

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 761203 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 761203

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC¹)
C25D

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 29.04.1976

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 29.04.1976

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 07.11.1976

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

06.05.1975 US 574979

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • AMP Incorporated, Eisenhower Boulevard Harrisburg, Pa., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Davis, Thomas Francis, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Kemiallinen galvanointi tina-lyijy-seoksilla

Kemisk galvanisering med tenn-blylegeringar

AMP Incorporated, Eisenhower Boulevard, Harrisburg, Pennsylvania, Yhdysvallat

Kemiallinen galvanointi tina-lyijy-seoksilla - Kemisk galvanisering med tenn-bly-legeringar

Tämä keksintö kohdistuu metallialustan päällystämiseen kemiallisesti tina-lyijyseoksella. Kemiallinen galvanointiprosessi käsittää sähkökemiallisen korvausreaktion, joka riippuu alusmetallin asemesta sähkökemiallisessa jännitesarjassa liuoksesta saostettavan metallin suhteen. Silaus tapahtuu, kun liuenneen metallisuolan metalli korvautuu liuokseen upotetulla metallilla; tina silautuu tinasuolaa, esimerkiksi stannosuolaa sisältävästä liuoksesta. Kuparialusta voidaan silata tinalla liuoksesta happamissa olosuhteissa.

Silauskylpy, jota käytetään tina-lyijy-seoksen galvanoinniseksi kemiallisesti metallialustalle esiteltävän keksinnön mukaisesti, sisältää lyijy(II)-suolaa määrän, joka riittää muodostamaan 0,5 grammasta lyijyä litraa kohti aina suolan liukenemisrajaan asti ja sisältää se lisäksi rikkipitoista kompleksoivaa ainetta tinaa ja lyijyä varten. Kylpy sinänsä muodostaa keksinnön seuraavan kohteen. Keksintö on erikoisen arvokas galvanoidaessa tina-lyijy-seosta kuparille tai kuparipitoiselle alustalle ja tässä tapauksessa

kylvyn pH-arvon täytyy olla välillä 0,5 - 1,0. Metallialusta voi olla metalliosa tai painetun piirin osa; tällainen painettu piiri käsittää tavallisesti kuparia tai kupariseosta olevia johtimia esimerkiksi polyimidiä, polyeteenitereftalaattia tai polyolefiinia olevan kalvon tai impregnoitun lasikuidun, epoksihartsin tai jonkun muun levyn muodostamalla dielektrisellä alustalla.

Pääsy lyijy(II)-suolan lisäämiseksi kylpyyn on metallin saostumisnopeuden kasvu metallialustalle; on havaittu, että saostumisnopeutta voidaan suurentaa 500 prosenttiin asti kemiallisessa galvanointiprosessissa. Lisäksi sähköisistä galvanointiprosesseista poiketen tämä kasvanut saostumisnopeus saavutetaan ilman "whisker"-kasvua ja itse asiassa saadussa silauksessa oleva lyijy näyttää estävän tällaisten "whiskerien" kasvun. Lisäksi esiteltävä keksintö sallii paksumman pinnoituksen, kuin voidaan saavuttaa aikaisempien kemiallisten silausmenettelyjen avulla. Tunnetuissa menetelmissä suurin saavutettavissa oleva silauspaksuus on noin 0,0025 mm ja sen muodostuminen vaatii lähes 30 minuuttia. Lyijy(II)-suolaa sisältävässä kylvyssä voidaan silata 0,0044 mm vain viidessä minuutissa.

Lyijy(II)-suolan lisääminen silauskylpyyn johtaa tina-lyijy-seoksen saostumiseen, lyijyn ja tinan osuuksien tällaisessa metalliseoksessa vaihdellessa kylvyssä olevan lyijy(II)-suolan määrän mukaan. Tähän mennessä ei ole ollut mahdollista galvanoida kemiallisesti tina-lyijy-seosta, joka sisältää enemmän kuin 2 % lyijyä, mutta tämän keksinnön mukaan saostettu metalliseos voi sisältää aina 95 prosenttiin asti lyijyä. On havaittu, että 20/80-prosenttialueella lyijyn ja tinan prosentuaaliset osuudet kylvyssä vastaavat likimain todella metalliseokseen saostuneita prosentuaalisia osuuksia. Tämän alueen ulkopuolella ei suoraviivainen vastaavaisuus ole enää voimassa ja suhteellisesti enemmän sitä metallia, jonka pitoisuus on suurempi, saostuu, kuin kylvyn koostumuksesta olisi odotettavissa.

Esimerkkejä tämän keksinnön mukaisista kylvyistä, joita voidaan käyttää tina-lyijy-seoksen silaamiseksi (sisältäen erittäin vähän lyijyä) on esitetty seuraavassa taulukossa I:

Taulukko I

Liuoksen aineosat	Pitoisuus grammaa/litra	Suosittelava pitoisuus grammaa/litra
a. Stannokloridia (SnCl_2), hydr.	10 - 150	20 - 40
b. Lyijykloridia (PbCl_2)	0,1 - 12	2 - 6
c. Natriumhypofosfiittia ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	10 - 100	10 - 100
d. Tioureaa ($\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$)	10 - 100	40 - 100

(Taulukko 1 jatkuu)

e. Suolahappoa (HCl)	40 - 100 (ml/l)	40 - 100 (ml/l)
-------------------------	-----------------	-----------------

f. Gelatiinia	0,1 - 10	1,0 - 4,0
---------------	----------	-----------

Käytettävä lämpötila-alue: 38 - 93°C.

Esimerkiksi näistä kylvyistä on silattu 0,0044 mm tinaa metalliselle kuparille 5 minuutissa käyttölämpötilan ollessa 60 - 82°C. Suurin tähän mennessä saavutettu saostumisnopeus on 0,0025 mm minuutissa. Tinan kanssa saostuneen lyijyn määrä on noin 2 prosentin alueella ja suositelluista liuoksista saatuina pienempi kuin 1 prosentti.

Suolahapon lisääminen kylpyyn säätää sen voimakkaasti happamelle alueelle tinan silautumisen sallimiseksi kemiallisesti kuparille; näiden kylpyjen pH-arvo on noin 1. Lyijyn käyttö kylvyssä estää rikkihapon käytön liukenemattoman lyijysulfaatin muodostumisen vuoksi. Koska kylpy on suolahappoperustainen, lyijy ja tina lisätään edullisesti klorideina muiden ionien muodostumisen estämiseksi kylpyyn, mutta muitakin liukenevia suoloja voidaan käyttää. Lyijy- ja tinaoksideja voidaan myös käyttää, koska suolahappo muuttaa ne klorideiksi. Myös muita saostamattomia voimakkaita happoja voidaan käyttää, kuten bromivetyhappoa.

Natriumhypofosfiitti (joka kuitenkin ei ole oleellinen aineosa) parantaa tinakloridin liukenevuutta kylpyyn, auttaa todennäköisesti suolahappoa pitämään tinaionin stanno-tilassa (koska kemiallinen silaus ei etene stannitilasta) ja mahdollistuttaa kemiallisen silauksen etenemisen matalamassa lämpötilassa. Tiourea on kompleksoiva aine stanno- ja plumbo-klorideille. Muitakin kompleksoivia aineita (edullisesti myrkyttömiä), jotka muodostavat kelaatteja molempien metallien kanssa (liittyneinä rikkiatomin avulla) voidaan käyttää, esimerkiksi tiourea johdannaisia kuten tetrametyyli-tioureaa. Gelatiinia lisätään pinta-aktiiviseksi aineeksi, jolloin saadaan tasaisempi pinta (tasoitusvaikutus). Voidaan käyttää myös muita pinta-aktiivisia aineita, jotka liukenevat tähän systeemiin ja ovat siinä stabiileja, esimerkiksi alkyyli-fenoksy-poly-(oksietyleeni)-etanoleja ja ovat ne gelatiinia parempia raekoon pienentäjiä.

Tina ja lyijy täytyy molemmat lisätä kaksiarvoisina. Molempien prosenttimäärä määräytyy kylvyn kokonaispitoisuudesta ja käyttölämpötilasta. Lämpötilan kasvu suurentaa saostumisnopeutta ja lyijyn pitoisuuden suurentaminen tinan suhteen suurentaa saostumisnopeutta.

Esimerkki keksinnön mukaisesta kylvystä, jota voidaan käyttää juotos-tinana tunnetun tina-lyijyseoksen saostamiseen, joka sisältää 60 % tinaa ja 40 % lyijyä, on esitetty seuraavassa taulukossa II:

Taulukko II

PbCl_2	8,05 g/l
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	16,35 g/l
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	80 g/l
Tioureaa	150 g/l
HCl	80 ml/l

Käyttölämpötila 77°C.

Saostumisnopeus 0,0051 mm 5 minuutissa

0,0076 mm 10 minuutissa.

Kaikilla tinan ja lyijyn välisillä suhteilla suositeltava tinan ja lyijyn kokonaispitoisuus kylvyssä on 30 - 40 grammaa litraa kohti. Tina(II)-kloridin suuremman liukoisuuden vuoksi tämän suuremmat vaihtelut ovat mahdollisia pienillä metalliseosten lyijypitoisuuksilla kuin muulloin; kuitenkin myös näille metalliseoksille suositeltavien kylpyjen tulisi olla lähellä tätä aluetta.

Kylvyissä, joista galvanoidaan kemiallisesti metalliseoksia, joissa lyijypitoisuus on 90 - 95 %, tulisi lyijy(II)-kloridin pitoisuuden olla 15 - 25 grammaa litraa kohti ja tina(II)-klorididihydraatin pitoisuuden 6 - 10 grammaa litraa kohti. Saostettaessa 60/40-juotostinaa suositeltavat määrät ovat 15 - 25 grammaa litraa kohti tina(II)-klorididihydraattia ja 8 - 12 grammaa litraa kohti lyijy(II)-kloridia. Silattaessa metalliseosta, jossa on 10 % lyijyä ja 90 % tinaa, tulisi kylvyssä edullisesti olla 6 grammaa lyijy(II)-kloridia litraa kohti ja 25 grammaa tina(II)-klorididihydraattia litraa kohti. Lyijykloridi ei liukene näihin kylpyihin pitoisuuden ylittäessä likimain 25 grammaa litraa kohti.

Näissä jälkimmäisissä kylvyissä muiden aineosien pitoisuuksien tulisi olla 60 - 100 grammaa litraa kohti natriumhypofosfiittia, 100 - 150 grammaa litraa kohti tioureaa ja 50 - 100 millilitraa litraa kohti suolahappoa. Edellämainittujen alueiden yläpuolella olevia pitoisuuksia voidaan käyttää, mutta niistä ei ole mitään hyötyä ja ovat ne siten epätaloudellisia.

Muita esimerkkejä keksinnönmukaisista kylvyistä ja menetelmistä on esitetty seuraavissa taulukoissa III - V.

Taulukko III

$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20 g/l
PbCl_2	4 g/l
Tioureaa	100 g/l
HCl	80 ml/l
NaH_2PO_2	90 g/l
Gelatiinia	1 g/l

Käyttölämpötila 60 - 80°C.

Paksuus: 5 min. 77°C:ssa 0,0022 mm

5 min. 60°C:ssa 0,0014 mm

Silaus: tinaa yli 98 %.

Taulukko IV

$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20 g/l
PbCl_2	6 g/l
Tioureeaa	120 g/l
HCl	90 g/l
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	100 g/l
Gelatiinia	1 g/l

Käyttölämpötila: 60 - 80°C

Paksuus: 5 min. 60°C:ssa 0,0007 mm

5 min. 77°C:ssa 0,0034 mm

Silaus: tinaa yli 98 %.

Taulukko V

$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10 g/l
PbCl_2	15 g/l
Tioureeaa	100 g/l
HCl	80 ml/l
NaH_2PO_2	60 g/l

Käyttölämpötila 77 - 80°C; paksuus 5 min. 0,0076 mm

Silaus: 90 % lyijyä - 10 % tinaa.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä tina-lyijy-metalliseoksen saostamiseksi kemiallisesti metallialustalle, jolloin alusta upotetaan tinasuolaa sisältävään silauskylpyyn, t u n n e t t u siitä, että kylpy sisältää lisäksi kaksiarvoista lyijysuolaa ja rikkipitoista kompleksoivaa ainetta tinaa ja lyijyä varten.

2. Tinasuolaliuoksesta muodostuva kylpy tinalyijymetalliseoksen siilaamiseksi kemiallisesti metallialustalle patenttivaatimuksen 1 mukaan, t u n n e t t u siitä, että se lisäksi sisältää kaksiarvoista lyijysuolaa määrän, joka riittää muodostamaan lyijyä kylpyyn 0,5 grammasta litraa kohti ja aina suolan liukenemisrajaan asti sekä rikkipitoista kompleksointiainetta tinaa ja lyijyä varten.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen kylpy kuparin tai kuparipitoisen alustan galvanoinniseksi, t u n n e t t u siitä, että sen pH-arvo on välillä 0,5 - 1,0 ja että se sisältää tiourea johdannaista kompleksoivana aineena.

4. Patenttivaatimuksen 2 tai 3 mukainen kylpy, t u n n e t t u siitä, että tinasuola on tina(II)-kloridia ja lyijysuola on lyijy(II)-kloridia.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen kylpy, t u n n e t t u siitä, että se lisäksi sisältää natriumhypofosfiittia tina(II)-kloridin liukenemisen parantamiseksi.

Patentkrav

1. Sätt att medelst doppning belägga eller plätera en tenn-blylegering på ett metallsubstrat, varvid substratet doppas i ett pläteringsbad som innehåller ett tennsalt, k ä n n e t e c k n a t a v att badet även innehåller ett blysalt och ett svavel innehållande agens som bildar en komplex förening med tennet och blyet.
2. Bad innehållande en lösning av ett tennsalt för plätering eller beläggning medelst doppning av en tenn-blylegering på ett metallsubstrat med utförande av sättet enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a t a v att badet även innehåller ett blysalt i en mängd, som är tillräcklig för att bilda från 0,5 g bly per liter upp till gränsen för saltets löslighet, samt ett svavel innehållande agens som bildar en komplex förening med tennet och blyet.
3. Bad enligt krav 2 för plätering på ett substrat av eller innehållande koppar, k ä n n e t e c k n a t a v att badet har ett pH-värde mellan 0,5 och 1,0 och innehåller ett tiokarbamid-derivat såsom ett en komplex förening bildande agens.
4. Bad enligt krav 2 eller 3, k ä n n e t e c k n a t a v att tennsaltet utgöres av stannoklorid och blysaltet av blyklorid.
5. Bad enligt krav 4, k ä n n e t e c k n a t a v att det även innehåller kalciumhypofosfid för att bidra till lösning av stannokloriden.

761203

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patent-
ansökningar: _____

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja - Ansökningspublikationer,
utläggnings- och patenskrifter:

Suomi - Finland _____

Iso-Britannia - Storbritannien _____

Norja - Norge _____

Ranska - Frankrike _____

Ruotsi - Sverige _____

Saksa - BRD - Tyskland _____

Sveitsi - Schweiz _____

Tanska - Danmark _____

USA

3.050.410 (117-130)

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja
vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P

2.9.1980 10

Allekirjoitus