

УДК 621.357.1

ПРОЦЕС ОЛОВ'ЯНУВАННЯ: ОГЛЯД

Шестерик А. С.

Київський національний університет технологій та дизайну

Мета. Провести літературний огляд вітчизняних та закордонних джерел інформації за тематикою присвяченою процесу олов'янування та особливостям роботи з ними.

Методика. Аналіз відкритих літературних джерел методом порівняльної характеристики.

Результати. Встановлено, що сучасні електрохімічні виробництва застосовують в переважній більшості кислі електроліти через їхню високу розсіювальну здатність та довготривалу стійкість.

Наукова новизна полягає в тому що, проаналізовано сучасний ринок надання гальванічних послуг, на прикладі олов'янування.

Практична значимість. Узагальнено напрацювання вчених-практиків та їхніх рекомендацій щодо процесу олов'янування, що дозволило краще зрозуміти розглянуту проблему.

Ключові слова: електрохімічне олов'янування, електроліти, густина струму, гальваніка

Потреба в значному зростанні виробництва продукції машинобудування, товарів широкого вжитку, підвищення якості продукції, скорочення матеріально-енергетичних і трудових ресурсів при виготовленні промислових виробів диктує необхідність у відповідному збільшенні обсягів тих виробництв, які забезпечують надійний захист виробів від корозії, зниження їх металоємності і поліпшення товарного вигляду.

У вирішенні цих питань суттєва роль відводиться гальванотехніці, яка в зв'язку з бурхливим розвитком різних галузей промисловості, виникненням нових галузей техніки в останні десятиліття, перетворилася в досить розгалужений і спеціалізований спосіб виробництва. Немає жодної галузі промисловості, де б електрохімічні, хімічні й анодно-оксидні покриття не знаходили самого широкого застосування.

Олово, як гальванічне покриття цікаве тим, що стійке у воді, не кородує у вологому повітрі, навіть при вмісті сірко-з'єднань, а також стійкий в тропічному кліматі. Це метал світло-сірого кольору з густиною $7,3 \text{ г/см}^3$; та питомим електроопором – $0,115 \text{ Ом}\cdot\text{мм}$, для якого характерні високі пластичність і в'язкість. Проте, як і всі метали олово здатне до руйнування. Зокрема у мінеральних кислотах швидкість корозії олова в значній мірі залежить від наявності в розчинах кисню, який різко збільшує її. Домішки з низькою перенапругою водню також підсилюють корозію

олова, також внаслідок того що стандартний потенціал олова електропозитивніший ніж у заліза, воно не здатне захистити його від атмосферної корозії. Електрохімічний захист від корозії олов'яні покриття забезпечують виробам із міді. Олов'яні покриття - ефективний бар'єр для сірки і азоту.

Олово та його покриття не повинні контактувати з вуглецевою сталлю і магнієм через значну корозію при контакті з цими сполученнями. Особливістю олова є його порівняно висока стійкість в більшості органічних кислот і органічних сполук, а також нешкідливість сполук олова для людського організму.

З урахуванням особливостей олова його покриття застосовуються в промисловості в наступних випадках:

- у виробництві білої (консервної) жерсті для упаковки харчових продуктів. На ці цілі витрачається 30-40% усього виробленого олова. Останнім часом з білої жерсті виготовляють також упаковки парфумерних, хімічних, лакофарбових та інших продуктів, її також використовують в радіотехніці, приладобудуванні, автомобілебудуванні та інших галузях;
- при забезпеченні технологічних операцій: вальцювання, штампування, витяжки (нанесення високопластичного олов'яного покриття значно підвищує ефективність таких операцій);
- для створення шару чи сплавів, що покращують паяльність деталей приладів і радіоапаратури. Останнім часом для цієї мети все ширше застосовуються сплави олова зі свинцем, цинком, нікелем, кадмієм і вісмутом;
- для надання поверхні деталей, що піддаються тертю антифрикційних властивостей;
- з метою захисту кабелю від дії сірки, що знаходиться в ізоляційному шарі гуми;
- для місцевого захисту сталевих виробів від азотування;
- при декоративній обробці виробів текстурними олов'яними покриттями «кристаліти»;
- з метою захисту від корозії посуду та виробів для зберігання й обробки харчових продуктів;
- для герметизації різьбових з'єднань.

Рекомендовані товщини олов'яних покриттів (визначаються призначенням виробів): для білої жерсті – 1,5-2,5 мкм; для паяння деталей – 6-9 мкм (при підшарі нікелю 9-18 мкм); для кілець підшипників 3-5 мкм; сепараторів – 7-20 мкм; для захисту

кабелю від дії сірки – 6-9 мкм; для місцевого захисту сталевих виробів від азотування – 6-9 мкм; в декоративній обробці «кристаліт» – 3-5 мкм; при захисті посуду від корозії – 18-24 мкм; при герметизації різьбових з'єднань – 10-20 мкм.

Постановка завдання

Застосування олова та олов'яних покриттів обмежується порівняно вузьким інтервалом робочих температур: від +232 °С (температури плавлення) до 18 °С (температури переходу в іншу модифікацію – «олов'яну чуму»), а також його нестачею у зв'язку зі значним споживанням і обмеженими розвіданими запасами. В такому випадку, заміною олов'яним покриттям служать: в консервної промисловості – алюмінієві, хромові покриття в поєднанні з харчовими лаками; при витяжці, штампуванні - спеціальні мастила (наприклад, укреноли і т.п.); при паянні – сплави олова; як антифрикційні покриття – неметалеві матеріали (наприклад, графіт, дисульфід молібдену, нітрид бору); метали (наприклад, срібло, свинець), композиційні матеріали на основі міді, нікелю, срібла з включенням неметалічних антифрикційних компонентів (сульфідів, оксидів і ін.); пластмаси; текстуровані декоративні покриття на основі, наприклад, алюмінію, цинку. Отже, цілком очевидним є потреба в олов'яних покриттях, адже воно займає свою нішу в побутовому житті людини. У зв'язку з цим було поставлено за мету проаналізувати сучасний ринок надання електрохімічних послуг та визначити, який тип електролітів являється актуальним на даний час серед виробників гальванічних покриттів.

Результати дослідження

Олов'яні покриття після обробки в гліцерині набувають блискучої поверхні, що збільшує їх корозійну стійкість. Оплавлення олов'яних покриттів ведуть в гліцерині (950 г/л гліцерину і 50 г/л диетиламіну сірчаноокислого) при $250 \pm 10^\circ\text{C}$ протягом 1-2 с або в касторовій олії $200 \pm 10^\circ\text{C}$ протягом 1-2 с. Отримані таким чином покриття добре паяються та не втрачають цю властивість протягом тривалого часу.

Гарний вигляд білих олов'яних покриттів та їх висока хімічна стійкість в звичайних атмосферних умовах, і особливо в органічних кислотах, безумовно забезпечили їм широке застосування для захисту металів від корозії, проте на зміну олова все частіше приходять сплави на його основі: олово-мідь, олово-свинець, олово-вісмут, олово-нікель. Ці сплави не тільки забезпечують корозійну стійкість таких металів, як залізо, мідь і алюміній, але й мають гарний зовнішній вигляд і володіють спеціальними властивостями, наприклад, сплав Sn-Cu – хорошою електропровідністю,

Sn-Ni – високою зносостійкістю, Sn-Bi – відмінною паяльністю, що зберігається протягом тривалого часу без оплавлення.

Зазвичай, для отримання олов'яних покриттів застосовують кислотні та лужні електроліти.

У лужних електролітах олово переважно знаходиться у вигляді чотирьохвалентних іонів. Лужні електроліти характеризуються дуже хорошою розсіювальною здатністю, що дозволяє отримувати рівномірні покриття на деталях складних профілів. Якщо олово знаходиться в лужному електроліті у вигляді двовалентних іонів, навіть при незначних кількостях, то воно зумовлює утворення губчастих осадів.

Таблиця 1

Лужні електроліти олов'янування

Показники	пірофосфатний	триполіфосфатний	станатний
олово (мет.), г/л	67-77	–	–
пірофосфат калію, г/л	520-560	–	–
хлорид гідрозина, г/л	8-12	–	–
Емульгатор, г/л	3-5	–	–
хлорид олова, г/л	–	112	–
триполіфосфат калію, г/л	–	720	–
іодит калію, г/л	–	0,5	–
хлорид амонію, г/л	–	90	–
станат натрію, г/л	–	–	50-100
їдкий натр, г/л	–	–	8-15
Ацетат натрію, г/л	–	–	15-30
Клей столярний, г/л	2,0-2,5	8	–
Температура, °С	40-80	15-25	60-70
Густина струму, А/дм ²	≤6	≤1	2 ÷ 3
pH	8 ÷ 8,5	7,5 ÷ 8,5	

Так, наприклад, на ОАО «Меридіан» (м. Київ, Україна) серед перерахованих послуг зазначається нанесення покриття олово-кадмій. Для отримання такого покриття можна використовувати електроліт наступного складу при дотриманні певних технологічних умов: хлорид олова 30-35 г/л, хлорид кадмію 10-15 г/л, фторид амонію 45-55 г/л, клей 1-2 г/л, фенідон 1-3 г/л. Процес осадження рекомендують проводити при рН 3-5, температурі 20-25 °С та густині струму 1-5 А/дм² з використанням анодів зі сплаву олово-кадмій евтектичного складу [5].

Хлориди олова і кадмію є джерелами іонів розряджаються на катоді. Комплексоутворювач (фтористий амоній) зближує потенціали осадження металів.

Присутність клею в складі електроліту теж відіграє позитивну роль, адже за його присутності структура гальванічного покриття стає дрібнішою і світлішою, а утворення дендритів зводиться до мінімуму, внаслідок вибіркової адсорбції клею на найбільш розвинених елементах зростаючих кристалів. Фенідон своєрідно впливає на адсорбцію колоїдів, а сам не вступає в зв'язок з іонами Sn і не впливає на потенціал їх розряду.

Стійкість розчину практично не змінюється з часом, електроліт прозорий. Осади світлі, матові, щільні дрібнокристалічні, дендритів немає.

У кислих електролітах олово знаходиться переважно у вигляді двовалентних іонів. Схильність його до окислення незначна, але за відсутності достатньої кількості вільної кислоти розчини солей олова піддаються як окисленню, так і гідролізу. Як правило, використовуються в промисловості кислі електроліти лудіння які є стійкими в експлуатації. В електролітів високий вихід за струмом, в них допустимі високі густини струму, що супроводжуються високою швидкістю осадження. Однак, кислі електроліти лудіння не можна використовувати без органічних добавок, так як навіть при найвищих густинах струму відбувається прискорене зростання окремих кристалів з утворенням дендритів.

В якості органічних добавок, що перешкоджають утворенню дендритів і сприяють отриманню щільної дрібнокристалічної структури покриття, застосовуються столярний клей, фенол, желатин, β -нафтол, крезол та інші речовини.

Найбільш поширеними кислими електролітами лудіння є сульфатні, фторборатні та галогенідні.

Для осадження блискучих покриттів на підприємствах застосовують електроліт наступного складу (г/л) і режими роботи: сульфат олова SnSO_4 80-100, сірчана кислота H_2SO_4 140-160, деревосмоляне масло або дьоготь, мл/л 8-10, суміш спиртів 0,8-1,0, температура електроліту $15-25^\circ\text{C}$, густина струму, D_k , А/дм² 2-6 досягає верхньої межі при перемішуванні електроліту. Суміш спиртів, запропонована Е. С. Бруком в якості блискоутворюючої добавки, складається з гексилового (10%), гептилового (45%) і октилового (45%) спиртів.

На стаціонарній ванні застосовують електроліт блискучого лудіння наступного складу (г/л) і режиму роботи: сульфат олова SnSO_4 40-60, сірчана кислота H_2SO_4 100-120, формалін CH_2O , мл/л 4-6, ацетилацетон, мл/л 2,5-3,5, синтанол ДС-10 2-3, густина струму, D_k , А/дм² 2-3, вихід за струмом 95-98%. Суттєвою особливістю блискучих

олов'яних покриттів є хороша здатність їх до пайки після тривалого зберігання (180 днів); хороший декоративний вигляд і підвищені захисні властивості.

Електроліт підлягає обов'язковій проробці струмом для видалення можливих домішок міді. Такий електроліт слід коригувати не рідше двох разів на місяць за даними хімічного аналізу на вміст олова, сірчаної кислоти та сульфату натрію. Продукт ОС-20 додають в електроліт в залежності від зовнішнього вигляду покриття.

Сульфатний електроліт успішно застосовується на заводі Metallchemie (м. Київ, Україна) [6]. Основні компоненти та умови роботи електроліту наведені в таблиці 2.

Таблиця 2

Склад та режим роботи електроліту KORONA (Metallchemie, Україна)

	Гранично допустимі значення	Оптимальні значення
Олово (як метал)	7,5 – 22,5 г/л	15 г/л
Сульфатна кислота (H ₂ SO ₄)	140 – 220 г/л	185 г/л
Температура	15 – 30 °С	21 °С
Катодна густина струму		
для підвісочних виробів	0,1 – 4 А/дм ²	1,5 А/дм ²
для барабанних виробів	0,5 – 3 А/дм ²	1,5 А/дм ²
Анодна густина струму	0,1 – 3 А/дм ²	1,0 А/дм ²
швидкість осадження	близько 1 мкм/хв. при 2 А/дм ²	

Для приготування такого електроліту необхідно у 50-60 л повністю знесоленої води при постійному перемішуванні розчинити 10 л хімічно чистої сірчаної кислоти H₂SO₄ (густина – 1,84 г/см³).

Окремо розмішати 3 кг сульфату олова (II) з холодною водою і, постійно перемішуючи, розчинити в ще теплій сірчаній кислоті. Потім долити холодної води до 95 л. Після того як розчин охолоджений до 25 °С, додати 2 л Ansatzlösung KORONA "A", 0,5 л Glanzzusatz KORONA "E" і 0,4 л Glanzzusatz KORONA "R" попередньо ретельно розбавивши добавки в воді. Довести об'єм електроліту до 100 л дистильованою водою.

Виробники стверджують, що олов'яне покриття KORONA – дуже міцне та стійке до потемніння. Таке покриття добре піддається паянню, а розчин працює в широкому

діапазоні густин струму та температури. Отримані покриття характеризуються рівномірною товщиною шару.

Борфтористоводневі електроліти лудіння дозволяють застосовувати високу катодний густину струму при кімнатній температурі. Хороша розчинність борфтористоводневої солі олова забезпечує підвищену концентрацію іонів олова в електроліті. Розсіююча здатність такого електроліту досить висока. Осади олова виходять світлими та дрібнозернистими.

Склад електроліту (г/л) і режим роботи наведені в таблиці 3.

Таблиця 3

Склад та режим борфторводневого електроліту

Борофторид олова, $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$	180-200
Борфторводнева кислота, HBF_4	45-60
Борна кислота, H_3BO_3	25-30
Столярний клей	3-5
Густина струму, D_k , А/дм ²	4-5
Густина струму при перемішуванні, D_k , А/дм ²	10-12
Температура, °С	18-25

Галогенідні електроліти застосовують переважно при виробництві білої жерсті і для покриття більш складних деталей, так як розсіювальна здатність їх вище, ніж у сульфатних або фторборатних електролітів.

Таким чином, у кислих електролітах іони олова двовалентні, в лужних – чотирьохвалентні. Кожен з цих електролітів має свої переваги і недоліки. У кислих електролітах можна застосовувати значно вищу катодну густину струму, ніж в лужних, і осаджувати олово з виходом за струмом, близьким до 100%. Електрохімічний еквівалент олова в два рази більше, ніж в лужних електролітах. В цілому швидкість лудіння в кислих електролітах в кілька разів вище, ніж в лужних. Поряд з цим кислі електроліти для лудіння мають ряд суттєвих недоліків: мала катодна поляризація при осадженні олова та утворення крупнокристалічних покриттів. Лише при наявності в електроліті поверхнево активних речовин утворюються покриття, задовільні за фізичними властивостями.

Висновки

1. В роботі проведено порівняльний аналіз основних типів електролітів, які набули найбільш широкого застосування у сучасній електрохімічній промисловості.
2. В результаті порівняння встановлено, що сучасні електрохімічні виробництва застосовують в переважній більшості кислі електроліти через їхню високу розсіювальну здатність та довготривалу стійкість.

Список використаних джерел

1. Михайлов Б. Н. Защита металлов от коррозии / Б. Н. Михайлов, А. Н. Баранов // Иркутск: ИрГТУ. – 2007.
2. Михайлов Б. Н. Защитные неметаллические покрытия / Б. Н. Михайлов // Иркутск: ИрГТУ, 2005.
3. Колесник А. И. Учебно-методическое пособие к выполнению курсовой работы: «Технико-экономическое обоснование нового производства» / А. И. Колесник, Т. М. Зеленцова. – 2003.
4. Михайлов Б. Н. Эколого-технологические аспекты технической электрохимии / Б. Н. Михайлов // Иркутск: ИрГТУ. – 2010.
5. Пат. 865996 C25D 3/60 СССР Электролит для осаждения покрытий из сплава олово-кадмий / А. К. Кривцов, В. А. Хамаев, Л. А. Павельева, Г. И. Грязнова, Ю. В. Карабинов. №865996; заявл. 18.01.80; опубл. 23.09.81.
6. Кислый электролит блестящего оловянирования KORONA [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://metallchemie.prom.ua/p3606107-kislyj-elektrolit-blestiaschego.html>

References

1. Mikhailov, B.N. (2007). *Zaschita metalov ot korozii* [Protection of metals against corrosion] Irkutsk: IrGTU. – 206 p. [in Russian].
2. Mikhailov, B.N. (2005). *Zaschitnye nemetalicheskie pokrytia* [Protective non-metallic coatings] Irkutsk: IrGTU. – 157 p. [in Russian].
3. Kolesnik, A.I. (2003). *Uchebno-metodicheskoe posobie k vypolnenii kursovoi raboty: «Tekhniko-ekonomicheskoe obosnovanie novogo proizvodstva»* [Educational-methodical manual for the course work: "Feasibility study of a new production"]. – 21 p. [in Russian].
4. Mikhailov, B.N. (2010). *Ekologo-tekhnologicheskie aspekty tekhnicheskoi elektrokhimii* [Ecological and technological aspects of technical electrochemistry] Irkutsk: IrGTU. – 268 p. [in Russian].
5. Pat. 865996 C25D 3/60 SSSR *Electrolit dlya osazdenia pokrytii iz splava olovo-kadmiy* [Electrolyte for the deposition of tin-cadmium alloy coatings] no. 865996; zaiavl. 18.01.80; opubl. 23.09.81. [in Russian].
6. *Kislyi elektrolit blestiaschego olovianirovania KORONA* [Acidic electrolyte of brilliant tinning KORONA]. Retrieved from: <https://metallchemie.prom.ua/p3606107-kislyj-elektrolit-blestiaschego.html>. [in Russian].

Процесс оловянирования: обзор**Шестерик А. С.***Киевский национальный университет технологий и дизайна*

Цель. Провести литературный обзор отечественных и зарубежных источников информации по тематике посвященной процессу оловянирования и особенностям работы с ними.

Методика. Анализ открытых литературных источников методом сравнительной характеристики.

Результаты. Установлено, что современные электрохимические производства применяют в большинстве случаев кислые электролиты из-за их высокой рассеивающей способности и долговременной устойчивости.

Научная новизна заключается в том, что, проанализирован современный рынок предоставления гальванических услуг, на примере оловянирования.

Практическая значимость. Обобщены наработки ученых-практиков и их рекомендаций относительно процесса оловянирования, что позволило лучше понять рассматриваемую проблему.

Ключевые слова: электрохимическое оловянирование, электролиты, плотность тока, гальваника

Process of tinning: overview**Shesteryk A.***The Kiev national university of technologies and design*

Purpose. To make a literature review of national and foreign sources of information devoted to the electrochemical process of tinning and the characteristics of them.

Methodology. Analysis of the open literature sources by method of comparative characteristics.

Findings. Revealed that the electrochemical current production is used in most acidic electrolytes because of their high scattering ability and long-term stability.

Originality. Analyzes the market of electroplating services for example tinning.

Practical value. Summarized achievements of scientists and their recommendations on the process tinning, which allowing a better understanding of the matter under consideration problem.

Keywords: electrochemical tinning, electrolytes, current density, electroplating