

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

78 383

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Kl. 48a,5/28

Zgłoszono: 14.08.1972 (P. 157 276)

Pierwszeństwo: _____

MKP C23b 5/28

Zgłoszenie ogłoszono: 01.06.1973

Opis patentowy opublikowano: 10.06.1975

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

**Twórcy wynalazku: Edward Koźlarek, Jerzy Łagoda, Władysław Rekść,
Wojciech Ławicki**

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Poznańska, Poznań (Polska)

Kąpiel kwaśna do elektrochemicznego złocenia

Dziedzina techniki. Przedmiotem wynalazku jest kąpiel kwaśna do elektrochemicznego złocenia pozwalająca na uzyskanie powłok z czystego złota.

Stan techniki. Kwaśne kąpiele zostały zastosowane do złocenia na skalę przemysłową dopiero w ostatnich latach. W zasadzie rozróżnić można dwa rodzaje tych kąpiei. W pierwszym z nich oprócz cyjanozłocinu potasu głównym składnikiem są fosforany potasu i kwas fosforowy, natomiast w drugim – oprócz cyjanowych soli złota zawarte są cytryniany potasu i kwas cytrynowy. Pierwsze z tych kąpiei pracują przy pH 5–7, natomiast drugie – przy pH 3,5–4,5. Kąpiele te, a zwłaszcza zawierające kwas cytrynowy i jego sole nadają się szczególnie do złocenia stali wysokostopowych, na przykład stosowanego szeroko w elektrotechnice kowaru. Kąpiele te pozwalają na uzyskanie dobrej przyczepności warstwy złota do podłoża. Mogą one wprowadzić pracować przez dłuższy okres czasu, pod warunkiem jednak, że ubytki złota z kąpiei będą wyrównywane przez dodawanie świeżego cyjanozłocinu potasowego i że stosować się będzie stabilizatory służące do usuwania tworzących się w trakcie procesu katodowego ubocznych produktów. Nagromadzenie bowiem w kąpiei tych ubocznych produktów może doprowadzić do zmian właściwości otrzymywanych powłok złota. W trakcie procesu złocenia kumulują się w kąpiei jony potasowe na skutek wydzielania się złota z cyjanozłocinu potasu. Jony te usuwa się przez ich wytrącenie w postaci winianu.

Przypadkowe zanieczyszczenia powstające w kąpiei, na przykład na skutek rozpuszczenia pewnych ilości stali stopowych, a więc zanieczyszczenia takie jak jony żelaza, kobaltu i niklu usuwa się z kąpiei przez dodatek jonów szczawianowych. Powstający w trakcie procesu katodowego nadtlenek wodoru, który wywiera destrukcyjny wpływ na powłoki złota – usuwa się przez dodatek do kąpiei różnego typu związków redukujących.

Uzyskiwane dotychczas przy elektrochemicznym złoceniu w kwaśnych kąpielach powłoki z czystego złota wykazywały wprowadzić jak już wyżej wspomniano – dobrą przyczepność do podłoża jednak cienkie powłoki (o grubości poniżej 2 mikronów) nie są dostatecznie szczelne dla niektórych zastosowań technicznych. Szczelne powłoki z czystego złota można w znanych kąpielach uzyskać praktycznie dopiero wtedy, gdy ich grubość była wyższa niż 3 mikrony. Oczywiście zwiększa to znacznie koszt tych powłok.

Dla zwiększenia szczelności, drobnokrystaliczności, twardości lub połysku powłok złota wprowadza się do kąpiei jony innych metali, które jednak w trakcie procesu katodowego współosadzają się wraz ze złotem. Do

tego celu w technice stosuje się jony antymonu, arsenu, cyny, indy, kobaltu, niklu, palladu, platyny i srebra. Stosunek ilości jonów złota do jonów tych metali w kąpielach takich mieści się w granicach 1 : 0,1 do 1 : 1. Są to więc ilości pokaźne. Uzyskuje się przy tym powłoki składające się ze złota i wymienionych wyżej metali.

Powłoki te wprawdzie są bardziej szczelne niż powłoki z czystego złota, a więc mogą mieć mniejszą grubość, jednak do niektórych zastosowań nie nadają się one zupełnie. W wielu bowiem przypadkach wymagane jest w technice stosowanie powłok z czystego złota. Tak jest na przykład w przypadku niektórych elementów półprzewodnikowych, dla których czyste złoto stanowi warstwę ochronną przed zanieczyszczeniami.

Dalszą wadą znanych kąpiei jest to, że w trakcie procesu katodowego tworzy się polimer cyjananowy $(HCN)_n$, który osadza się wraz ze złotem powodując ciemnienie powłok oraz obniżenie ich szczelności.

Istota wynalazku i skutki techniczne. Okazało się, że można uzyskać bardzo szczelne cienkie powłoki z czystego złota, jeżeli według wynalazku złączenie elektrochemiczne przeprowadza się w kąpiei zawierającej jako stabilizator jony talawe, zwłaszcza o stężeniu 0,000004–0,0002 molowym, to znaczy w ilości mniej więcej 0,1% w stosunku do ilości złota w kąpiei. Stwierdzono przy tym, że tal nie ulega praktycznie współosadzaniu ze złotem na katodzie, a związki cyjanowe w kąpiei nie wykazują tendencji do polimeryzacji.

Stosując kąpiele według wynalazku można uzyskać wystarczającą dla zastosowań elektronicznych szczelność powłok z czystego złota już przy grubości 1,5–2,0 mikronów. Powłoki te są przy tym jasne, bez jakichkolwiek wtrąceń i szkodliwych osadów. Ponieważ jony talawe nie osadzają się na katodzie, więc ich zawartość w kąpiei zmienia się w bardzo znikomym stopniu. Jest to niezwykle korzystną cechą z punktu widzenia technologicznego. Jony talawe najkorzystniej jest wprowadzić do kąpiei w postaci octanu talawego, w tym przypadku stosuje się w kąpiei stężenie tej soli wynoszące 1–35 mg/dcm³.

Jest jednak sprawą oczywistą, że jony talawe można wprowadzić do kąpiei pod postacią jakiegokolwiek innego rozpuszczalnego w danej kąpiei związku talu jednowartościowego, zważając jedynie na to, aby wprowadzany wraz z talem anion nie wywierał szkodliwego wpływu na proces katodowy. Taki szkodliwy wpływ na proces katodowy wywierają jony azotanowe. Jony talawe stosowane w kąpiei według wynalazku służą do jej stabilizowania. Mogą one być używane jako takie lub wraz z innymi znanymi stabilizatorami, takimi jak kwas winowy, kwas szczawiowy i siarczan hydrazyny.

Niżej podano dwie różne kąpiele zawierające według wynalazku jony talawe. Należy jednak nadmienić, że skład tych przykładowych kąpiei w niczym nie ogranicza zakresu wynalazku. Stwierdzono bowiem, że we wszystkich przebadanych cyjankowych kwaśnych kąpielach do elektrochemicznego złocenia jony talawe wywierały podobny skutek, to znaczy umożliwiały uzyskanie cienkich, bardzo szczelnych powłok z czystego złota.

P r z y k ł a d I: Jako kąpiel do elektrochemicznego złocenia stosowano roztwór wodny o następującym składzie:

złoto jako cyjanozłocin potasowy	2 – 3 g/litr
kwas cytrynowy	40 – 120 g/litr
octan talawy	1 – 12 mg/litr

Podczas procesu złocenia kąpiel nadzorowano, by jej skład mieścił się w wyżej podanym zakresie stężeń. Złoceniu poddano blachę stalową. Warunki pracy kąpiei były następujące: temperatura 50–60°C, gęstość prądu 0,1–0,2 A/dm², pH 3,5–4,5. Po nałożeniu powłoki z czystego złota o grubości 1,5 mikrona uzyskane próbki ogrzewano w temperaturze 500°C w atmosferze powietrza w ciągu 4 minut. Po zakończeniu ogrzewania na powierzchni złocenia nie były widoczne jakiejkolwiek zmiany, co świadczyło o szczelności uzyskanej powłoki.

Przy złoceniu przeprowadzonym w analogicznych warunkach bez dodatku octanu talawego możliwe było uzyskanie szczelnej powłoki dopiero przy grubości 3,5 mikrona.

P r z y k ł a d II. Do złocenia stosowano roztwór wodny o składzie:

złoto jako cyjanozłocin potasowy	6–10 g/litr
octan talawy	2–35 g/litr

Warunki pracy kąpiei: temperatura 53–57°C, gęstość prądu 0,1–0,2 A/dm², pH 5,8–6,0.

Przy zastosowaniu powyższych warunków szczelne powłoki złota na stali uzyskano przy grubości 2 mikronów.

Zastrzeżenia patentowe

1. Kąpiel kwaśna do elektrochemicznego złocenia zawierająca złoto pod postacią cyjanozłocinów metali alkalicznych oraz ewentualnie stabilizatory takie jak kwas fosforowy i jego sole, kwas cytrynowy i jego sole, kwas winowy i jego sole, kwas szczawiowy i jego sole oraz inne środki pomocnicze, takie jak reduktory, szczególnie siarczan hydrazyny, znamienny tym, że jako stabilizator zawiera jony talawe, zwłaszcza o stężeniu 0,000004–0,0002 molowym.

2. Kąpiel kwaśna według zastrz. 1, znamionna tym, że zawiera octan talawy w ilości 1–35 mg/dcm³ kąpeli.