ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
( 19 )

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

247836
(11) (B1)

(51) Int. Cl.[4]
G 01 N 27/42

/22/ Přihlášeno 28 12 84
/21/ PV 10543-84

(40) Zveřejněno 12 06 86

(45) Vydáno 15 12 87

(75)
Autor vynálezu TROJAN VÁCLAV ing., ZIKA ZDENĚK, PRAHA

## (54) Roztok pro měření tloušťky zlatých povlaků na základním materiálu z mědi, mosazi, niklu a jeho slitin a stříbru coulometrickou metodou

Řešení náleží do oboru ochrana kovů proti korozi a řeší složení elektrolytu, který umožňuje použití coulometrické metody pro měření tloušťky zlatých, zejména ochranných galvanicky vyloučených povlaků na kovech. Roztok obsahuje ve vymezených obsazích komplexotvorné látky, ústrojné látky a aktivátory anodického procesu, případně i látky povrchově aktivní.

Vynález se týká složení roztoku pro coulometrické měření tloušťky povlaku zlata na obvyklých podkladových materiálech, tj. mědi, mosazi, niklu, stříbra apod., vyznačujícího se vysokou přesností, velkou rychlostí leptání a možností automatické registrace konce měření při proleptání k podkladu.

Základním předpokladem ekonomie a funkční způsobilosti povrchové úpravy zejména drahými kovy je znalost tloušťky nanášené vrstvy. Pohotovou a spolehlivou měřicí metodou lze provést účinná opatření ve výrobě, jestliže tloušťka vylučovaných povlaků je nedostatečná a naopak je-li zbytečně velká a zabránit tak výrobě zmetků.

Vzhledem k stále rostoucímu podílu povrchových úprav drahými kovy, zvláště zlatem, v mikroelektronickém odvětví s cílem vysoké spolehlivosti jeví se potřeba takové kontrolní metody nanejvýše aktuální.

V současné době se kontrola tloušťky povlaků provádí hmotnostní metodou - vážením předmětů před a po pokovení - a z předem stanovené plochy se vypočte tloušťka průměrná. Tato metoda je pracná a vhodná pro výrobky pravidelných tvarů.

Velmi rychlá a dostatečně přesná je metoda odrazová, využívající schopnosti dvou materiálů rozdílných atomových hmotností odrážet částice beta, vzniklé rozpadem vhodných radioaktivních látek v závislosti na tloušťce povlaku.

Pohotovost tohoto způsobu je však malá, vyžaduje časté kalibrace, standardy, vlastní zařízení je víceméně jednoúčelové, nákladné a v zemích RVHP se nevyrábí. Nejpřesnější, ale také nejpracnější a časově nejnáročnější je metoda metalografického výbrusu.

Pro provozní kontrolu se proto nehodí. Coulometrické stanovení tloušťky povlaků zlata není dosud využíváno přesto, že měření tlouštěk povlaků z běžných technických kovů tímto způsobem je pro celou řadu předností v průmyslu běžné a potřebná technika je k dispozici.

Příčinou jsou málo účinné dosud známé měřicí elektrolyty, jež svou funkcí plní jen částečně, nebo mají některé nežádoucí vlastnosti. Známé roztoky alkalických kyanidů jsou jedovaté a použitelná anodová proudová hustota je udávána do 1 $A.dm^{-2}$, což je pro daný účel nevyhovující.

Elektrolyty s obsahem chloridů v kyselé, neutrální nebo alkalické oblasti, případně s přísadami oxidačních látek, jako chromanů, vykazují rovněž nízkou proudovou zatížitelnost, kromě toho rozpouštějí velmi nepravidelně, často bodově, a změna potenciálu při proleptání povlaku je tak nepatrná, že nedostačuje k automatickému vyhodnocení ukončení měření.

Experimentálními pracemi na vývoji měřicího elektrolytu pro coulometrické stanovení tloušťky zlatých povlaků na podkladu změdi, mosazi, niklu nebo stříbra, jež by podstatně lépe splňoval požadavky na ideální roztok kladené, bylo zjištěno a prakticky ověřeno, že těmto nárokům plně vyhovuje roztok podle vynálezu.

Podstata vynálezu spočívá v tom, že roztok obsahuje komplexotvorné látky s jedním až šesti atomy síry v molekule, tvořící se zlatem dobře rozpustné a stálé komplexy jednoznačného typu, v množství 10 až 400 g/l, regulátory pH roztoku v oblasti 9 až 14 v množství 10 až 300 g/l, aktivátory anodického rozpouštěcího děje v množství 0,02 až 200 g/l, případně i povrchově aktivní látky v množství do 1 g/l. a do 1 l rozpouštědla, například vody.

Jako komplexotvorné látky obsahuje roztok tiosírany, například tiosíran sodný, tiokyanatany, například tiokyanatan draselný, siřičitany, například siřičitan sodný, a polythionany, například polythionan sodný, alkalických kovů jednotlivě nebo ve vzájemných směsích, jako regulátory pH obsahuje roztok uhličitanu, fosforečnany, pyrofosforečnany, boritany a hydroxidy alkalických kovů, soli mono- příp. polykarboxylových alifatických nebo aromatických

kyselin s alkalickými kovy příp. s alkanolaminy, jenotlivě nebo ve směsi, například uhličitan sodný, hydrofosforečnan dvojdraselný, hydroxid draselný, adipan trietanolaminu.

Roztok může být k zajištění optimálního účinku doplněn povrchově aktivními látkami, vybranými ze skupiny zahrnující etoxylované mastné alkoholy, například cetyldodekaetoxylalkohol, alkylpolyglykoletersulfáty, například oktylhexadecylglykolétersulfát draselný a alkyl- případně alkylensulfáty alkalických kovů.

Roztoky podle vynálezu jsou schopny rozpouštět anodicky povlaky zlata více než pětinásobnou rychlostí oproti roztokům stávajícím, převádějí zlato do jednoho druhu iontů s konstantní proudovou účinností, čímž zajišťují maximální přesnost a reprodukovatelnost výsledků měření. Při proleptání povlaku zlata k základu dávají ostrou potenciální změnu až o 1 Volt, více než dostatečnou pro automatické vyhodnocování konce měření.

Aplikací roztoku podle vynálezu nevznikají žádné nerozpustné produkty elektrolýzy, které by negativně ovlivňovaly funkci snímací sondy. Roztok má dostatečnou stabilitu a nenapadá materiál podkladu z mědi, mosazi, niklu, kovaru, invaru a stříbra. Vynález je dále osvětlen několika příklady jeho konkrétního provedení, jež však nevyčerpávají všechny možné varianty.

P ř í k l a d 1

| | |
|---|---|
| tiosíran sodný | 200 g |
| uhličitan sodný | 125 g |
| bromičnan draselný | 12 g |
| cetyldodekaetoxyalkohol | 0,2 g |
| voda destilovaná do | 1 l |

Tento roztok je vhodný pro stanovení zlata na niklu a jeho slitinách při použití anodické proudové hustoty 2 až 35 A/dm$^2$, přičemž proudová účinnost je 88 až 92 % a přesnost měření ± 4 %.

P ř í k l a d 2

| | |
|---|---|
| tiokyanatan draselný | 150 g |
| hydrofosforečnan dvojdraselný | 120 g |
| fosforečnan trojdraselný | 60 g |
| jodid draselný | 2 g |
| voda destilovaná do | 1 l |

Roztok tohoto složení je obzvlášť vhodný pro stanovení tloušťky zlatého povlaku na mědi, mosazi a stříbru v rozsahu proudových hustot 0,5 až 22 A/dm$^2$, přičemž proudová účinnost je 94 až 97 % a přesnost měření ± 2,5 %.

P ř í k l a d 3

| | |
|---|---|
| siřičitan sodný | 40 g |
| tiokyanatan draselný | 60 g |
| boritan draselný | 100 g |
| hydroxid draselný | 20 g |
| jodistan draselný | 0,2 g |
| voda destilovaná do | 1 l |

Při stanovení tloušťky zlatého povlaku na mědi, mosazi, niklu a stříbru s použitím tohoto roztoku lze dosáhnout přesnosti měření ± 3 %. Potenciální rozdíl při proleptání = 0,8 V, proudová hustota 1 až 28 A/dm$^2$.

P ř í k l a d 4

| | |
|---|---|
| tetrationan sodný | 85 g |
| tiokyanatan draselný | 35 g |
| ftalan etanolaminu | 120 g |
| jodnan sodný | 18 g |
| hydroxid sodný | 22 g |
| oktylhexadecylglykoléter sulfát draselný | 0,5 g |
| voda destilovaná do | 1 l |

Tento roztok se osvědčil při měření tenkých povlaků v rozsahu proudových hustot 0,4 až 15 A/dm$^2$. Přesnost měření = ± 2 %.

P ř í k l a d 5

| | |
|---|---|
| tiosíran sodný | 24 g |
| tripolyfosforečnan sodný | 40 g |
| jodid draselný | 160 g |
| hydroxid draselný | 6 g |
| voda destilovaná do | 1 l |

Roztok je určen pro proudové hustoty 4 až 45 A/dm$^2$. Lze jím dosáhnout potenciální rozdíl až 2 V, přesnost ± 5 %.

P ř í k l a d 6

| | |
|---|---|
| tiokyanatan sodný | 50 g |
| pyrofosforečnan sodný | 200 g |
| jod | 1,2 g |
| hydroxid sodný | 12 g |
| voda do | 1 l |

Pro povlaky Au na slitinách niklu a železa. Použitelná proudová hustota 1 až 17 A/dm$^2$, rozdíl napětí při proleptání až 1,3 V, přesnost měření ± 2,5 %.

P ř í k l a d 7

| | |
|---|---|
| tiosíran sodný | 250 g |
| adipan trietanolaminu | 72 g |
| trietylcetylamoniumbromid | 6,5 g |
| voda do | 1 l |

Je určen pro povlaky zlata na slitinách stříbra v rozmezí proudových hustot 3 až 25 A/dm$^2$. Účinnost 78 až 82 %, přesnost ± 5 %, rozdíl napětí 0,9 V.

Vynález umožňuje použití coulometrické metody pro měření zlatých galvanicky vyloučených ochranných povlaků na kovech. Lze jej využívat při provádění povrchové úpravy kovů ve strojírenství a zejména elektronice.

# PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Roztok pro měření tloušťky zlatých povlaků na základním materiálu z mědi, mosazi, niklu a jeho slitin a stříbru colulometrickou metodou, vyznačující se tím, že obsahuje komplexotvorné látky s jedním až šesti atomy síry v molekule, tvořící se zlatem dobře rozpustné a stálé komplexy jednoznačného typu, v množství 10 až 400 g/l, regulátory pH roztoku v oblasti 9 až 14 v množství 10 až 300 g/l, aktivátory anodického rozpouštěcího děje v množství 0,02 až 200 g/l, případně i povrchově aktivní látky v množství do 1 g/l, a do 1 litru rozpouštědla, například vody.

2. Roztok podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako komplexotvorné látky obsahuje tiosírany, například tiosíran sodný, tiokyanatany, například tiokyanatan draselný, siřičitany, například siřičitan sodný, a polytionany, například polytionan sodný, alkalických kovů jednotlivě nebo ve vzájemných směsích.

3. Roztok podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že jako regulátory pH obsahuje uhličitany, fosforečnany, pyrofosforečnany, boritany a hydroxidy alkalických kovů, soli monopřípadně polykarboxylových alifatických nebo aromatických kyselin s alkalickými kovy, příp. a alkanolaminy, jednotlivě nebo ve směsi, například uhličitan sodný, hydrofosforečnan dvojdraselný, hydroxid draselný, adipan trietanolaminu.

4. Roztok podle bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že jako aktivátory anodického rozpouštěcího děje obsahuje halogeny, například jod, halogenidy alkalických kovů, například jodid draselný, alkalické soli kyslíkatých kyselin halogenů, například jodnan sodný, případně ve vodě rozpustné organické sloučeniny halogenů iontového charakteru, například trietylcetylamoniumbromid.

5. Roztok podle bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že jako povrchově aktivní látky obsahuje etoxylované mastné alkoholy, například cetyldodekaetoxylalkohol, a/nebo alkylpolyglykolétersulfáty, například oktylhexadecylglykoléter - sulfát draselný a/nebo alkyl - případně alkylensulfáty alkalických kovů.