



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 58364

(13) A

(51) 7 C25D3/60

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДВидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ПРИГОТУВАННЯ БОРФТОРИСТОВОДОРОДНОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ ДЛЯ ОСАДЖЕННЯ ПОКРИТТІВ СПЛАВОМ ОЛОВО-СВИНЕЦЬ

1

2

(21) 2002129716

(22) 05 12 2002

(24) 15 07 2003

(46) 15 07 2003, Бюл. № 7, 2003 р.

(72) Байрачний Борис Іванович, Майзеліс Антоніна Олександрівна, Трубнікова Лариса Валентинівна

(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"

(57) Спосіб приготування борфтористоводневого електроліту для осадження покриттів сплавом олово-свинець, що включає електрохімічне роз-

чинення металів у розчині борфтористоводневої кислоти і введення борної кислоти, гідроксидону і добавок поверхнево-активних речовин, який відрізняється тим, що використовують бездіафрагмовий електролізер, у розчин борфтористоводневої кислоти вводять борну кислоту і гідроксидон, розчиняють вуглекислий свинець і в отриманому електроліті здійснюють електроліз при співвідношенні площ поверхні катода й анода $S_k S_a = (10-20) 1$, об'ємної густини струму $0,5-0,75 \text{ A/дм}^2$ і періодичному додаванні вуглекислого свинцю в кількості $5 \text{ г на } 1 \text{ A год}$, пропущеної через електролізер кількості електрики

Винахід відноситься до області гальваностегії, зокрема, до способів приготування борфтористоводневого електроліту для осадження покриттів сплавом олово-свинець.

Відомий спосіб приготування борфтористоводневого електроліту для осадження сплаву олово-свинець, що включає готування борфтористоводневого опова шляхом введення борфтористоводневої кислоти у відміту декантацією і з'єднану з розчином гідроксидону гідроокис опова. Гідроокис опова при цьому одержують введенням у підкислений соляною кислотою розчин двохлористого опова вуглекислого натрію в сухому виді порціями в кількості 54 г/л . Борфтористоводневий свинець готують шляхом додавання вуглекислого свинцю, змоченого розчином борної кислоти, у розчин борфтористоводневої кислоти. Розчини борфтористоводневих солей опова і свинцю змішують і вводять добавки поверхнево-активних речовин (ПАР) [1]. Спосіб дозволяє приготувати електроліт для осадження сплаву олово-свинець з невеликими витратами на хімікати (див. табл. 3). Однак отриманий цим способом електроліт містить до 5% (стосовно загальної кількості) іонів чотиривалентного опова, що гідролізуються і включаються в покриття при наступній експлуатації електроліту для осадження сплаву, погіршують їхню якість (зокрема, їхню здатність до пайки). У процесі осадження гідроокису опова витрачаються додаткові хімікати і дистильована вода для відмивання осаду, крім того, у процесі, у залежності від терміну збереження двохлористого опова, втрачається до 20 % цієї солі. Промивні води

мають потребу в нейтралізації. Після приготування електроліту є необхідність у його проробленні струмом з метою вилучення домішок більш електропозитивних металів, у присутності яких осаджуються темні покриття. Для реалізації способу необхідні додаткові ємності.

Відомий спосіб приготування електроліту також змішуванням борфтористоводневих солей опова і свинцю, але по якій борфторид опова одержують контактним витисненням міді оповом, для чого розчин борфториду міді, отриманий з вуглекислого міді і борфтористоводневої кислоти, нагрівають до температури $325-330^\circ\text{C}$, вводять у нього металеве олово у виді гранул, стружок або порошку і роблять обробку при періодичному перемішуванні до знебарвлення розчину, після чого сліди міді видаляють контактним осадженням на сталеву пластинку. Розчини борфторидів металів змішують, додають борну кислоту, гідроксидон і ПАР [2]. Спосіб також дозволяє приготувати електроліт. Однак спосіб дорогий (див. табл. 3), розчин містить до 10% окислених іонів опова, витрачаються додаткові хімікати, у вторинні відходи, які необхідно обробляти як з метою знешкодження так і утилізації металів, іде мідь і надлишкова кількість опова. Крім того, сліди міді видаляють контактним на сталеву пластину, наслідком чого є забруднення електроліту іонами заліза.

Найбільш близьким технічним рішенням є спосіб, по якому при анодній густині струму 5 A/дм^2 у розчині борфтористоводневої кислоти розчиняють свинець і опов'яні пластини, використовуючи як

(13) A
58364
(11)
UA
(19)

катоди сталеві кварта, поміщені в пористі керамічні посудини, що виконують роль діафрагми електролізера. Після електрохімічного розчинення металів додають борну кислоту, гідроксидон і поверхнево-активні добавки [3]. Спосіб менш трудомісткий, не утворюється потребуючих утилізації вторинних відходів. Однак спосіб дорогий (див. табл. 3), у процесі електролізу (головним чином, у першій чверті часу його протікання) накопичуються іони чотиривалентного олова (до 10%), катодною реакцією є виділення водню з іонів гідроксонію, що поставляються кислотою, наслідком чого є її відповідна витрата. Реалізація способу здійснюється в діафрагмовому електролізері, що вимагає додаткових витрат на придбання, експлуатацію керамічної діафрагми, а також на додаткову електроенергію за рахунок спадання напруги на ній. Після приготування електроліту також потрібно пророблення електричним струмом.

Задачею, що вирішується даним винаходом, є запобігання окислювання двовалентного олова, зниження витрат і спрощення технологічного процесу за рахунок відсутності необхідності в додаткових пристосуваннях і проробленні електричним струмом.

В основу винаходу покладена задача створення способу на основі електрохімічного розчинення металів у розчині борфтористоводневої кислоти і введення борної кислоти, гідроксидону і добавок ПАР.

Для рішення поставленої задачі запропонований спосіб, по якому використовують без діафрагмовий електролізер, у розчин борфтористоводневої кислоти вводять борну кислоту і гідроксидон, розчиняють вуглекислий свинець і в отриманому електроліті здійснюють електроліз при співвідношенні площ поверхні катода й анода $S_k S_a = (10-20) 1$, об'ємної густини струму $0,5-0,75 \text{ A/дм}^3$ і періодичному додаванні вуглекислого свинцю в кількості 5г на 1 A/год пропущеної через електролізер кількості електрики.

Процес здійснюють таким чином.

У ванну для осадження покриття сплавом олово-свинець заливують воду, у якій розчиняють борну кислоту і гідроксидон, наливають борфтористоводневу кислоту, потім розчиняють вуглекислий свинець у кількості, необхідному по складу електроліту для осадження сплаву. Занурюють олов'яні аноди і свинцеві катоди при співвідношенні площ поверхні катода й анода $S_k S_a = (10-20) 1$ і здійснюють електроліз при анодній густині струму $250-500 \text{ A/м}^2$, об'ємної густини струму $0,5-0,75 \text{ A/дм}^3$ і періодичному додаванні вуглекислого свинцю в кількості 5г на кожні 1 A/год кількості минулого через електролізер електрики. Як катоди служать свинцеві пластини, що після осадження на них свинцю використовують як аноди. Після електрохімічного розчинення олова вводять добавки ПАР.

При виконанні сукупності зазначених операцій експериментально виявлено, що умови електролізу, що створилися (розчинення олов'яного анода у відомому діапазоні анодних густин струму $250-500 \text{ A/м}^2$, але при усередненні в бездіафрагмовому електролізері окислювально-відновних потенціалів прианодного і прикатодного просторів, співвідношенні площ поверхні катода й анода $S_k S_a = (10-$

$20) 1$, об'ємної густини струму $0,5-0,75 \text{ A/м}^3$ і періодичному додаванні вуглекислого свинцю в кількості 5г на 1 A/год пропущеного через електролізер кількості електрики для генерації вуглекислого газу з метою витиснення розчиненого в електроліті кисню повітря, що окисляє іони двовалентного олова), дозволяють виключити неминуче в інших випадках (у присутності розчиненого в електроліті кисню повітря, при інших потенціалах катода й анода) нагромадження іонів чотиривалентного олова. Введення в електроліт іонів свинцю в концентрації робочого електроліту дозволяє замінити катодний процес виділення водню в діафрагмовим електролізері осадженням свинцю в електролізері без поділу катодного й анодного просторів з відповідним коректуванням по іонах свинцю додаванням в електроліт вуглекислого свинцю, а проведення електролізу при спільній присутності борної кислоти і гідроксидону і пропонованому співвідношенні площ катода й анода $S_k S_a = (10-20) 1$ дозволяє осаджувати свинець у компактному металевому виді до введення в електроліт поверхнево-активних речовин.

У технічному плані відмінною рисою пропонованого винаходу є те, що борфториди олова і свинцю наготовлюють не в анодному просторі діафрагмового електролізера, а в електролізері без поділу катодного й анодного просторів, анодне розчинення олова і катодне виділення свинцю виробляється не в розчині борфтористоводневої кислоти, а в розчині борфтористоводневої кислоти з додаванням борної кислоти і гідроксидону. На катоді виділяється не водень на сталевій поверхні, як у способі-прототипі, а свинець на свинцевій поверхні, що утилізується згодом як анод. Співвідношення катодної й анодної площ поверхні $S_k S_a = (10-20) 1$, тоді як у способі-прототипі площа поверхні сталевих кварт не перевищує площі поверхні олов'яних і свинцевих анодів, тобто $S_k S_a \leq 1$.

Відомі способи приготування різних олововмісних електролітів, як для осадження олова, так і для осадження різних його сплавів, у тому числі і сплаву олово-свинець з борфтористоводневого електроліту, що включають електрохімічне розчинення олова, або олова й іншого металу в діафрагмовому електролізері, але не відоме приготування олововмісних електролітів в бездіафрагмовому електролізері.

Одним способом приготування борфториду свинцю розчиненням вуглекислого свинцю в борфтористоводневої кислот або в суміші борфтористоводневої і борної кислот для одержання свинецьвмісної складової електроліту, однак не відомо його введення в електроліт для забезпечення нагромадження в ньому іонів олова без поділу анодного і катодного просторів. Крім того, не відоме використання в електроліті для нагромадження іонів олова операції періодичного додавання вуглекислого свинцю з подвійною метою компенсації свинцю, що виділився, на катоді і генерування вуглекислого газу. Відомо також і введення карбонат-іона, наприклад у виді вуглекислого натрію, для генерування в кислому середовищі вуглекислого газу, але саме введення іонів свинцю і карбонату у виді вуглекислого свинцю дозволяє в сполученні зі співвідношенням площ поверхні катода й анода $S_k S_a = (10-20) 1$ і об'ємною густиною струму $0,5-1,0 \text{ A/дм}^3$ за-

безпечити нагромадження іонів олова тільки в дво-валентному виді без порушення складу електроліту і з одержанням економічного ефекту за рахунок виділення металевого свинцю з більш дешевої солі замість виділення водню (що, до того ж, зменшує кислотність електроліту) по способі-прототипу

Відоме введення гідроксидону у свіжо приготовану гідроксид з метою запобігання від окислювання іонів олова, що розчиняються в борфтористоводневої кислот. Відомо також уведення борної кислоти у вуглекислий свинець для попередження утворення фториду свинцю в момент розчинення вуглекислого свинцю [1]. По пропонуваному способі гідроксидону у сполученні з борною кислотою, що у складі електроліту дійсно при наступному осадженні сплаву виконують свої класичні функції - запобігання від окислювання олова і буферизування, відповідно, на відміну від прототипу, вводять у розчин у процесі приготування електроліту до електролізу не з метою запобігання від окислювання, оскільки це запобігання більш ефективне на цій стадії здійснюється сполученням співвідношення площ поверхні катода й анода $S_k S_a = (10-20) 1$ у бездіафрагмовому електролізері, діапазону об'ємної густини струму $0,5-0,75 \text{ A/дм}^3$ і періодичне додавання вуглекислого свинцю, а з метою одержання компактного осаду свинцю на катоді без введення ПАР, наприклад, міздрового клею, у присутності яких виділення свинцю на катоді гальмується в більшому ступені, чим олово, і на катоді починає виділятися сплав олово-свинець, тобто знижуватися необхідна для приготування електроліту швидкість нагромадження іонів олова в розчині

При описі способу-прототипу не вказується об'ємна густина струму, тоді як експериментально виявлено, що її величина особливо впливає на появу чотиривалентного олова в початковий період електролізу

Таким чином, запобігання окислювання дво-валентного олова, зниження витрат і спрощення технологічного процесу за рахунок відсутності необхідності в додаткових пристосуваннях і проробленні електричним струмом що досягається тільки при виконанні сукупності умов використовують без діафрагмовий електролізер, у розчин борфтористоводневої кислоти вводять борну кислоту і гідроксидон, розчиняють вуглекислий свинець і в отриманому електроліті здійснюють електроліз при співвідношенні площ поверхні катода й анода $S_k S_a = (10-20) 1$, об'ємної густини струму $0,5-0,75 \text{ A/дм}^3$ і періодичному додаванні вуглекислого свинцю в кількості 5 г на 1 A/год пропущеної через електролізер кількості електрики встановлено авторами вперше в процесі експериментів (див приклади)

Анодне розчинення олова при густині струму менш 250 A/м^2 приводить до збільшення тривалості електролізу, більш 500 A/м^2 - до пасивування анода з можливістю початку реакції окислювання іонів олова до чотиривалентного стану

Додавання при електролізі вуглекислого свинцю в кількості більш 5 г/Агод приводить до завищення його концентрації в електроліті і необхідності коректування приготовленого електроліту перед його експлуатацією, менш - до збільшення часу приготування електроліту через виділення на катоді олова, недостатній кількості вуглекислого газу, що

виділяється, і появи в електроліті чотиривалентного олова

Використання площ поверхні катода й анода $S_k S_a$ а в співвідношенні менш, ніж $10 1$ приводить до осадження на катоді олова, що збільшує час приготування електроліту, більш, ніж $20 1$ - зниженню виходу по струму свинцю, появи в електроліті іонів чотиривалентного олова

При об'ємній густині струму менш 5 A/м^3 і більш $7,5 \text{ A/м}^3$ в електроліті з'являються іони чотиривалентного олова - у першому випадку, очевидно, через малу концентрацію іонів олова спочатку електролізу, а в другому - через розігрів електроліту

У випадку проведення електролітичного розчинення олова без введення борної кислоти і гідроксидону на катоді утворюється губчатий осад свинцю, що не може бути утилізований у виді анода, при тривалому електролізі електроліт забруднюється металевими частками, падає дійсна густина струму і порушується баланс концентрацій металів в електроліті. Введення ПАР, наприклад міздрового клею, призначених для одержання компактних покриттів, на стадії електрохімічного розчинення олова приводить також до осадження на катоді компактних покриттів, але збагачених оловом, тобто, приводить до нерациональності без діафрагмового нагромадження іонів олова в електроліті

Тобто, підтримка виявлених експериментально границь параметрів електролізу є істотно необхідним для реалізації способу

Таким чином, порівняння технічного рішення, що заявляється, із прототипом і іншими технічними рішеннями дозволяє зробити висновок про відповідність способу, що заявляється, критеріям "новизна" і "істотні відмінності"

Спосіб приготування ілюструється наступними прикладами приготування одного з борфтористоводневих електролітів для осадження покриттів сплавом олово-свинець на друковані плати (див табл 1)

Таблиця 1

Склад борфтористоводневого електроліту для осадження сплаву олово-свинець

Компонент електроліту	Зміст компонента, г/дм^3
олово борфтористоводневе	88
свинець борфтористоводневий	57
борфтористоводородка кислота вільна	75
борна кислота	30
гідроксидон	0,9
клей міздровий	4

Приклад 1. У електролізер ємністю 1 л заливають 450 мл 42% -ого розчину борфтористоводневої кислоти, на анодну штангу завішують свинцеву пластину й олов'яну з площею поверхні, у 2 рази перевищуючий свинцеву, на катодну - керамічну судину зі сталеву гільзою, у яку заливають 20% -ий розчин сірчаної кислоти. Включають джерело живлення постійним струмом Б5-43. У процесі електролізу періодично додають 42% -у борфтористоводнеазу кислоту в анодний простір електролі-

зера (усього 280мл) і концентровану сірчану кислоту - у катодне (усього 16мл) Для одержання необхідного (див вклад електrolіту, табл 1) кількості іонів олова і свинцю пропускають 25,5А/год кількості електрики Після електrolізу вводять борну кислоту, гідроксидон і міздровий клей До пророблення електричним струмом з електrolіту осаджуються темні покриття сплавом олово-свинцев, після десятигодинного пророблення при густині струму 200А/м² - покриття сплавом світлі, але містять включення, що виявляються візуально після оплавлення покриття (10-20крапок/10см²)

Технічні показники способу приведені в таблиці 2

Приклади 2-9 У електrolізер ємністю 1л заливують воду, у якій розчиняють борну кислоту і гідроксидон, заливують 450мол бор фтористоводневої кислоти, розчиняють вуглекислий свинець На анодну штангу завішують опов'яну пластину, на

катодну - свинцеву Включають джерело живлення постійним струмом 55-43 У процесі електrolізу періодично додають вуглекислий свинець (всього 85г) Для одержання необхідного (див вклад електrolіту, табл 1) кількості іонів олова пропускають 17А/год кількості електрики Після електrolізу вводять розчин міздрового клею 3 електrolітів, отриманих у прикладах 2-5, 8 без пророблення струмом осаджуються світлі покриття сплавом олово-свинцев, з електrolітів по прикладах 6, 7 і 9 осаджуються світлі покриття сплавом олово-свинцев із включеннями, що візуально виявляються після оплавлення покриття (2-7крапок/10см²)

Технічні показники і параметри способу приведені в таблиці 2, у якій D_k - анодна густина струму, D_v - об'ємна густина струму, K - відношення концентрації іонів двовалентного олова до загального змісту іонів олова в розчині, тобто $Sn(IV)/Sn(II)+Sn(IV)$

Таблиця 2

Технічні показники і параметри способів приготування

№ прикладу	$D_k, A/m^2$	S_a, dm^2	S_k, dm^2	$S_k S_a$	$D_v, A/dm^3$	$K, \%$	Якість катодного осаду в процесі приготування електrolіту
1	500	0,15	0,15	1 1	0,75	8	-
2	375	0,17	2,60	15 1	0,65	0	Світле покриття свинцем
3	250	0,20	2,00	10 1	0,5	0	Світле покриття свинцем
4	500	0,15	3,00	20 1	0,75	0	Світле покриття свинцем
5)	375	0,17	2,60	15 1	0,85	0	Губчасте покриття свинцем
6	375	0,08	1,20	15 1	0,3	5	Темне покриття свинцем
7	375	0,24	3,60	15 1	0,9	2	Темне покриття свинцем
8	375	0,17	0,85	5 1	0,65	0	Дендрити сплаву олово-свинцев
9	375	0,17	5,10	30 1	0,65	3	Темне покриття свинцем

*Приклад проведення електrolітичного розчинення олова без введення борної кислоти і гідроксидону в розчин борфтористоводневої кислоти

Таким чином, зіставлення даних, приведених у прикладах, показує, що запропонований спосіб дозволяє приготувати електrolіт, що не містить чотиривалентного олова, не вимагає використання діафрагми, додаткового часу на пророблення струмом, (оскільки при запропонованому співвідношенні площ поверхні катода й анода $S_k S_a = (10-20) 1$ і відсутності діафрагми вже одночасно здійснюється і пророблення струмом), дозволяє знизити витрати електроенергії (напруга на електrolізері менше на 200-300мВ), а приготовлений електrolіт не містить іонів чотиривалентного олова

Економічна доцільність використання запропонованого винаходу обумовлена відсутністю витрат на діафрагму, зниженням витрат електроенергії (вони менше за рахунок відсутності спадання напруги на діафрагмі на 200-300мВ і витрат на анодне розчинення свинцю — близько 30% кількості електрики), зниженням вартості хімреактивів для приготування металовмісних компонентів електrolіту (у 2-2,5 рази, див табл 3) за рахунок заміни постачальника іонів свинцю у виді анодного мате-

ріалу більш дешевою вуглекислою сіллю, усунення витрати кислоти на компенсацію витрат іонів гідроксидону на виділення на катоді водню, виграшу у вартості одержуваного на катоді металевого свинцю з внесеної в процесі готування електrolіту вуглекислої солі свинцю, зниження собівартості продукції за рахунок зменшення браку через відмовлення по пайці або можливості збільшення ціни на більш якісну продукцію

Вартість хімреактивів для одержання борфторидів олова і свинцю в кількості, необхідному для готування різними способами 1л електrolіту (склад, див у табл 1) приведена в табл 1 Розрахунок проведений без обліку вартості дешевих реактивів (соляної кислоти, соди) і надлишку двухлористого олова для компенсації втрат при його розчиненні і промиванні гідроксиду олова, а також витрат електроенергії, що незначні в порівнянні з вартістю реактивів Для гальванічної ванни обсягом 700л, наприклад, економія на вартості хімреактивів складає у порівнянні зі способом-прототипом - 3157-4522грн, зі способом по [1] - 1365-2205грн, зі способом по [2] - 4438грн

Таблиця 3

Вартість хімреактивів для одержання борфторидів олова і свинцю для готування 1л електроліту

Найменування хімреактива	Способи готування електроліту							
	спосіб-прототип		пропонований спосіб		спосіб по [1]		спосіб по [2]	
	кількість	Вартість, грн	кількість	вартість, грн	кількість	вартість, грн	кількість	Вартість, грн
Олово двохлористе					0,3моль	1,49	0,36*)моль	5,65
Олов'яний порошок								
Олов'яний анод	0,3моль	1,54	0,3моль	1,54-				
Свинцевий анод	0,15моль	1,74	0,3моль	3,48**)				
Мідь вуглекисла			0,45моль	2,67	0,15моль	0,89	0,3моль	0,53
Свинець вуглекислий							0,15моль	0,89
Бор фтористоводнева кислота	0,45-0,9моль***)	1,96-3,91						
Вода дистильована					1-5л****)	0,3-1,5		
Разом		5,24-7,19		0,73		2,68-3,88		7,07
Бор фтористоводнева кислота	0,9моль	3,91	0,9моль	3,91	0,9моль	3,91	0,9моль	3,91
Усього		9,15-11,1		4,64		6,59-7,79		10,98

*) беруть 20%-ий надлишок,

**) віднімають з вартості, тому що одержують, а не витрачають,

***) для компенсації зниження кислотності за рахунок виділення водню, у залежності від розподілу струму по зовнішній і внутрішній стороні катодної кварти, або гільзи,

****) у залежності від числа операцій промивання

Джерела інформації

1 Т.Я. Свищева А с СССР №1373739 С25В /60 Способ приготовления борфтористоводородного электролита для осаждения покрытий сплавом олово-свинец

2 ГОСТ 9 047-75 Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий

З Н.Д. Иванова, С.В. Иванов, Е.И. Больдырев Гальванотехника. Второсодержащие электролиты и растворы / Справочник - Киев «Наукова думка», 1993 -445с