

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 129 749

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 80 05 30 /P. 224 620/

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 81 12 11

Opis patentowy opublikowano: 1985 12 30

CAPIELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.³ C25D 3/48
C25D 3/62

Twórcy wynalazku: Bronisław Inglot, Jan Socha, Małgorzata Daroszeńska

Uprawniony z patentu: Instytut Mechaniki Precyzyjnej, Warszawa /Polska/

KĄPIEL DO GALWANICZNEGO OSADZANIA POWŁOK ZE STOPÓW ZŁOTA Z MIEDZIĄ

Przedmiotem wynalazku jest kąpiel do galwanicznego osadzania powłok ze stopów złota z miedzią. Kąpiel oparta jest na poliaminowym siarczynie złotawym oraz na poliaminowym kompleksie miedzi.

Znane kąpiele do galwanicznego osadzania stopów złota z miedzią zawierają złoto i miedź w postaci kompleksów cyjankowych. Do złocenia dekoracyjnego znane są również kąpiele z cyjankowym kompleksem złota i wersenianowym kompleksem miedzi. Wadą wszystkich kąpielei cyjankowych jest ich duża toksyczność, a wspólną cechą osadzanych z nich powłok - niejednorodność i duże naprężenia własne. Z punktu widzenia czynnika kompleksującego złoto i miedź, zupełnie odmiennymi są kąpiele siarczynowe, oparte na poliaminowo-siarczynowych kompleksach złota jednowartościowego oraz na kompleksowym związku miedzi z kwasem etylenodwumionoczworoctowym.

Znana jest z opisu patentowego polskiego nr 88 179 kąpiel do galwanicznego osadzania stopów złota, zwłaszcza z kadmem, oparta na siarczynowym kompleksie złota. Ta znana kąpiel zawiera 6 - 20 g/l złota w postaci kompleksu siarczynowego, 0,1 - 1 mola/litr siarczynu metalu alkalicznego, 0,1 - 200 g/l poliaminy o ilości grup aminowych od 2 - 400, 30 - 300 g/l kwasu organicznego, 10 - 30 g/l czynnika buforującego i 0,1 - 2 g/l kadmu.

Znana jest z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 787 463 kąpiel do osadzania stopów złota, w której aminy stosowane są jako związki kompleksujące złoto, natomiast jako czynnik kompleksujący miedź i inne metale wymienia się kwas EDTA /etylenodwumionoczworoctowy/.

Znana jest z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 666 640 kąpiel i sposób galwanicznego osadzania powłok złotych twardych i o wysokim połysku. Kąpiel zawiera dodatki rozpuszczalnych związków arsenu, antymonu i seleny, rozpuszczalną sól złota i związki chelatujące dodane w celu poprawienia własności powłoki. W tej znanej kąpiele jako sól złota stosuje się siarczyno-złocien metalu alkalicznego w ilości od 2 - 82 g/l, siarczyny i siarczan sodu w ilości 0 g/l do nasycenia, rozpuszczalne związki kadmu, miedzi lub niklu w ilości od 0 g/l do 50 g/l, rozpuszczalne związki arsenu w ilości od 0,5 do 1500 mg/litr i organiczne kwasy chelatujące, posiadające określającą trwałość związku, wartość pk od 12 - 22 w ilości od 0 do 200 g/l. Dodaje się także jony takich metali, jak cynk, ind, żelazo lub kobalt. Jako związki chelatujące stosuje się sól sodową EDTA. Kąpiel pracuje w temperaturze

od 35 do 60°C. Konkretnie znane kąpiele zawierają siarczyno-złocien sodowy w ilości około 8 g/l, siarczyn sodowy, siarczan sodowy, sól sodową EDTA i siarczan kadmu w ilości 0,25 g/l. Wskazano jednak, że zamiast soli kadmu mogą być sole Cu, Zn, In, Te, Ni lub Co.

Wadą znanych kąpielei jest stosowanie soli kwasu EDTA, jako związków kompleksujących, co powoduje reakcję jonu złota w kąpielu i wytrącenie złota metalicznego. Inną wadą znanych kąpielei jest występujące zbyt małe współosadzanie się miedzi ze złotem, co nie daje możliwości uzyskania wymaganej ilościowej proporcji współosadzania miedzi ze złotem.

Kąpiele siarczynowe, jako kąpiele nie zawierające substancji silnie toksycznych, w mniejszym stopniu zatrują środowisko naturalne i stanowią mniejsze zagrożenie dla obsługi. Powłoki osadzone w kąpielach siarczynowych są plastyczne, twarde i mają wysoki połysk. Jednakże, z technologicznego punktu widzenia, kąpiele siarczynowych zawierających wersenian nie można zakwalifikować do kąpielei przemysłowych przede wszystkim dlatego, że są one nietrwałe. W kąpielach zawierających wersenian zachodzi stosunkowo szybko proces chemicznej redukcji złota, które wypada z roztworu w postaci proszku. Ponadto dobra jakość powłok uwarunkowana jest stałą wartością pH równą 6,5. Utrzymanie pH na stałym poziomie w warunkach przemysłowych w kąpielu zawierającej wersenian jest bardzo trudne.

Kąpiel do galwanicznego osadzania powłok ze stopów złota z miedzią, stanowiąca roztwór wodny zawierający siarczyno-złocien metali alkalicznych skompleksowany poliaminą, związek miedzi, siarczyn metalu alkalicznego, związki buforujące, związki chelatujące i polepszające przewodność, według wynalazku charakteryzuje się tym, że zawiera siarczyno-złocien metali alkalicznych skompleksowany poliaminą alifatyczną w ilości, w przeliczeniu na złoto, 1 - 20 g/l, związek miedzi skompleksowany poliaminą alifatyczną, korzystnie propylenodwuaminą w ilości, w przeliczeniu na miedź, 0,1 - 2,0 g/l, nie związany chemicznie siarczyn metalu alkalicznego, korzystnie sodowy i/lub potasowy w ilości 25 - 200 g/l, sól metalu alkalicznego, korzystnie sodową lub potasową hydroksykwasu alifatycznego w ilości 10 - 200 g/l i związek buforujący, korzystnie czteroboran sodowy w ilości 2 - 20 g/l, przy czym pH kąpielei wynosi od 9,0 - 10,0.

Nakładanie powłok przebiega najlepiej przy temperaturze kąpielei 25°C - 60°C i katodowej gęstości prądu 0,1 A/dm² - 0,6 A/dm².

Kąpiel według wynalazku przedstawiono w przykładzie wykonania. Do kąpielei wprowadzono następujące składniki: siarczyno-złocien sodowy w postaci kompleksu z propylenodwuaminą w ilości w przeliczeniu na złoto 10 g/l; związek miedzi w postaci kompleksu z propyleno-dwuaminą w ilości, w przeliczeniu na miedź - 0,70 g/l; siarczyn sodowy nie związany chemicznie - 50 g/l; glikolan sodowy - 50 g/l; czteroboran sodu - 10 g/l; temperatura kąpielei wynosiła 42°C, pH kąpielei 9,5; katodowa gęstość prądu 0,3 A/dm².

W kąpielu o powyżej podanych parametrach złożono kontakty ślizgowe, osadzając powłoki blyszczące o zawartości około 6,5% miedzi i grubości 20 μm. Naprężenia własne tych powłok przy grubości 3 μm kształtowały się w granicach 2,5 kg/mm², a ich mikrotwardość wynosiła 320 - 350 μHV₂₀. Na podstawie badań rentgenostrukturalnych stwierdzono, że osadzone w tej kąpielu powłoki są jednofazowym stopem galwanicznym.

Nie stwierdzono redukcji złota, jak w przypadku kąpielei zawierających wersenian. Wysoki połysk, duża plastyczność i twardość powłok kwalifikują kąpiel do zastosowań dekoracyjnych i technicznych.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Kąpiel do galwanicznego osadzania powłok ze stopów złota z miedzią, stanowiąca roztwór wodny zawierający siarczyno-złocien metali alkalicznych skompleksowany poliaminą, związek miedzi, siarczyn metalu alkalicznego, związki buforujące, związki chelatujące i polepszające przewodność, z n a m i e n n a t y m , że zawiera siarczyno-złocien metali alkalicznych skompleksowany poliaminą alifatyczną w ilości, w przeliczeniu na złoto 1-20 g/l,

związek miedzi skompleksowany poliaminą alifatyczną, korzystnie propylenodwumianą, w ilości, w przeliczeniu na miedź 0,1 - 2,0 g/l, nie związany chemicznie siarczyn metalu alkalicznego, korzystnie sodowy i/lub potasowy w ilości 25 - 200 g/l, sól metalu alkalicznego korzystnie sodową lub potasową hydroksykwasy alifatycznego w ilości 10 - 200 g/l i związek buforujący, korzystnie czteroboran sodowy w ilości 2 - 20 g/l, przy czym pH kąpieli wynosi od 9,0 - 10,0.