiges Kupfer an (durch unvollständiges Nachlösen aus den den Anoden).

Analytisch ist das Kupfer-(I) nicht separat erfaßbar, man kann es nur anhand der Auswirkungen auf Bad und Abscheidung erkennen.

**Auswirkungen:**

- dunklere Farbe der Kupferabscheidung
- bei hohem Cu-(I)-Gehalt kommt es evtl. zu Haftungsschwierigkeiten
- Verfärbung des Elektrolyten nach grün-blau

**Abhilfe:**

- Zugabe von Wasserstoffperoxid ( $H_2O_2$ ), das vor Zugabe 1:10 mit Wasser vorverdünnt werden muß

- Cyanid:** Verursacht dunkle und im niedrigen Stromdichtebereich schlecht haftende Schichten.  
Abhilfe: Zugabe von 5-10 ml/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1:10 vorverdünnt)
- Blei:** Verursacht ab 50 mg/l ebenfalls dunkle und im niedrigen Stromdichtebereich schlecht haftende Schichten.  
Abhilfe: Ausarbeiten bei hohen Stromdichten auf Blechen mit Kathodensack
- Eisen:** Verursacht ab 2 g/l mangelnde Haftfestigkeit der Schicht im hohen Stromdichtebereich.  
Abhilfe: Zugabe von Komplexbildner maskiert anfangs das überschüssige Eisen. Auf Dauer muß das Eisen bei hohen Stromdichten ausgearbeitet werden.
- Fremdorganik:** Eingeschleppte Fremdorganik verursacht matte Abscheidungen, die durch Glanzzusatz nicht zu beheben sind.  
Abhilfe: Badreinigung mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (vorverdünnt) und Aktivkohle.

Die Eigenschaften der abgeschiedenen Kupferschicht sind vergleichbar mit denen aus cyanidischen Elektrolyten.

Im einzelnen:

- sehr gute Streuung
- gute Lötbarkeit
- duktile Schicht
- Schichthärten nach Vickers im Vergleich:

**sauer Kupfer**

2100 N/mm<sup>2</sup>

**cyanidisch Kupfer**

1500 N/mm<sup>2</sup>

**cyanidfrei alk. Kupfer**

500 N/mm<sup>2</sup>

Im Elektrolyten sind **keine** harten Komplexbildner wie EDTA enthalten, so daß die Abwasserbehandlung mit üblichen Methoden ausreichend ist:

- Ansäuern mit Salzsäure/Schwefelsäure
- Kalkmilchzugabe bis pH = 10
- Abdekantieren/Abfiltrieren
- (● evtl. nachgeschaltete Sulfidfällung)
- Restkupfergehalt ist kleiner 0,5 mg/l

Da die Reinigungswirkung des Cyanid fehlt, müssen die Teile etwas sorgfältiger vorbehandelt werden.

### **Vorbehandlung für Stahl:**

- alkalische Abkochentfettung bei 60 °C für 10-20 min, **SurTec 188/089**
- Salzsäurebeize, evtl. inhibiert für 5-10 min, **SurTec 424** oder **426**
- Elektrolytische (anodische) Entfettung für 2-5 min, **SurTec 188** + KOH

### **Vorbehandlung für Zinkdruckguß:**

- schwach alkalische Abkochentfettung bei 50 °C für 10-20 min, **SurTec 151**
- Silikathaltige kathodische elektrolytische Reinigung für 2-5 min, **SurTec 177**
- fluoridhaltige Dekapierung für 1-2 min, **SurTec 481**

### **Vorbehandlung für Aluminium:**

- schwach alkalische Abkochentfettung bei 60 °C für 5-10 min, **SurTec 131**
- hochalkalische Beize bei 50 °C für 2-5 min, **SurTec 181**
- Dekapieren in halbkonzentrierter Salpetersäure
- cyanidfreie Zinkatbeize (Raumtemperatur) 0,5-2 min, **SurTec 652**

Vor- und Nachteile des cyanidfreien alkalischen Kupferverfahrens im Vergleich zur cyanidischen Verkupferung:

- Vorteile:**
- cyanidfreies Verfahren (➔ Arbeitsschutz/Abwasserbehandlung)
  - gute Streuung
  - breiter Arbeitsbereich (Temperatur, Ansatzkonzentration, pH-Wert, Teilespektrum)
  - tolerant gegenüber Carbonat (kein Ausfrieren nötig)
- Nachteile:**
- mehr Strom/Zeit nötig zur Abscheidung der gleichen Schichtdicke im Vergleich zum cyanidischen Verfahren
  - nicht aus Salzen ansetzbar (hohe Neuansatzkosten)
  - Zinkdruckguß als Trommelware bisher nicht möglich