

①⑫ **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift:
11.07.84

⑤① Int. Cl.³: **C 25 D 3/48, C 25 D 15/02**

②① Anmeldenummer: **81106338.7**

②② Anmeldetag: **14.08.81**

⑤④ **Cyanidische Goldbäder und Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Feststoffschmiermittel-haltigen Gold-Dispersionsüberzügen und seine Anwendung.**

③⑩ Priorität: **28.08.80 DE 3032469**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.03.82 Patentblatt 82/10

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
11.07.84 Patentblatt 84/28

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
AT CH FR GB IT LI SE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
DE - A - 2 543 082
FR - A - 2 434 873

METAL FINISHING ABSTRACTS, Band 22, Nr. 2,
März/April 1980, Seite 102D Hampton Hill

⑦③ Patentinhaber: **SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT,**
Berlin und München Wittelsbacherplatz 2,
D-8000 München 2 (DE)

⑦② Erfinder: **Behringer, Georg, Brünsterstrasse 16,**
D-8501 Rosstal/Clarsbach (DE)
Erfinder: **Laub, Hans, Dr., Rankestrasse 3,**
D-8500 Nürnberg (DE)

EP 0 046 912 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft cyanidische, Glanzzusätze enthaltende, alkalische und saure Goldbäder zur galvanischen Abscheidung von Feststoffschmiermitteln enthaltenden Gold-Dispersionsüberzügen.

Mechanisch beanspruchte Kontaktteile, z.B. an Steckverbindern oder Relais werden vielfach vergoldet, um die an sie gestellten Anforderungen hinsichtlich Korrosionsbeständigkeit und Verschleissfestigkeit zu erfüllen.

Galvanische Goldbäder bzw. alkalische Goldbäder bestehend aus Kaliumgoldcyanid $K[Au(CN)_2]$, Kaliumcyanid (KCN), Dinatriumphosphat (Na_2HPO_4) unter Zusatz von Kaliumsilbercyanid, $K[Ag(CN)_2]$ als Glanzzusatz oder saure Gold-Kobaltbäder, bestehend beispielsweise aus Kaliumgoldcyanid, Kobaltsulfat ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$), Kaliumcitrat und Citronensäure, wobei das Kobaltsalz als Glanzzusatz wirkt, sind bekannt. Bei sauren Goldbädern können an Stelle von Citronensäure auch andere organische Säuren, und zwar aliphatische Carbonsäuren oder Oxycarbonsäuren bzw. deren Alkalisalze wie Weinsäure, Essigsäure oder Malonsäure als Puffer- bzw. Leitsalze verwendet werden. Aus solchen Bädern abgeschiedene Goldschichten und auch sogenannte Hartgoldüberzüge sind aber für Kontaktteile noch nicht hinreichend verschleissbeständig. Ein Auftragen von Gold in höheren Schichtdicken scheidet meist aus Kostengründen aus. Andererseits sind Goldüberzüge für manche technische Zwecke unerlässlich, beispielsweise für Kontakte der Schwachstromtechnik. Man hat so versucht, die Verschleissbeständigkeit von Goldüberzügen durch Mitabscheidung von anderen Metallen, beispielsweise Kobalt oder Nickel (Legierungsüberzüge) zu verbessern.

Es ist bekannt, dass der Verschleiss von mechanisch, z.B. durch Reibung beanspruchten Oberflächenschichten durch Graphit herabgesetzt werden kann. Aus einem von Löffler, D., in Galvanotechnik (65) 1974, Nr. 5, S. 360, veröffentlichten Aufsatz sind graphithaltige Nickel- und Eisenüberzüge bekannt. Diese Nickel- bzw. Eisendispersionsüberzüge sind galvanisch erzeugte Metallüberzüge, die eine nichtmetallische Phase in feiner, möglichst gleichmässiger Verteilung, hier Graphit, enthalten und aus sauren Bädern abgeschieden werden. Auch für galvanisch abgeschiedene Silberschichten ist aus der DE-PS 2543082 bekannt, dass durch Graphiteinlagerung die Abriebbeständigkeit erhöht werden kann.

Die aus der DE-PS 2543082 bekannten cyanidischen Silberelektrolyte zur galvanischen Abscheidung von Silber-Graphit Dispersionsüberzügen enthalten einen geeigneten Glanzzusatz und ein für alkalische Elektrolyte geeignetes Netzmittel.

Aufgabe der Erfindung ist es, unter Verwendung von konventionellen Goldbädern Überzüge mit erhöhter Verschleissbeständigkeit (verbessertem Abriebverhalten) und hoher Korrosionsbeständigkeit auf galvanischem Wege zu erreichen. Die Schichten sollen für mechanisch stark bean-

spruchte Kontaktteile z.B. an Steckverbindern und Relais auch bei Schwachstrom einsetzbar sein.

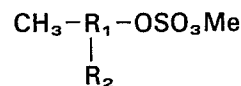
Diese Aufgabe wird gelöst mit alkalischen oder sauren Glanzzusätze enthaltenden Goldbädern, die erfindungsgemäss 10-200 g/l eines Feststoffschmiermittels einer Teilchengrösse von $\leq 0,1-5 \mu m$, vorzugsweise 5-15 g/l, mindestens eines in sauren und alkalischen wässrigen Goldbädern löslichen Isoalkylsulfats enthalten. Ein Zusatz von 50-150 g/l an feinkörnigem Feststoffschmiermittel hat sich als besonders günstig erwiesen.

Aus erfindungsgemässen Goldbädern auf galvanischem Wege erhaltene feststoffschmiermittelhaltige Überzüge sind gleichmässig, blank, glatt und porenfrei. Bei Kontakten ist der Verschleiss gegenüber herkömmlichen Kontakten stark herabgesetzt und damit ihre Lebensdauer und Qualität verbessert bei wesentlicher Goldeinsparung. Das Feststoffschmiermittel, beispielsweise Graphit, liegt im Gold-Graphit-Dispersionsüberzug in ausserordentlich feiner und gleichmässiger Verteilung vor. Der Graphitgehalt der Überzüge kann je nach Verwendungszweck 0,1-5 Gew.-% betragen. Solche Gold-Graphit-Dispersionsüberzüge zeigten gegenüber reinen Goldschichten eine wesentlich erhöhte Verschleissbeständigkeit bei stark verminderter Klebneigung.

Die hervorragende Verschleissbeständigkeit von Goldüberzügen bei Verwendung von Graphit als Feststoffschmiermittel geht aus Verschleissversuchen hervor. Die Reibungszahl* von Gold/Graphitschichten für verschiedene Reibpartner beträgt in der Regel $\leq 0,25$, im Vergleich dazu liegt sie bei Reingold jedoch um 1,5, zum Teil sogar darüber. Sie beträgt also mindestens das 6fache. Dauerschaltversuche an Relais, die mit Gold bzw. Gold/Graphitkontakten ausgerüstet waren, ergaben, dass die Klebneigung von Goldschichten durch Graphiteinbau sehr stark vermindert werden kann.

Geeignete Feststoffschmiermittel sind z.B. Sulfide und Selenide von Molybdän, Wolfram, Niob und Tantal. Die Korngrösse ist $\leq 0,1-5 \mu m$.

Besonders geeignete Isoalkylsulfate entsprechen der allgemeinen Formel



worin R_1 ein gesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest (allgemeine Formel C_nH_{2n}) mit 3-20 C-Atomen, vorzugsweise 5-12 C-Atomen und R_2 ein gesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest (allgemeine Formel C_nH_{2n+1}) mit 1-10 C-Atomen, vorzugsweise 1-4 C-Atomen sein kann. Me bedeutet ein Alkalimetall, vorzugsweise Natrium.

* Unter Reibungszahl μ versteht man bei Reibversuchen (hin- und hergehende Relativbewegung einer zu prüfenden Oberfläche, z.B. Gold/Graphit, und eines Reibpartners, z.B. eines Kontaktniets aus Silber/Palladium) das Verhältnis von Abzugskraft F_R und Normalkraft F_N (Belastung).

Geeignete Isoalkylsulfate sind z.B.

2-Methyl-pentylsulfat $C_5H_{10}(CH_3)OSO_3Na$
 2-Äthyl-hexylsulfat $C_6H_{12}(C_2H_5)OSO_3Na$
 2-Äthyl-heptylsulfat $C_7H_{14}(C_2H_5)OSO_3Na$
 2-Propyl-laurylsulfat $C_{12}H_{24}(C_3H_7)OSO_3Na$

Zur Herstellung von feststoffschmiermittelhaltigen Gold-Dispersionsüberzügen gemäss der Erfindung werden konventionelle Glanzmittel enthaltende alkalische oder saure Goldbäder mit 10-200 g/l, vorzugsweise 50-150 g/l, eines feinkörnigen Feststoffschmiermittels und 1-30 g/l, vorzugsweise 5-15 g/l, mindestens eines in sauren und alkalischen, wässrigen Goldbädern löslichen Isoalkylsulfats versetzt und bei einer Temperatur von 20-70°C und einer Stromdichte von 0,2-40 A/dm² unter starker Badbewegung betrieben. Die aus einem Bad gemäss der Erfindung erhaltenen feststoffschmiermittelhaltigen Gold-Dispersionsüberzüge können nach entsprechender Vorbehandlung in der Regel über Nickelschichten auf beliebigen Grundmetallen abgeschieden werden. Bevorzugte Grundmetalle sind Kupfer und Kupferlegierungen.

Goldüberzüge gemäss der Erfindung finden viel als Kontaktschichten Verwendung. Sie können z.B. für Relaiskontakte an Streckverbindern, Schleifringkontakten eingesetzt werden.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Gegenstände aus Metall, z.B. elektrische Kontakte, deren Oberfläche einer Verschleissbeanspruchung unterworfen werden soll, wurden nach einer in der Galvanotechnik üblichen Vorbehandlung und dem Aufbringen einer Nickelzwischen-schicht in einem Elektrolyten folgender Zusammensetzung mit einem Gold/Graphit-Dispersionsüberzug beschichtet.

Kaliumgoldcyanid: $K[Au(CN)_2]$ 12 g/l (8,5 g/l Au)

Kaliumcyanid: KCN 35 g/l

Dinatriumphosphat: Na_2HPO_4 10 g/l

Kaliumsilbercyanid: $K[Ag(CN)_2]$ 0,5-1 g/l

2-Methyl-pentylsulfat: $C_5H_{10}(CH_3)OSO_3Na$ 15 g/l

Graphit: (0,1-1 µm) 80 g/l

pH-Wert: 11,5

Temperatur: 20-25°C

Stromdichte: 0,4 A/dm²

Schichtdicke: 2 µm

Graphitgehalt des Überzugs: 0,66 Gew.-%

Beispiel 2

Gegenstände aus Metall, z.B. elektrische Kontakte, deren Oberfläche einer Verschleissbeanspruchung unterworfen werden soll, wurden nach einer in der Galvanotechnik üblichen Vorbehandlung und dem Aufbringen einer Nickelzwischen-schicht in einem Elektrolyten folgender Zusammensetzung mit einem Gold/Graphit-Dispersionsüberzug beschichtet.

Kaliumgoldcyanid: $K[Au(CN)_2]$ 24 g/l (17 g/l Au)

Kaliumcitrat: $C_6H_5K_3O_7 \cdot H_2O$ 60 g/l

Citronensäure: $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ 60 g/l

Kobaltsulfat: $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ 0,6 g/l

2-Äthyl-heptylsulfat: $C_7H_{14}(C_2H_5)OSO_3Na$ 10 g/l

Graphit: (0,1-1 µm) 100 g/l

pH-Wert: 3,8-4,5

Temperatur: 35°C

Stromdichte: 3 A/dm²

Schichtdicke: 3 µm

Graphitgehalt des Überzugs: 1,1 Gew.-%

Beispiel 3

Gegenstände aus Metall, z.B. elektrische Kontakte, deren Oberfläche einer Verschleissbeanspruchung unterworfen werden sollen, wurden nach einer in der Galvanotechnik üblichen Vorbehandlung und dem Aufbringen einer Nickelzwischen-schicht in einem Elektrolyten folgender Zusammensetzung mit einem Gold/Graphit-Dispersionsüberzug beschichtet.

Kaliumgoldcyanid: $K[Au(CN)_2]$ 24 g/l (17 g/l Au)

Kaliumcitrat: $C_6H_5K_3O_7 \cdot H_2O$ 60 g/l

Citronensäure: $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ 60 g/l

Kobaltsulfat: $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ 0,6 g/l

2-Propyl-laurylsulfat: $C_{12}H_{24}(C_3H_7)OSO_3Na$ 20 g/l

Graphit: (0,1-5 µm) 150 g/l

pH-Wert: 4

Temperatur: 35°C

Stromdichte: 2 A/dm²

Schichtdicke: 10 µm

Graphitgehalt des Überzugs: 2 Gew.-%

Beispiel 4

Gegenstände aus Metall, z.B. elektrische Kontakte, deren Oberfläche einer Verschleissbeanspruchung unterworfen werden soll, wurden nach einer in der Galvanotechnik üblichen Vorbehandlung und dem Aufbringen einer Nickelzwischen-schicht in einem Elektrolyten folgender Zusammensetzung mit einem Gold/Molybdänsulfid-Dispersionsüberzug beschichtet.

Kaliumgoldcyanid: $K[Au(CN)_2]$ 12 g/l (8,5 g/l Au)

Kaliumcyanid: KCN 35 g/l

Dinatriumphosphat: Na_2HPO_4 10 g/l

Kaliumsilbercyanid: $K[Ag(CN)_2]$ 0,5-1 g/l

2-Äthyl-heptylsulfat: $C_7H_{14}(C_2H_5)OSO_3Na$ 10 g/l

Molybdänsulfid: (0,1-1 µm) 25 g/l

pH-Wert: 11,5

Temperatur: 20-25°C

Stromdichte: 0,4 A/dm²

Schichtdicke: 2,5 µm

Molybdänsulfidgehalt des Überzugs: 0,95 Gew.-%

Patentansprüche

1. Cyanidische Glanzzusätze enthaltende, alkalische und saure Goldbäder zur galvanischen Ab-

scheidung von feststoffschmiermittelhaltigen Gold-Dispersionsüberzügen, dadurch gekennzeichnet, dass sie 10-200 g/l eines Feststoffschmiermittels einer Teilchengrösse von $\leq 0,1-5 \mu\text{m}$ und 1-30 g/l mindestens eines in sauren und alkalischen, wässrigen Goldbädern löslichen Isoalkylsulfats enthalten.

2. Cyanidische Goldbäder nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie 50-150 g/l des feinkörnigen Feststoffschmiermittels enthalten.

3. Cyanidische Goldbäder nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie 5-15 g/l mindestens eines in sauren oder alkalischen Goldbädern löslichen Alkylsulfats enthalten.

4. Cyanidische Goldbäder nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie als feststoffschmiermittel feinkörnigen Graphit enthalten.

5. Verfahren zur Herstellung von feststoffschmiermittelhaltigen Gold-Dispersionsüberzügen mit einem Bad gemäss Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass bei einer Temperatur von 20-70° C und einer Stromdichte von 0,2-40 A/dm² abgeschieden wird.

6. Verwendung eines Bades nach Ansprüchen 1 bis 5 zum Herstellen von Goldüberzügen bei Relaiskontakten.

7. Verbindung eines Bades nach Ansprüchen 1 bis 5 zur Herstellung von Goldüberzügen bei Steckverbindern.

Claims

1. Cyanide alkaline and acid gold baths containing brightening additions, for the electrodeposition of gold dispersion coatings which contain solid lubricants, characterised in that they contain 10-200 g/l of a solid lubricant of a particle size $\leq 0.1-5 \mu\text{m}$ and 1-30 g/l of at least one isoalkyl sulphate which is soluble in acid and alkaline aqueous gold baths.

2. Cyanide gold baths according to Claim 1, characterised in that they contain 50-150 g/l of the fine-grained solid lubricant.

3. Cyanide gold baths according to Claim 1, characterised in that they contain 5-15 g/l of at least one alkyl sulphate which is soluble in acid or alkaline gold baths.

4. Cyanide gold baths according to Claims 1 to 3, characterised in that they contain fine-grained graphite as solid lubricant.

5. A process for the production of gold dispersion coatings which contain solid lubricants, using a bath according to Claims 1 to 4, characterised in that deposition takes place at a temperature of 20-70° C and a current density of 0.2-40 A/dm².

6. The use of a bath according to Claims 1 to 5 for the production of gold coatings on relay contacts.

7. The use of a bath according to Claims 1 to 5 for the production of gold coatings in plug-and-socket connectors.

Revendications

1. Bains de dorure, alcalins et acides, contenant des additifs brillanters à base de cyanure, pour le dépôt galvanique de revêtements durcis par dispersion à base d'or contenant des agents lubrifiants solides, caractérisés en ce qu'ils contiennent de 10 à 200 g/l d'un agent lubrifiant solide ayant une granulométrie $\leq 0,1$ à $5 \mu\text{m}$ et de 1 à 30 g/l d'au moins un isoalcoylsulfate soluble dans des bains de dorure aqueux, acides et alcalins.

2. Bains de dorure à base de cyanure, suivant la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils contiennent de 50 à 150 g/l de l'agent lubrifiant solide en grains fins.

3. Bains de dorure à base de cyanure suivant la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils contiennent de 5 à 15 g/l d'au moins un alcoylsulfate soluble dans des bains de dorure acides ou alcalins.

4. Bains de dorure à base de cyanure suivant l'une des revendications 1 à 3, caractérisés en ce qu'ils contiennent du graphite en grains fins comme agent lubrifiant solide.

5. Procédé de préparation de revêtements en dispersion à base d'or, contenant un agent lubrifiant solide, avec un bain suivant l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il consiste à effectuer le dépôt à une température de 20 à 70° C, et sous une densité de courant de 0,2 à 40 A/dm².

6. Utilisation d'un bain suivant l'une des revendications 1 à 5, à la préparation de revêtements à base d'or dans des contacts de relais.

7. Utilisation d'un bain suivant l'une des revendications 1 à 5, à la préparation de revêtements à base d'or dans des connecteurs à fiches.

55

60

65

4