

19



Octrooiraad
Nederland

11 194005

12 C OCTROOI

21 Aanvraag om octrooi: 8820893

51 Int.Cl.⁷
C25D3/60

22 Ingediend: 14.10.1988

86 Oorspronkelijke internationale aanvraag:
PCT/SU88/03536

87 Publicatienummer en -datum oorspronkelijke
internationale aanvraag: WO 90/04048 19.04.1990

43 Ter inzage gelegd:
01.10.1990 I.E. 1990/19

44 Openbaargemaakt:
01.12.2000 I.E. 2000/12

47 Dagtekening:
03.04.2001

45 Uitgegeven:
01.06.2001 I.E. 2001/06

73 Octrooihouder(s):
Atochem North America, Inc. te Philadelphia,
Pennsylvania, Verenigde Staten van Amerika
(US).

74 Gemachtigde:
Dr. R. Jorritsma c.s. te 2517 KZ Den Haag.

54 Een werkwijze, bad en cel voor het elektrolytisch afzetten van tin-bismutlegeringen.

Een werkwijze, bad en cel voor het elektrolytisch afzetten van tin-bismutlegeringen

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het tegengaan van hydrolytische precipitatie van bismut bij een elektrolytische bekledingswerkwijze, waarbij een bekleding van een tin-bismutlegering, die ten minste 10 gew.% bismut bevat, elektrolytisch wordt afgezet uit een zuur en water bevattend elektrolytisch bekledingsbad, dat oplosbaar tin en bismut bevat.

In de Europese octrooiaanvraag 255.558, voorbeeld 7, wordt een elektrolytisch bekledingsbad beschreven voor het aanbrengen van bismut of een bismut bevattende legering, waarbij het bad methylsulfonzuur bevat.

De onderhavige uitvinding verschaft een werkwijze zoals hierboven beschreven, met het kenmerk, dat het zuur en water bevattende elektrolytisch bekledingsbad meer dan 200 g/l methaansulfonzuur bevat. Het uitvoeren van de onderhavige uitvinding maakt het mogelijk, dat een legeringsbekleding van bismut en tin met kleine korrels met elke gewenste dikte en procentuele samenstelling op het ondergedompelde gedeelte van een geleidend substraat elektrolytisch wordt afgezet.

15

Korte beschrijving van de tekening

De figuur is een correlatiekromme van het percentage bismut in het bekledingsbad als een functie van de gewichtsverhouding van bismut tot tin in een elektrolytisch bekledingsbad dat methaansulfonzuur als elektrolyt bevat. Oplosbaar bismut werd verschaft door bismutmethaansulfonaat-concentraat en een oplosbare bismutanode, terwijl oplosbaar tin werd verschaft door stanno-methaansulfonaat-concentraat.

Samenvatting van de uitvinding

- a. Een uitvoeringsvorm van de onderhavige uitvinding is een elektrolytisch bekledingsbad voor het elektrolytisch afzetten van een tin-bismutlegering op een leidend substraat, bevattende:
 - b. oplosbaar bismut in een oplossing in water;
 - c. oplosbaar tin in een oplossing in water, waarbij het oplosbare bismut en het oplosbare tin in het bad aanwezig zijn in hoeveelheden die voldoende zijn voor het afzetten van een tin-bismutlegering op het geleidende substraat en in een gewichtsverhouding ten opzichte van elkaar, die zo wordt gekozen, dat een gewenst bismutgehalte van de tin-bismutlegering op het geleidende substraat wordt verschaft; en
 - d. methaansulfonzuur als elektrolyt in een voldoende hoeveelheid om hydrolytische precipitatie van het oplosmiddel bismut tegen te gaan.

Een verdere uitvoeringsvorm van de onderhavige uitvinding is een elektrolytische bekledingscel voor de elektrolytische bekleding van tin-bismutlegering op een geleidend substraat, bevattende:

- a. een elektrolytisch bekledingsbad, bevattende
 1. oplosbaar bismut in oplossing in water;
 2. oplosbaar tin in oplossing in water, waarbij het oplosbare bismut en het oplosbare tin in het bad in voldoende hoeveelheden aanwezig zijn om een tin-bismutlegering op het geleidende substraat te verschaffen en in een gewichtsverhouding met betrekking tot elkaar, die zo gekozen wordt, dat een gewenst bismutgehalte van de tin-bismutlegering op het geleidende substraat wordt verschaft; en
 3. meer dan 200 g/l methaansulfonzuur als elektrolyt om hydrolytische precipitatie van het oplosbare bismut tegen te gaan;
 - b. een anode die in het bad is ondergedompeld;
 - c. een geleidend substraat als kathode die in het bad is ondergedompeld; en
 - d. een bron van elektriciteit voor het elektrolytisch afzetten van tin en bismut op het geleidende substraat.
- De onderhavige uitvinding verschaft tevens een methode voor het elektrolytisch afzetten van een tin-bismutlegering op een geleidend substraat, bestaande uit:
 - a. het verschaffen van een elektrolytisch bekledingsbad, bevattende
 1. oplosbaar bismut in oplossing in water;
 2. oplosbaar tin in oplossing in water, waarbij het oplosbare bismut en het oplosbare tin in het bad aanwezig zijn in voldoende hoeveelheden om een tin-bismutlegering op het geleidende substraat af te zetten en in een gewichtsverhouding met betrekking tot elkaar, die zodanig is gekozen, dat een gewenst bismutgehalte van de tin-bismutlegering op het geleidende substraat wordt verschaft;
 3. meer dan 200 g/l methaansulfonzuur als elektrolyt om hydrolytische precipitatie van het oplosbare bismut tegen te gaan;
 - b. het verschaffen van een anode, ondergedompeld in het bad;
 - c. het verschaffen van voldoende elektriciteit aan het bad om de tin-bismutlegering elektrolytisch te doen afzetten of het geleidende substraat; en

d. het onderdompelen van het geleidende substraat in het elektrolytisch bekledingsbad.

Extra voordelen en uitvoeringsvormen van de uitvinding zullen in de onderstaande beschrijving worden weergegeven en ten dele duidelijk worden uit de beschrijving of kunnen worden geleerd door het in praktijk brengen van de uitvinding. De voordelen van de uitvinding kunnen worden gerealiseerd en bereikt door werkwijzen, materialen en combinaties die in bijzonderheden in de conclusies zijn weergegeven.

Beschrijving van voorkeursuitvoeringsvormen van de uitvinding

In de onderhavige aanvraag wordt onder de term "tin-bismutlegering" een elektrolytische legeringsbekleding verstaan, die meer dan 0 gew.% en minder dan 100 gew.% bismut van de elektrolytisch afgezette

10 legeringsbekleding bevat, waarbij de rest van de elektrolytisch beklede legering bekleding tin is. Gewoonlijk zal een tin-bismutlegering een minimaal bismutgehalte van ongeveer 0,1% en een maximaal bismutgehalte van ongeveer 99,9% bevatten.

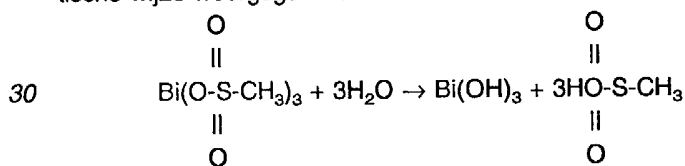
Gevonden is, dat een tin-bismutlegering met nagenoeg elk gewenst bismutgehalte elektrolytisch kan worden afgezet op een geleidend substraat uit een betrekkelijk eenvoudig, veelzijdig elektrolytisch

15 bekledingsbad dat meer dan 200 g/l methaansulfonzuur als elektrolyt bevat. De afzetting van legeringen met een breed traject van het bismutgehalte uit een bad volgens de onderhavige uitvinding is mogelijk, ten dele omdat gevonden is, dat bismut meer hydrolytisch stabiel is bij aanwezigheid van voldoende hoeveelheden methaansulfonzuur, dan in gebruikelijke elektrolytische oplossingen die voor bismut worden toegepast, zoals zwavelzuur of chloridecitraat. Toepassing van meer dan 200 g/l methaansulfonzuur als elektrolyt is derhalve

20 één aspect van de onderhavige uitvinding, dat de elektrolytische afzetting van tin-bismutlegeringen met nagenoeg elk gewenst bismutgehalte mogelijk maakt.

Water bevattende, zure elektrolytische bekledingsbaden volgens de onderhavige uitvinding worden derhalve samengesteld uit 200 g/l methaansulfonzuur of meer.

Hydrolytische precipitatie in een uit een aantal componenten bestaande elektrolytoplossing is waarschijnlijk vrij complex, maar in het geval van bismut kan de volgende reactie, waarbij oplosbare bismut wordt verschaft door bismutrimethaansulfonaat, het mechanische van hydrolytische precipitatie op een simplistische wijze weergegeven:



35	Bismuttri- methaan- sulfonaat	Onoplosbaar wit precipitaat bismuttrihydroxide	Methaan- sulfonzuur
----	-------------------------------------	--	------------------------

Teneinde stabiliteit van het bad te handhaven en hydrolytische precipitatie van bismut uit de badoplossing te voorkomen is de hoeveelheid vrij methaansulfonzuur als elektrolyt in het water bevattende zure elektrolytisch bekledingsbad meer dan 200 g/l tot ongeveer 400 g/l, bij voorkeur tot ongeveer 300 g/l en met meer voorkeur 200 g/l tot ongeveer 250 g/l. Wanneer in het algemeen de concentratie vrij MSZ in het bekledingsbad beneden 200 g/l is, bijvoorbeeld beneden ongeveer 150 g/l, dan kan het bad ongewenste hydrolytische precipitatie van bismut na verloop van tijd ondergaan. Wanneer concentraties van ongeveer 200 g/l vrij MSZ in het bad worden gehandhaafd, vindt hydrolytische precipitatie zelden plaats en de mate van precipitatie is

45 zeer matig. Bij concentraties van ongeveer 250 g/l vrij MSZ heeft precipitatie van bismut gewoonlijk niet plaats in waarneembare hoeveelheden.

Oplosbaar bismut, beschikbaar voor de vorming van een tin-bismutlegering op een geleidend substraat, kan in een bad van de onderhavige uitvinding worden verschaft door het toevoegen van een bismutzout, bij voorkeur bismutalkylsulfonaat, direct aan het bad of door een oplosbare bismutmetaalanode. Elke bron van oplosbaar bismut kan worden gebruikt zonder de andere, maar zij worden dikwijls tezamen gebruikt.

Voor de meeste toepassingen van de onderhavige uitvinding varieert de hoeveelheid oplosbaar bismut in het water bevattende zure bekledingsbad gewoonlijk van ongeveer 0,05 g/l van het bad tot ongeveer 150 g/l van het bad, bij voorkeur van ongeveer 0,05 g/l van het bad tot ongeveer 80 g/l van het bad. Oplosbaar bismut wordt bij voorkeur verschaft in badoplossingen van MSZ aanvankelijk in de vorm van bismutrimethaansulfonaatconcentraat (anderzijds aangeduid als bismutrimethaansulfonaatconcentraat).

55 Het concentraat van bismutrimethaansulfonaat kan worden bereid door omzetting van bismuttrioxide met 70% methaansulfonzuur. Gevonden is, dat in een productbadoplossing van 200–225 g bismuttrime-

thaansulfonaat per liter bismut alleen stabiel is, wanneer het ten minste 200 g/l vrij methaansulfonzuur in de oplossing aanwezig is. Naarmate de elektrolytische bekledingswerkwijze voortgaat, kan extra bismuttrimethaansulfonaatconcentraat worden toegevoegd om een geschikt oplosbaar bismutgehalte in het bad te handhaven.

- 5 In een elektrolytisch bekledingssysteem volgens de onderhavige uitvinding wordt een oplosbare bismutanode toegepast om het bismutbekledingsbad aan te vullen, zodat verdere toevoegingen van bismutmethaansulfonaat minimaal zijn of tijdens de werkwijze niet noodzakelijk zijn. De bismutanode die bijzonder bruikbaar is bij de onderhavige uitvinding is geconstrueerd uit oplosbaar bismutmetaal, gewoonlijk gegoten bismut van hoge zuiverheid. Het is gunstig gebleken de oplosbare bismutanode te omhullen met
10 een doek van polypropreen. Andere componenten van cellen, zoals het vat voor de elektrolytoplossing, zijn de gebruikelijke. De deskundigen op dit gebied zijn goed bekend met elektrolytische bekledingscellen en de samenstelling ervan en zullen derhalve in staat zijn een cel te vervaardigen overeenkomstig de leer van de onderhavige uitvinding.

- Wanneer bismutanoden worden gebruikt voor het verschaffen van oplosbaar bismut, zal het
15 onderdompelingsgebied van de anoden geregeld moeten worden om de oplosbaarmakingssnelheid aan de bekledingsbehoefte tegemoet te laten komen en de concentratie van de oplossing in stand te houden. Bismutanoden leveren in het algemeen tin-bismutbekledingen met heldere, grijsachtige witte, satijnen afwerkingen.

- Gevonden is, dat bismutanoden in bekledingsbaden die ongeveer 250 g/l vrij methaansulfonzuur
20 bevatten, zeer actief zijn en een neiging hebben de concentratie van oplosbaar bismut te verhogen, waarbij langzaam de verhouding bismut/tin in het bekledingsbad stijgt tot een gehalte van ongeveer 5% bismut. Dit kan worden tegengegaan door extra tin aan het bad toe te voegen. De vorming van oplosbaar bismut wordt echter bij voorkeur minimaal gemaakt door het regelen van het onderdompelingsgebied van de bismutanode voor het verschaffen van een stroomdichtheid aan de anode van ongeveer 110 Ampère per 929 cm²,
25 waarbij het stroomrendement van de anode laag genoeg wordt om de oplosbaarmakingssnelheid van bismut te verhinderen.

- In het geval van tin-bismutbekledingen die 1–2% bismut bevatten, nuttig voor het voorkomen van de groei van tinwhiskers en tinpest (allotrope transformatie in α -tin, de grijze kubieke vorm bij 12–70°C of lager) kan het de voorkeur verdienen bismut in cheleerde vorm aan het bad toe te voegen in plaats van in de
30 vorm van sulfonzuurconcentraat.

Wanneer cheleerd bismut wordt toegepast in het bad als de bron van bismutionen, kan het ook mogelijk zijn tinanoden te gebruiken in plaats van bismutanoden.

De volgende drie chelerende verbindingen kunnen worden gebruikt voor het verschaffen van cheleerd bismut aan het elektrolytisch bekledingsbad:

- 35 1. Tetra-ammoniumbismutdinitrilotriacetaat-chelaat (ongeveer 26% bismut als in water oplosbare transparante kristallen);
2. Diammoniumbismutdiëthyleentriaminepenta-acetaat-chelaat (ongeveer 325 g/l bismut in concentraat);
3. Trimethaansulfonzuurbismuttrimethaansulfonaatrigluconaat-chelaat-complex (ongeveer 200 g/l bismut in concentraat).

- 40 De concentraties van deze bronnen voor bismut in het bad zijn berekend op dezelfde wijze als beschreven voor bismutmethaansulfonaat. Deze cheleerde verbindingen, in het bijzonder chelaat nr. 2, hebben een neiging om in hoge concentraties verzadiging te bereiken en een spontane "break-down"-precipitatie in het MSZ-bad te veroorzaken. Het eerste bovengenoemde chelaat is gewoonlijk het bij voorkeur toegepaste chelaat in MSZ-elektrolytbaden volgens de onderhavige uitvinding.

- 45 Werkwijzen voor het maken van de bovenstaande bismutchelaten worden beschreven in de volgende alinea's.

Tetra-ammoniumbismutdinitrilotriacetaat-chelaat

Reactieformulering

50	Component	Hoeveelheid
	Bismut (Bi)	20,0 g
	Bismuttrioxide (Bi ₂ O ₃)	22,2 g
55	Nitritotriazijnzuur (2m/m Bi)	36,6 g
	Gedestilleerd water	200 ml

Tetra-ammoniumbismutdinitrilotriacetaat-chelaat (vervolg)

Reactieformulering

Component	Hoeveelheid
Ammoniumhydroxide (29% NH ₃)	25 ml

- Een suspensie van Bi₂O₃ en nitrilotriacetaat (NTA) wordt geroerd en gedurende 1 uur op 80% verwarmd.
- 10 Het NH₄OH wordt langzaam toegevoegd onder vorming van een oplossing helder als water. Indien kristallen verschijnen, wanneer de oplossing wordt afgekoeld tot kamertemperatuur, wordt een weinig gedestilleerd water toegevoegd om de kristallen weer op te lossen. De oplossing is tegen verzadiging aan bij ongeveer 200 g/l bismut. De pH van de oplossing moet ongeveer 6,8 bij 25°C zijn. Elk residu wordt verwijderd door filtratie door gehard asvrij papier. Het filtraat kan in vacuo worden ingedampt bij 66–73,6 cm Hg en < 80°C
- 15 voor het winnen van de kristallen. De kristallen kunnen in vacuo worden gedroogd bij 73,6 cm Hg en < 50°C.

- Het bismutgehalte van de kristallen is door analyse typisch 26,4%. De kristallen lossen gemakkelijk op in water onder vorming van heldere oplossingen die stabiel zijn bij pH-waarden van 7,0. Milde alkalische (pH 7,5–10) oplossingen zijn enigszins instabiel. Verhoging van de alkaliniteit (pH 10+) herstelt echter de
- 20 stabiliteit.

Een typische werkwijze voor de synthese van het diammoniumbismutdiëthyleentriaminepenta-acetaat-chelaat is hieronder beschreven:

Diammoniumbismutdiëthyleentriaminepenta-acetaat-chelaat (DPTA)

Reactieformulering

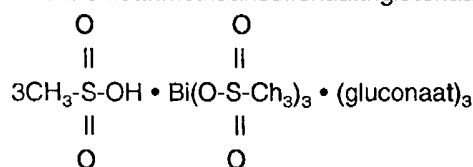
Component	Hoeveelheid
Bismut (Bi)	60 g
30 Bismuttrioxide (Bi ₂ O ₃), 98,5%	67,9 g
Diëthyleentriaminepenta-azijnzuur (DTPA) (1 m/m Bi)	116,0 g
Gedestilleerd of D.I. water	200 ml
Ammoniumhydroxide (29% NH ₃)	39 ml
30% waterstofperoxide	0,5 ml

Reactieprocedure

- De reactor is een dikwandig bekerglas van boorsilicaatglas (PYREX®) met een inhoud van 600 ml met een TEFLON® ingekapselde magnetische roerder op een THERMOLYNE STIR-PLATE®. Een dekglas en een
- 40 thermometer zijn beschikbaar.

- Het water wordt eerst toegevoegd en geroerd. Vervolgens wordt het DTPA toegevoegd onder vorming van een witte suspensie. Het NH₄OH wordt toegevoegd om het DTPA op te lossen. De verwarming wordt aangezet. Wanneer de oplossing nagenoeg helder is, wordt het bismuttrioxide toegevoegd onder vorming van een gele suspensie. Na ongeveer 1,5 uur bereikt de temperatuur van de oplossing ongeveer 90°C en
- 45 de oplossing is licht troebel en heeft een volume van ongeveer 300 ml. Vervolgens wordt het dekglas verwijderd teneinde verdamping te bevorderen tot ongeveer 200 ml. De oplossing wordt afgekoeld tot kamertemperatuur en gefiltreerd onder laag vacuo door REEVE ANGEL 934 AH glasvezelpapier, waarbij 175 ml heldergeel filtraat wordt verkregen, dat typisch een dichtheid van 1,74 g/ml bij kamertemperatuur bezit en vervolgens analyse 328 g/l bismut bevat. Het productconcentraat heeft in het algemeen een pH bij
- 50 kamertemperatuur van ten minste 6,0.

Trimethaansulfonzuurbismuttrimethaansulfonaatriglutonaat-chelaatcomplex



5

Reactieformulering	
Component	Hoeveelheid
10 Bismut (Bi)	20 g
Bismuttrioxide (Bi_2O_3), 98,5%	22,3 g
50% Gluconzuur (3 m.gl.zuur./m.Bi)*	91,3 ml
Gedestilleerd of D.I. water	30 ml
15 70% Methaansulfonzuur	58,1 ml

* molaire verhouding van gluconzuur en bismut > 3

Reactieprocedure

20 De reactor is een dikwandig bekerglas van boorsilicaatglas met een inhoud van 250 ml met een magnetische roerder op een THERMOLYNE STIR-PLATE®. Een dekglas en een thermometer zijn beschikbaar.

Het water wordt eerst toegevoegd, gevolgd door het gluconzuur. De oplossing wordt geroerd en de verwarming wordt aangezet, wanneer het bismuttrioxide wordt toegevoegd onder vorming van een suspensie. De suspensie wordt verwarmd op ongeveer 94°C gedurende ongeveer 3 uur. 70% MSZ wordt
 25 vervolgens toegevoegd in porties gedurende nog een uur. Wanneer alle MSZ is toegevoegd bij 86,5°C wordt de oplossing helder donkerrood. Na nog 2 uur wordt het waterstofperoxide druppelsgewijze toegevoegd om enig gevormd bismutiet te oxideren en de productoplossing wordt afgekoeld tot kamertemperatuur, waarbij ongeveer 125 ml van een licht viskeuze donkerrode oplossing wordt verkregen. Ongeveer 0,5 ml van de productoplossing wordt verdund in een verhouding van 500/1 met D.I. water en toont geen
 30 tekenen van hydrolyse of precipitatie. De productoplossing bezit volgens analyse 174 g/l bismut met een dichtheid van 1,518 g/ml bij 25°C.

Oplosbaar tin kan aan een bad volgens de onderhavige uitvinding worden toegevoegd door een zout van een tinverbinding of een oplosbare anode van tin. Elke bron van tin kan alleen worden toegepast of ze kunnen tezamen worden toegepast. De bij voorkeur toegepaste zouten van een tinverbinding, die bruikbaar
 35 zijn in het water bevattende zure elektrolytisch bekledingsbad van de onderhavige uitvinding zijn tinzouten van alkylsulfonzuren, bijvoorbeeld alkylsulfonzuren met 1-5 koolstofatomen. Het met de meeste voorkeur toegepaste zout is stannomethaansulfonaat.

De bij voorkeur toegepaste hoeveelheid tinzout, uitgedrukt als tingealte in het bad van de onderhavige uitvinding, varieert van ongeveer 0,05 g oplosbaar tin per l van het bad tot ongeveer 80 g oplosbaar tin per
 40 1 van het bad, bij voorkeur van ongeveer 0,05 g oplosbaar tin per l van het bad tot ongeveer 50 g oplosbaar tin per l van het bad. Een voorkeurstraject voor stannomethaansulfonaat is van ongeveer 0,13 g/l tot ongeveer 208 g/l, met meer voorkeur van ongeveer 0,13 g/l tot ongeveer 104 g/l. Deze hoeveelheden stannomethaansulfonaat verschaffen respectievelijk ongeveer 0,05 g tot ongeveer 80 g oplosbaar tin per l van het bad en ongeveer 0,05 g tot ongeveer 50 g oplosbaar tin per l van het bad. In het algemeen zullen
 45 voor de meeste commerciële doeleinden concentraties aan oplosbaar tin in het bad beneden ongeveer 5 g/l zelden praktisch zijn.

Stannomethaansulfonaat wordt bij voorkeur toegevoegd in een concentraat dat ongeveer 300 g/l tin in de stannovorm en 10-30 g/l vrij methaansulfonzuur bevat. Stannomethaansulfonaat-concentraat kan worden
 50 bereid door omzetting van stanno-oxide met methaansulfonzuur. Het concentraat kan eveneens elektrolytisch worden gevormd onder toepassing van een tinanode in een membraancel die MSZ bevat.

Zoals toegelicht in de figuur werd een correlatiekromme van het percentage bismut in satijn-elektrolytische bekleding (tin-bismutcolegering, soms aangeduid als legeringsbekleding) als een functie van de gewichtsverhouding van bismut tot totaal tin in het bad afgeleid van analyses van simultane monsters van tin-bismutcobekledingen en het bekledingsbad over een breed traject van legeringen van ongeveer 10%
 55 tot ongeveer 90% bismut. Het bismutgehalte van de tin-bismut-elektrolytische bekledingen op de kathodepanelen varieert van ongeveer 3,38% tot ongeveer 98,48%. De gewichtsverhouding van bismut tot tin in de baden varieert van ongeveer 0,30 tot ongeveer 9,50 en de gewichtconcentratie van totaal tin + bismut

varieerde van ongeveer 27 tot ongeveer 66,5 g/l. De correlatiekromme van het percentage bismut in de elektrolytisch tin-bismutbekleding als functie van de gewichtsverhouding van bismut tot totaal tin in het bad is gebaseerd op chemische analyses van monsters die in de bovengenoemde trajecten zijn genomen.

- Bekledingsvariabelen, anders dan oplosbaar bismut- en tingealte, kunnen natuurlijk worden ingesteld om de gewenste bekledingssamenstelling te verschaffen bij de gewenste snelheid van de elektrolytisch bekledingsafzetting. Degene die de bekleding uitvoert, kan bijvoorbeeld de stroomdichtheid instellen teneinde het gewenste gemiddelde percentage bismut in de mengbekleding te bewerkstelligen. Het uitvoeren van dergelijke instellingen ligt binnen het vermogen van de deskundige op dit gebied. De toegelichte correlatiekromme is derhalve een nauwkeurige gids voor het berekenen van zowel concentraties tin en bismut voor het volledige traject van tin-bismutlegeringen en in het bijzonder voor legeringen met 10–90% bismut in de mengbekleding.

- Een rechtlijnige correlatie van het percentage bismut als een functie van de gewichtsverhouding van bismut tot totaal tin in het bad is gevonden in het traject van 0–15% bismut in de mengbekleding. In het traject van 1–2% bismut in de mengbekleding kan een andere rechtlijnige correlatie zijn met een hogere helling dan de helling die in de figuur tot uitdrukking komt, zoals weergegeven in het Amerikaanse octrooischrift 4.331.518. De toegelichte correlatiekromme is echter een bruikbare gids voor bad-samenstelling, zelfs bij de laagste en hoogste trajecten voor het bismutgehalte.

- De methode voor de berekening van de badformulering van de onderhavige uitvinding is gebaseerd op het gewenste percentage bismut in de tin-bismutbekleding. Het gewenste totale bismutgehalte van de bekleding wordt gekozen. De correlatiekromme kan worden toegepast om de gewichtsverhouding tot tin overeenkomend met het percentage bismut in de bekleding te vinden. Een oplosbare concentratie tin voor het bad wordt gekozen en vermenigvuldigd met de gewichtsverhouding van bismut tot tin voor het verschaffen van de concentratie bismut noodzakelijk voor het bad. De volumina van het concentraat van bismutmethaansulfonaat en het concentraat van stannomethaansulfonaat voor 1 l van het bad kunnen vervolgens worden berekend overeenkomstig de respectieve analyses van de concentraten van bismut en tin. Gewoonlijk wordt het vrije methaansulfonzuur dat door de concentraten wordt bijgedragen, afgetrokken van 250 g/l vrij methaansulfonzuur en de rest wordt gebruikt voor het berekenen van het volume van 70% methaansulfonzuur (zeg bij 938 g/l 100% MSZ) om toe te voegen vóór de concentraten.

- Het bismutgehalte van de elektrolytische bekleding wordt natuurlijk bepaald door de gewichtsverhouding van bismut tot tin in het bekledingsbad. Indien een breed traject van de tinconcentratie van 7,5–45 g/l wordt gekozen, moet het bismut in het bad variëren van 6–330 g/l voor 5–58% bismut in de bekleding. Het verdient de voorkeur de beste verdeling van de concentraties tin en bismut in het bekledingsbad voor een gegeven bismutgehalte in de elektrolytische bekleding volgens de correlatiekromme te bepalen.

- Voor een optimale badstabiliteit en remming van hydrolytische precipitatie van bismut, wanneer bismutanoden worden toegepast en tin in de bekleding wordt vervangen door toevoeging van zuur stannomethaansulfonaat-concentraat aan het bad bij frequente tussenpozen, is de minimale concentratie aan vrij methaansulfonzuur meer dan 200 g/l en de concentratie die de voorkeur verdient, is ongeveer 250 g/l.

- Elektrolytische bekledingsbaden volgens de onderhavige uitvinding kunnen gebruikelijke hoeveelheden toevoegsels bevatten, zoals oppervlakte-actieve stoffen, middelen voor het fijnmaken van korrels, primaire en/of secundaire glansmiddelen. Gemodificeerde aromatische aldehyden (of ketonen) en/of gemodificeerde alkyleenoxiden of de analoge verbindingen daarvan. Deze toevoegsels kunnen componenten van een glans- en egaliseersysteem zijn, zoals BRI-TIN® en ULTRA STAN-100®, geproduceerd door M & T Chemicals, Inc., voorheen de Vulcan Materials Company.

- Het BRI-TIN® toevoegsysteem verleent een spiegelheldere afwerking aan de tin-bismutbekleding. ULTRA STAN-100® is een systeem voor het bevorderen van satijnwitte bekledingen met uitstekende terugvloei- en soldeerbaarheidseigenschappen in zure bekledingsbaden. Het bestaat uit twee oplossingen, een primaire toevoegseloplossing die hoofdzakelijk wordt gebruikt om het bad op te maken, en een activatoroplossing die hoofdzakelijk wordt toegevoegd om aan de bekledingsbehoefte te voldoen. Deze oplossingen bevatten de oppervlakte-actieve stoffen, glansmiddelen, egaliseermiddelen en verbeterende middelen noodzakelijk voor het bevorderen van de gewenste satijnwitte afwerking aan de elektrolytisch cobekleding van tin-bismut. Het bijzondere egaliseer- en glanssysteem is echter niet een essentieel kenmerk van de uitvinding.

- Verschillende egaliseer- en glanssystemen kunnen resulteren in enige wijziging van de correlatie van het percentage bismut in de bekleding als een functie van de gewichtsverhouding van bismut tot totaal tin in het bad of de cel. Zo kunnen ULTRA STAN-100® en BRI-TIN® resulteren in correlatiekrommen die overeenkomstig in vorm zijn, maar verschillend in kromming en met verschillende correlatie-evenwichtsconstanten.

Dergelijke wijzigingen kunnen echter gemakkelijk worden geanticipeerd door een deskundige op dit gebied, die daarmee rekening kan houden.

Het geleidende substraat of kathode van de elektrolytische bekledingscellen van de onderhavige uitvinding kan elk object zijn dat voor elektriciteit geleidend is. Dikwijls zijn dergelijke objecten samengesteld uit metalen, zoals ijzer, nikkel, roestvrij staal, zink, koper of combinaties van metalen. De bovengenoemde metalen zijn voorbeelden van gebruikelijke geleidende substraten, maar het spectrum van geleidende substraten die kunnen worden bekleed volgens de onderhavige uitvinding, is niet beperkt tot de weergegeven metalen.

De anode van de elektrolytische bekledingscellen van de onderhavige uitvinding is bij voorkeur een oplosbare bismutmetaalanode die functioneert als een bron voor oplosbaar bismut. Echter omvatten andere anoden die bruikbaar zijn bij de onderhavige uitvinding, tinmetaalanoden. Onoplosbare anoden, zoals zircaloy, pyrolytisch grafiet en platina, kunnen worden gebruikt bij de onderhavige uitvinding, maar verdienen niet de voorkeur, aangezien zij dikwijls een slechte kwaliteit van de tin-bismut elektrolytische bekledingen en overmatige oxidatie van tin in de stannovorm verschaffen.

De verhouding van het anodegebied tot het kathodegebied moet worden geregeld voor de geschikte anodestroomdichtheid voor het regelen van de mate van oplosbaarmaking van de anode om aan de bekledingsvereisten te voldoen en opbouw van de concentratie van oplosbaar bismut in het bad te voorkomen. De vorming van oplosbaar bismut verhoogt de gewichtsverhouding van bismut tot tin, waarbij het bismutgehalte van de bekleding wordt gewijzigd. Voor 5% bismut in de bekleding zal de verhouding van bismutanodeoppervlak tot kathodeoppervlak waarschijnlijk ongeveer 1/7–8 zijn. Voor 58% bismut in de bekleding zal de verhouding van bismutanodeoppervlak tot kathodeoppervlak waarschijnlijk in de orde van ongeveer 0,5/1 zijn. Voor een hoger bismutgehalte zal de verhouding waarschijnlijk in de orde van 2/1 zijn. Bismut in het traject van 1–2% in de bekleding van tin-bismut zal waarschijnlijk een verhouding van bismutanodeoppervlak tot kathodeoppervlak in de orde van 1/10 vereisen. In dat geval kan het bekledingsgedrag beter zijn, indien tinanoden van hoge kwaliteit worden vervangen in plaats van bismutanoden, waarbij bismut wordt toegevoegd in concentraten overeenkomstig de bekledingsbehoefte en de concentraties van vrij zuur in het bad wordt verlaagd tot beneden de anodeactiviteit.

In een typisch proces van de onderhavige uitvinding wordt een water bevattend zuur elektrolytisch bekledingsbad bereid in een elektrolytisch bekledingsvat dat bekend is, en bij kamertemperatuur (15°C tot 25°C) krachtig geroerd. Een anode, bij voorkeur een anode van oplosbaar bismutmetaal die in polypropreen kan zijn gewikkeld of daarmee omhuld, wordt ondergedompeld of in het bad geplaatst en de stroom wordt aangezet. Een kathodestroomdichtheid van ongeveer 2 tot ongeveer 40 amp/ft² (0,043 A/cm²) moet gewoonlijk in stand gehouden worden. Het geleidende substraat met een verhouding van anodeoppervlak/kathodeoppervlak, ingesteld overeenkomstig het gewenste bismutgehalte van de tin-bismutbekleding, wordt vervolgens ondergedompeld in het water bevattende zure elektrolytisch bekledingsbad en matig heen en weer bewogen.

Het geleidende substraat wordt ondergedompeld in het bad en blijft ondergedompeld gedurende voldoende tijd voor de afzetting van een variabele legeringsbekleding van tin-bismut met de gewenste dikte op het geleidende substraat. Het geleidende substraat wordt vervolgens uit het water bevattende zure elektrolytisch bekledingsbad genomen.

Het is van voordeel de stroom in het bad te handhaven, totdat het geleidende substraat volledig eruit is genomen. Dit maakt bevuilding van de plaat minimaal, hetgeen veroorzaakt wordt door verplaatsing van bismut uit de oplossing in een hoge concentratie door het substraat.

Het beklede geleidende substraat moet zo snel mogelijk grondig worden gewassen om de bevuilding minimaal te maken.

Deze uitvinding wordt verder toegelicht door de volgende voorbeelden.

Vervaardiging van het geleidende substraat

Geleidende substraten, toegepast voor de elektrolytische bekleding van bismut in voorbeelden I–IV, waren stalen platen (oppervlak van de plaat 25 cm²) van Hull-celpanelen afgestript van zinkelektrolytische bekleding in 1:1 HCl en geactiveerd in 10% methaansulfonzuur bij kamertemperatuur, met grondig wassen met gedemineraliseerd water na elke behandeling. De gestripte panelen werden vervolgens elektrolytisch bekleed met 0,15–0,25 ml koper in een zuur cuprimethaansulfonaatbad, zoals beschreven in tabel A alvorens elektrolytisch te worden bekleed met 0,1–1,0 ml bismut. Gevonden werd, dat de hechting van de elektrokoperplaat aan de stalen plaat zeer veel werd verbeterd door kort onderdompelen (bijvoorbeeld 5–10 seconden) van het gestripte paneel in 20–50 g/l HNO₃ bij kamertemperatuur en door zeer grondig wassen voorafgaande aan de activering in 10% methaansulfonzuur.

Tabel A geeft een opsomming van de badsamenstelling voor de elektrolytische bekleding van de Hull-celpanelen met koper en tabel B bevat een opsomming van de bekledingsomstandigheden en de eigenschappen van de oplossing voor het bad dat gebruikt werd voor het bekleden van de panelen met koper. Tabel C geeft de bekledingsomstandigheden en de eigenschappen van de oplossing, die gelijk waren in de voorbeelden I-IV.

TABEL A

Component	Concentratie (g/l)
Koper	25
Vrij methaansulfonzuur	40
Cuprimethaansulfonaat-concentraat (129 g/l Cu, 11 g/l vrij MSZ)	193,8 ml/l
69,5% methaansulfonzuur (938 g/l 100% MSZ)	40,4 ml/l

TABEL B

Bekledingsomstandigheden	
Temperatuur	20–25°C (kamertemperatuur)
Roeren	geen
Anode	Gerold elektrolytisch Cu
Verhouding anodeoppervlak tot kathodeoppervlak	2:1
Kathodestroomdichtheid A/cm ²	[0,0022–0,027]
Kathodestroomrendement	100%
Eigenschappen oplossing:	
Helderheid	helder als water
Kleur	lichtgele tint
Residu	nagenoeg geen

TABEL C

Bekledingsomstandigheden	
Temperatuur, °C	Kamer (20–25°C)
Roeren	krachtig
circulatie oplossing	matig
heen en weer bewegen kathode	gegoten bismut van hoge zuiverheid omhuld met polypropreen
Anoden	ingesteld volgens het gewenste percentage bismut in de tin-bismutbekleding
Verhouding anodeoppervlak tot kathodeoppervlak	
Eigenschappen oplossing:	
Helderheid	helder als water
Kleur	lichtgele tint
Residu	nagenoeg geen

Voorbeeld I

De panelen die elektrolytisch bekleed waren in het elektrolytisch bekledingsbad van tabel D, resulteerden in een geleidend substraat met een elektrolytisch legeringsbekleding die 95% tin/5% bismut bevatte.

TABEL D

	ml/l	g/l
5 Totaal tin		15,0
Stannomethaansulfonaat-concentraat	48,7	
Bismut		12,0
Bismutmethaansulfonaat-concentraat	54,4	
Vrij methaansulfonzuur		250,0
10 69,5% methaansulfonzuur	253,0	
ULTRA STAN-100® primaire toevoeging oplossing (3-1/2% v/v)	35	
ULTRA STAN-100® activatoroplossing (2-1/2% v/v)	25	
Werktraject van kathodestroomdichtheid	[0,0022–0,015 A/cm ²]	
15 Kathodestroomrendement	95+%	

Voorbeeld II

De panelen die elektrolytisch waren bekleed in het elektrolytisch bekledingsbad van tabel E, resulteerden in een geleidend substraat met een elektrolytisch afgezette legeringsbekleding die 90% tin/10% bismut bevatte

TABEL E

	ml/l	g/l
25 Totaal tin		15,0
Stannomethaansulfonaat-concentraat	48,7	
Bismut		24,0
Bismutmethaansulfonaat-concentraat	109,0	
30 Vrij methaansulfonzuur		250,0
69,5% methaansulfonzuur	241	
ULTRA STAN-100® primaire toevoeging oplossing (3-1/2% v/v)	35	
ULTRA STAN-100® activatoroplossing (2-1/2% v/v)	25	
35 Werktraject van kathodestroomdichtheid	[0,0022–0,043 A/cm ²]	
Kathodestroomrendement	95+%	

Voorbeeld III

De panelen die elektrolytisch bekleed waren in het elektrolytisch bekledingsbad van tabel F, resulteerden in een geleidend substraat in een elektrolytisch afgezette legeringsbekleding die 42% tin/58% bismut bevatte. Deze verhouding van bismut tot tin omvat een eutectische bekleding.

TABEL F

	ml/l	g/l
45 Totaal tin		7,5
Stannomethaansulfonaat-concentraat	24,4	
50 Bismut		55,0
Bismutmethaansulfonaat-concentraat	275,0	
Vrij methaansulfonzuur		250,0
69,5% methaansulfonzuur	200,0	
ULTRA STAN-100® primaire toevoeging oplossing (3-1/2% v/v)	35,0	
55 ULTRA STAN-100® activatoroplossing (4% v/v)	40,0	

TABEL F (vervolg)

	ml/l	g/l
5 Werktraject van kathodestroomdichtheid Kathodestroomrendement	[0,0022–0,022 A/cm ²] 80%	

Voorbeeld IV

- 10 De panelen die elektrolytisch bekleed waren in het elektrolytisch bekledingsbad van tabel G, resulteerden in een geleidend substraat met een elektrolytisch afgezette legeringsbekleding die 14,5% tin/85,5% bismut bevatten.

TABEL G

	ml/l	g/l
15 Totaal tin		6,4
Stannomethaansulfonaat-concentraat	20,8	
20 Bismut		49,6
Bismutmethaansulfonaat-concentraat	228,0	
Vrij methaansulfonzuur		250,0
69,5% methaansulfonzuur	200	
ULTRA STAN-100® primaire toevoeging oplossing	35,0	
25 (3-1/2% v/v)		
ULTRA STAN-100® activatoroplossing (4% v/v)	40,0	
Werktraject van kathodestroomdichtheid	[0,0022–0,022 A/cm ²]	
Kathodestroomrendement	80%	
Verhouding van anode- tot kathodeoppervlak	2:1	

- 30 Legeringen van tin-bismut die kunnen worden vervaardigd volgens de onderhavige uitvinding omvatten: 1) 42% tin/58% bismut dat een eutectisch materiaal met een smeltpunt van ongeveer 138°C vormt, ongeveer 50°C lager dan de eutectische samenstelling tin-lood; en 2) 25/75 of 16/84 tin-bismutlegeringen als een sandwich vervaardigd tussen kunststofplaten voor het vervaardigen van een vervormbare gemetalliseerde kunststof. Van andere tin-bismutlegeringen kan worden verwacht, dat ze toepassing vinden in veel toepassingen die vroeger werden vervuld door tin-loodlegeringen.

40 Conclusies

1. Werkwijze voor het tegengaan van hydrolytische precipitatie van bismut bij een elektrolytische bekledingswerkwijze, waarbij een bekleding van een tin-bismutlegering, die ten minste 10 gew.% bismut bevat, elektrolytisch wordt afgezet uit een zuur en water bevattend elektrolytisch bekledingsbad, dat oplosbaar tin en bismut en methaansulfonzuur bevat, met het kenmerk, dat het zuur en water bevattende elektrolytisch bekledingsbad meer dan 200 g/l methaansulfonzuur bevat.
2. Toepassing volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat bij de elektrolytische bekledingswerkwijze een bekleding van een tin-bismutlegering met eutectische samenstelling elektrolytisch wordt afgezet.

Hierbij 1 blad tekening

