

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 690 146 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
03.01.1996 Patentblatt 1996/01

(51) Int. Cl.⁶: **C23C 18/31**

(21) Anmeldenummer: 95109306.1

(22) Anmeldetag: 16.06.1995

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT SE

(30) Priorität: 29.06.1994 DE 4422756

(71) Anmelder: Th. Goldschmidt AG
D-45127 Essen (DE)

(72) Erfinder:
• Guhl, Dieter, Dr.
D-45529 Hattingen (DE)
• Honselmann, Frank
D-45701 Herten (DE)

(54) **Selbstregulierende, saure Elektrolyte zur Tauchverzinnung von Aluminiumlegierungen**

(57) Saure Elektrolyte zur Tauchverzinnung von Aluminiumlegierungen, enthaltend Zinnsalze, Tenside und Halogenionen liefernde Zusätze, wobei als Halogenionen liefernde Zusätze Fluorokomplexe, bei denen der optimal wirksame Halogengehalt der maximalen Löslichkeit entspricht, zugesetzt sind.

EP 0 690 146 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft selbstregulierende halogenhaltige Zusätze für saure Elektrolyte zur Tauchverzinnung von Substraten aus Aluminiumlegierungen.

Wie z. B. aus EP-A-0 278 752 bekannt ist, können mit sauren, halogenhaltige Zusätze enthaltenden Zinnsalzelektrolyten Aluminiumlegierungen im Austauschverfahren verzinkt werden. Alle dort namentlich genannten Halogenverbindungen werden dabei deutlich unterhalb ihrer Löslichkeit im Elektrolyten angewendet. Dies bedeutet, daß diese Verbindungen bei laufendem Gebrauch der Elektrolyte regelmäßig analysiert (relativ aufwendige Analysen) und eingestellt werden müssen, um ihren Gehalt in den notwendigen Bereichen zu halten.

Die vorliegende Erfindung befaßt sich deshalb mit dem technischen Problem, halogenhaltige Zusätze zu finden, mit welchen es gelingt, den wirksamen Halogengehalt praktisch annähernd konstant zu halten, ohne daß hierzu relativ aufwendige Analysen und entsprechende Einstellungen nötig werden und so ohne großen Aufwand eine gleichbleibende Verzinnungsqualität erzielt wird.

Dies ist gelungen, indem den Elektrolyten als halogenhaltige Zusätze Fluorokomplexe zugegeben wurden, bei welchen der optimal wirksame Halogengehalt der maximalen Löslichkeit der Wirksubstanz im Elektrolyten entspricht. Damit erreicht man bei mäßiger Überdosierung des halogenhaltigen Zusatzes durch Wahl einer Konzentration, die leicht oberhalb des Löslichkeitsproduktes unter Einsatzbedingungen liegt, einen relativ konstanten Wirkstoffgehalt im gewünschten Bereich. Bevorzugt sind die Fluorokomplexe Na_2SiF_6 und KBF_4 .

BeispieleElektrolyt 1

100 g/l H_2SO_4
40 g/l SnSO_4
2 g/l Gelatine
0,1 g/l Polyoxyethylenether des Stearylalkohols mit 20 Oxyethyleneinheiten
8 g/l Na_2SiF_6 dies entspricht einem gelösten Gehalt von 7,5 g/l im Elektrolyten bei 20°C

Elektrolyt 2

100 g/l H_2SO_4
40 g/l SnSO_4
2 g/l Gelatine
0,1 g/l Polyoxyethylenether des Stearylalkohols mit 20 Oxyethyleneinheiten
8 g/l KBF_4 dies entspricht einem gelösten Gehalt von 7 g/l im Elektrolyten bei 30°C

Elektrolyt 3 (Vergleichsbeispiel)

Als halogenhaltiger Zusatz wird HBF_4 eingesetzt, die deutlich unterhalb ihrer Löslichkeit im Elektrolyten angewendet werden muß, um störende Nebenreaktionen zu vermeiden und befriedigende Abscheidungsergebnisse zu erhalten.

100 g/l H_2SO_4
40 g/l SnSO_4
2 g/l Gelatine
0,1 g/l Polyoxyethylenether des Stearylalkohols mit 20 Oxyethyleneinheiten
3,5 g/l HBF_4
Hinweis: Es sind deutlich mehr als 300 g/l HBF_4 bei 30°C im Elektrolyten löslich.

Substrate

Probestücke aus einer Aluminiumlegierung mit 10 bis 15 % Si, 1 bis 1,5 % Cu, 1 bis 1,5 % Mg und 1 bis 1,5 % Ni.

Vorbehandlung

Die Substrate wurden in an sich bekannter Weise entfettet, bebeizt und gespült.

Verzinnung

Die Substrate wurden für die Dauer von 5 Minuten in den Elektrolyten getaucht.

Verzinnungsergebnisse

1. Elektrolyt 1

a) Verzinnung mit neu angesetzten Elektrolyten

Es wurde eine gleichmäßige, glatte, 1,8 µm dicke Zinnschicht abgeschieden.

b) Verzinnung in einem gebrauchten Elektrolyten

Es wurden nach entsprechenden Analysen insgesamt 80 g/l SnSO_4 und 20 g/l H_2SO_4 zugegeben. Weiter wurden zusammen mit dem SnSO_4 insgesamt 16 g/l Na_2SiF_6 empirisch ergänzt (z. B. in Form einer krist. Zubereitung von SnSO_4 und Na_2SiF_6).

Es wurde eine gleichmäßige, glatte, 1,8 µm dicke Zinnschicht abgeschieden.

2. Elektrolyt 2

a) Verzinnung im neu angesetzten Elektrolyten

Es wurde eine gleichmäßige, glatte, 1,4 µm dicke Zinnschicht abgeschieden.

b) Verzinnung in einem gebrauchten Elektrolyten

Es wurden nach entsprechenden Analysen insgesamt 60 g/l SnSO_4 und 18 g/l H_2SO_4 zugegeben. Weiter wurden zusammen mit dem SnSO_4 insgesamt 12 g/l KBF_4 empirisch ergänzt (z. B. in Form

einer krist. Zubereitung von SnSO_4 und K_2SO_4 und einer flüssigen Zubereitung von H_2SO_4 und HBF_4 , so daß das KBF_4 im Elektrolyten gebildet wird).

Es wurde eine gleichmäßige, glatte, $1,3 \mu\text{m}$ dicke Zinnschicht abgeschieden.

5

3. Elektrolyt 3 (Vergleichsbeispiel)

a) Verzinnung im neu angesetzten Elektrolyten

Es wurde eine gleichmäßige, glatte, $2,1 \mu\text{m}$ dicke Zinnschicht abgeschieden.

10

b) Verzinnung in einem gebrauchten Elektrolyten

Es wurden nach entsprechenden Analysen insgesamt 60 g/l SnSO_4 , $17 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4$ und $3,6 \text{ g/l HBF}_4$ ergänzt.

15

Es wurde eine gleichmäßige, glatte, $1,8 \mu\text{m}$ dicke Zinnschicht abgeschieden.

Anders als in Beispiel Nr. 1 und Nr. 2 mußte der halogenhaltige Zusatz mehrmals relativ aufwendig analysiert werden.

20

Der HBF_4 -Gehalt wurde insgesamt viermal analysiert und ergänzt und konnte so zwischen $2,8$ und $3,8 \text{ g/l}$ gehalten werden. Dies ist notwendig, da die Schichtdicke bei einem zu niedrigen HBF_4 -Gehalt zu dünn wird bzw. bei einem zu hohen HBF_4 -Gehalt unwirtschaftlich dick wird, bei Gehalten über 15 g/l HBF_4 außerdem nur noch sehr schlecht haftet.

25

Die Analysen erfolgten nach einem alkalischen Aufschluß der Badproben durch eine Fluoridbestimmung mit einer selektiven Elektrode.

30

Versuche, den HBF_4 -Gehalt mit einfacheren Analysemethoden, z. B. mit selektiven Fluoroboratelektroden, oder gravimetrisch, z. B. durch Fällung mit Nitron zu bestimmen, scheiterten, da das SnSO_4 , die H_2SO_4 bzw. die Gelatine bei diesen Analysemethoden störte.

35

Patentansprüche

1. Saure Elektrolyte zur Tauchverzinnung von Aluminiumlegierungen, enthaltend Zinnsalze, Tenside und Halogenionen liefernde Zusätze, dadurch gekennzeichnet, daß als Halogenionen liefernde Zusätze Fluorokomplexe, bei denen der optimal wirksame Halogengehalt der maximalen Löslichkeit entspricht, zugesetzt sind. 40
45
2. Saure Elektrolyte gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Fluorokomplexe in Konzentrationen oberhalb des Löslichkeitsproduktes zugesetzt sind. 50
3. Saure Elektrolyte gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Fluorokomplexe Na_2SiF_6 und KBF_4 sind. 55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 10 9306

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	CH-A-224 660 (PERNER) * Seite 1, Spalte 1, Zeile 22 * * Seite 1, Spalte 2, Zeile 36 * -----	1-3	C23C18/31
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C23C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchemort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 6. Oktober 1995	Prüfer Nguyen The Nghiep, N
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1500 03.82 (PM/C03)