



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 17.09.79 (P. 218366)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 08.05.81

Opis patentowy opublikowano: 15.11.1984

Int. Cl.³

C23C 3/04

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: Aleksander Kobyliczyk

Uprawniony z patentu: Politechnika Śląska im. Wincentego Pstrowskiego,
Gliwice (Polska)

Sposób srebrzenia wyrobów miedzianych i mosiężnych lub innych metali pokrytych powłoką miedzianą

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób srebrzenia wyrobów miedzianych i mosiężnych lub innych metali pokrytych powłoką miedzianą przy zastosowaniu metody zanurzeniowej.

Znany jest sposób srebrzenia wyrobów miedzianych i mosiężnych bezprądową metodą zanurzeniową opartą na reakcji wymiany, polegający na zanurzeniu wyrobów po uprzednim przygotowaniu powierzchni w wodnej kąpeli zawierającej cyjanki srebrowy i sodowy, lub potasowy w nadmiarze.

Wadą tej metody jest toksyczność stosowanych kąpeli i konieczność unieszkodliwiania ścieków. (W. I. Łajner, N. T. Kudriacew „Osnovy galwanostegii” t. II, 1946; Rogendorf W. „Praktische Galvanotechnik” E. Leutze Verlag Saulgau, Wittenberg 1963).

Znane są również metody srebrzenia oparte na redukcji chemicznej roztworów alkalicznych soli srebra, np. $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$ przy pomocy cukrów redukujących jak glukoza, fruktoza inwertowanej sacharozy, (Z. Kowalski, S. Bagdach „Metalizowanie tworzyw sztucznych i innych nieprzewodników”, W-wa 1965), przy pomocy formaldehydu (Hepburn J. R. J. „The Metallization of Plastics Claver-Hume Press Ltd London 1947) lub roztworów siarczanu hydrazyny i glioksalu (Wein S., „Silver Films” US Departament of Commerce Office of Technical Service, PB 111 236.). Powłoki uzyskane tym sposobem są źle lutowane.

Sposoby te nadają się do sporządzania luster oraz

2

powlekania tworzyw sztucznych srebrem. Otrzymane tymi sposobami powłoki srebrne są bardzo wrażliwe na czynniki mechaniczne, uszkadzają się przy lutowaniu i muszą być pogrubiane przy pomocy metod prądowych srebrzenia. Wspomniane metody są kłopotliwe, gdyż używa się kilku roztworów i bardzo nieekonomiczne, bo tylko około 10% srebra zużywa się na pokrycie przedmiotów, a 90% pozostaje w roztworze w postaci zawiesiny, lub wypada w postaci szlamu, które trzeba regenerować.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu srebrzenia wyrobów miedzianych i mosiężnych oraz innych stopów miedzi bezprądową metodą zanurzeniową przy użyciu jako składników kąpeli związków chemicznych nieszkodliwych dla zdrowia ludzkiego i otaczającego środowiska, a dającego w efekcie zwarte powłoki dobrze przylegające do podłoża i łatwo lutowalne.

Istota wynalazku polega na zastosowaniu jako kąpeli rozpuszczalnych w wodzie kompleksowych soli chlorku srebra z tiomocznikiem i przy czym ilość AgCl rozpuszczonego w wodnym roztworze tiomocznika wynosi 1 g/litr do stanu nasycenia, a tiomocznika 10 g/litr do stanu nasycenia roztworu. Tiomocznik w kąpeli spełnia rolę czynnika kompleksotwórczego, podobnie jak cyjanek w kąpeli cyjankowej oraz rozpuszczalnika chlorku srebra nierozpuszczalnego w wodzie.

Nadmiar rozpuszczonego w wodzie $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$

zmniejsza stopień dysocjacji kompleksowego związku srebrowego ($\text{AgCS}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$) i obniża potencjał srebra wydzielanego z takiego roztworu, co sprzyja tworzeniu się zwartej i drobnokrystalicznej powłoki srebra na powierzchni przedmiotów miedzi- 5
 zianych lub mosiężnych, drogą wymiany metalu podłoża na metal pokrycia.

Otrzymane w ten sposób powłoki srebrowe są zwarte, błyszczące i doskonale przylegające do podłoża oraz łatwo lutowalne. Korzystnie jest stosować dodatki substancji dających efekt wyblyszczania srebrowej powłoki w ilości od 0,5 g — 2 g na litr roztworu. Jako substancje wyblyszczające stosuje się kwas mrówkowy, mrówczany w ilości 1—2 g na litr roztworu, chlorek amonowy w ilości od 0,5—1,0 g/l roztworu lub mieszaninę 1—2 g kwasu mrówkowego z 0,5—1 g chlorku amonowego albo 1—2 g mrówczanu z 0,5—1 g chlorku amonowego na 1 litr roztworu. Czas zanurzania wyrobów w kąpeli w temperaturze pokojowej wynosi 10—15 minut. Przed srebrzeniem konieczne jest przygotowanie powierzchni przedmiotów w znany sposób.

Przykład I. 100 g wyrobów stosowanych w elektronice (obejmy, końcówki mosiężne) umieszcza się w perforowanym pojemniku teflonowym i odtłuszcza przez kilkakrotne zanurzenie pojemnika w alkoholu etylowym, po ocieknięciu alkoholu i wysuszeniu przedmiotów strumieniem gorącego powietrza przenosi się pojemnik wraz z przedmiotami odtłuszczonymi do mieszaniny chromowej (składającej się z 1:1 = $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{SO}_4$ nasyconego bezwodnikiem kwasu chromowego (CrO_3), lub dwuchromianem potasowym). Czas zanurzenia w mieszaninie chromowej wynosi kilkanaście sekund, wystarczający zwykle do wytwarzania przedmiotów mosiężnych na błyszcząco. Następnie przemywa się wyroby wodą destylowaną w płuczce Nr 1, potem w płuczce z wodą bieżącą wodociągową Nr 2, a w końcu w płuczce z wodą destylowaną Nr 3 (kąpiel do srebrzenia wrażliwa jest na zanieczyszczenia), w końcu przedmioty o tak przygotowanej powierzchni (odtłuszczone, wytrawione na błyszcząco i wykwaszone (pierwsza płuczka z H_2O destylowaną spełnia rolę wykwaszania rozcieńczonym kwasem siarkowym) przenosi się do pojemnika polietylowanego, napełnionego kąpielą o składzie:

tiomocznik	— 56,0 g/l
chlorek srebrowy	— 8,0 g/l
mrówczan sodowy	— 1 g/l
chlorek amonowy	— 2 g/l
woda destylowana	— 934 g/l

Czas zanurzenia 10 minut.

Po ocieknięciu perforowanego pojemnika teflonowego z resztek kąpeli do srebrzenia (który wyjmuje się z kąpeli po 10 minutach), przemywa się przedmioty wraz z pojemnikiem w wodzie destylowanej, a następnie gorącej H_2O i wysypuje się pokryte srebrem przedmioty na bibule filtracyjnej i suszy je strumieniem gorącego powietrza. Tak otrzymane pokrycie srebrowe jest szczelne, błyszczące, przylegające doskonale do podłoża i łatwo lutowalne.

Przykład II. Przy srebrzeniu przedmiotów

miedzianych postępuje się podobnie jak w przykładzie I, z tym że zamiast wyblyszczania przedmiotów w mieszaninie chromowej, wytrawianej na błyszcząco w mieszaninie stężonego H_2SO_4 i HNO_3 w stosunku jak 1:0,7. Wszystkie inne operacje są analogiczne. Należy szczególną uwagę zwrócić na dokładne płukanie przedmiotów po obróbce wstępnej.

Przykład III. Obróbka wstępna — polerowanie bębnowe. 1000 g drobnych detali jak obejmy końcówki do wyprowadzeń (stosowanych w elektronice i automatyce) z blachy miedzianej poddaje się obróbce mechanicznej w bębnie drewnianym z trocinami z suchego nieżywicznego drewna, wypełnia się do 1/3 objętości bębna. Ilość obrotów bębna 20—50 obrotów/min. Czas polerowania 8 godzin.

Wypolerowane przedmioty oddzielone od trocin przenosi się do perforowanego pojemnika z polietylenem i odtłuszcza w mleku wapiennym przez zanurzenie kilkakrotne przedmiotów wraz z pojemnikiem w $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Po dokładnym przemyciu przedmiotów wodą przez zanurzenie pojemnika perforowanego w zbiorniku z wodą bieżącą, wykwasza się je również przez zanurzenie w 15% kwasie siarkowym przez kilkanaście sekund. Następnie przemywa wodą bieżącą, a w końcu wodą destylowaną i natychmiast zanurza się przedmioty wraz z pojemnikiem perforowanym do kąpeli o składzie:

tiomocznik	— 50,0 g/l
chlorek srebrowy	— 7,0 g/l
mrówczan sodowy	— 1,0 g/l
chlorek amonowy	— 1,0 g/l
woda destylowana	— 934,0 g/l

Czas zanurzenia 10 minut.

Pokryte przedmioty przemywa się zimną wodą a następnie wrzącą. Posrebrzone detale suszy się gorącym powietrzem. Uzyskuje się srebrzysto-białe pokrycie dobrze przylegające do podłoża przedmiotów i łatwo się lutujące. Zużyta kąpiel dosyca się czystym AgCl .

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób srebrzenia wyrobów miedzianych i mosiężnych lub innych metali pokrytych powłoką miedzianą metodą zanurzeniową, **znamienny tym**, że wyroby po uprzednim przygotowaniu powierzchni w znany sposób zanurza się do kąpeli zawierającej chlorek srebrowy i tiomocznik, przy czym ilość chlorku srebrowego wynosi od 1 g na litr wodnego roztworu, do stanu nasycenia a ilość tiomocznika wynosi od 10 g na litr wodnego roztworu do stanu nasycenia.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do kąpeli wprowadza się dodatki wyblyszczające w ilości 0,5—2 g na litr roztworu.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako dodatek wyblyszczający stosuje się kwas mrówkowy w ilości 1—2 g na 1 litr roztworu.

4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako dodatek wyblyszczający stosuje się mrówczan w ilości 1—2 g na 1 litr roztworu.

5. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że

5

jako dodatek wybiyszczający stosuje się chlorek amonowy w ilości od 0,5-1 g/l roztworu.

6. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako dodatek wybiyszczający stosuje się mieszaninę 1—2 g kwasu mrówkowego z 0,5—1 g chlorku amonowego na 1 litr roztworu.

6

7. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako dodatek wybiyszczający stosuje się mieszaninę 1—2 g mrówczanu z 0,5—1 g chlorku amonowego na 1 l roztworu.