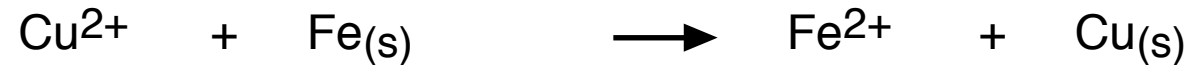


Cyanidfreie alkalische Verkupferung

Sigrid Volk, SurTec GmbH, D-64673 Zwingenberg

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

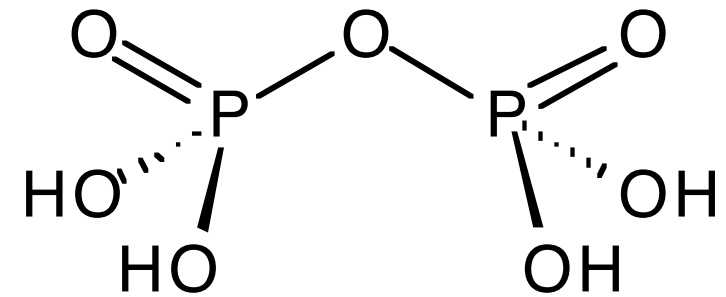
Wozu braucht man cyanidische bzw. cyanidfreie Kupferverfahren?



- 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)

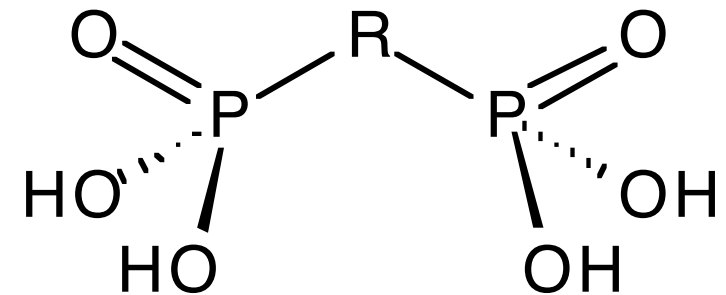
Pyrophosphatelektrolyt (alt)

- Pyrophosphate sind Salze der Diphosphorsäure
- Kupfer wird vom Pyrophosphat komplexiert und bleibt daher bei pH 8-8,5 in Lösung
- Die Sauerstoffbrücke zwischen beiden Phosphor-
atomen kann durch Hydrolyse gespalten werden
- Es entsteht auf Dauer normales Phosphat (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 %)
Korrekturlösung	6,5 Vol%	
45%ige Kalilauge	zur pH-Einstellung	

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

Empfehlung: Um das Kupferbad SurTec 864 möglichst sauber zu halten, wird ein Vorverkupferungselektrolyt empfohlen. Die Ansatzwerte hierfür sind:

Elektrolytkonzentrat (mit 30 g/l Cu)	12,5 Vol %
Korrekturlösung	7,5 Vol%

Die Teile sollten darin bei pH 9,3 für 3 min mit 0,5-1 A/dm² beschichtet werden.

Beschichtung von Stahlteilen:

Temperatur:	55 °C	50-70 °C
pH-Wert:	9,5	9,2-9,8
Stromdichte:	1 A/dm ²	0,1-1,5 A/dm ²
Abscheidungsrate:	0,2 µm/min (bei 1 A/dm ²)	
	$\text{Cu}^{1+} + 1 e^{-}$	Cu(s) cyanidischer Prozess
	$\text{Cu}^{2+} + 2 e^{-}$	Cu(s) cyanidfreier Prozess
Bewegung:	Lufteinblasung	
Anoden:	OFHC-Anoden (= oxygen free high conductivity)	
Filtration:	kontinuierlich (1-5 Badumwälzungen/h)	

Besonderheiten zur Beschichtung von Aluminium- und Zinkdruckgussteilen:

pH-Wert:	9,2	(9,0-9,4)
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 konstant gehalten werden.

2.) Komplexbildner SurTec 864 I

Die Analyse des Komplexbildners erfolgt als photometrische Messung des Phosphorgehaltes (Dr. Lange Küvettentest LCK 350). Dazu werden die Badproben zunächst 1:5000 verdünnt.

Die erste Analyse erfolgt nach einer Wärmebehandlung der Probe für 2 Stunden bei 100 °C, um den Gesamtphosphorgehalt zu bestimmen.

Die zweite Analyse erfolgt nach einer Aufbewahrungszeit von 2 Stunden bei Raumtemperatur, um den freien Phosphorgehalt zu bestimmen.

Berechnung: Messwerte in mg · 5 = Konzentrationen der Badprobe in g/l
 (P_{Gesamt} in g/l) - (P_{Phosphor „frei“} in g/l) = (P_{Komplexbildner} in g/l)

Sollwert: (P_{Komplexbildner} in g/l) / (Cu in g/l) = 4 oder mehr.

Parameter für den Hullzelltest:

Benötigtes Badvolumen:	250 ml
Temperatur:	wie im Anwendungsbad (ca. 50 °C)
Bewegung:	keine
Strom:	0,5 A
Beschichtungszeit:	15 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 vorher 1:10 mit VE-Wasser vorverdünnt werden muss

Cyanid: Verursacht dunkle und im niedrigen Stromdichtebereich schlecht haftende Schichten.

Abhilfe: Zugabe von 5-10 ml/l H₂O₂ (1:10 vorverdünnt)

Blei: Verursacht abca. 50 mg/l dunkle Kupferschichten in der hohen Stromdichte, die bei höherem Pb-Gehalt schlecht haften.

Abhilfe: Ausarbeiten bei hohen Stromdichten auf Blechen mit Kathodensack

Fremdorganik: Eingeschleppte Fremdorganik verursacht matte Abscheidungen.

Abhilfe: Badreinigung mit H₂O₂ (vorverdünnt) und Aktivkohle.

Ein zu niedriger Gehalt an Korrekturlösung SurTec 864 I kann zu Haftungsproblemen führen, leichter Überschuss hat keine Auswirkung. Die Korrekturlösung ist stark sauer, so dass nach Zugabe der pH-Wert überprüft und eingestellt werden muss.

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/mm²

cyanidisch Kupfer
1500 N/mm²

cyanidfrei alk. Kupfer
500 N/mm²

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 ist nur bedingt möglich