



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer : **0 168 705 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45 Veröffentlichungstag der Patentschrift :
19.10.88

51 Int. Cl.⁴ : C 25 D 3/48, C 25 D 3/62

21 Anmeldenummer : 85108129.9

22 Anmeldetag : 01.07.85

54 **Bad und Verfahren zur galvanischen Hartvergoldung.**

30 Priorität : 05.07.84 DE 3424757
14.03.85 DE 3509245

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung :
22.01.86 Patentblatt 86/04

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : 19.10.88 Patentblatt 88/42

84 Benannte Vertragsstaaten :
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

56 Entgegenhaltungen :
DE-A- 3 121 509
US-A- 3 764 489
US-A- 4 075 065
CHEMICAL ABSTRACTS, Band 90, Nr. 10, März 1979,
Seite 418, Nr. 78466j, Columbus, Ohio, US; & PO - A -
86 754 (INSTYTUT MECHANIKI PRECYZYJNEJ)
15.12.1977

73 Patentinhaber : Siemens Aktiengesellschaft Berlin
und München
Wittelsbacherplatz 2
D-8000 München 2 (DE)

72 Erfinder : Vanhumbœck, Jacky, Dr.
Abdijbekerstraat 73
B-08200 Brügge (BE)
Erfinder : De Doncker, Rudy
Krazenhof 16
B-08200 Brügge (BE)

EP 0 168 705 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 ein saures cyanidisches Bad zur galvanischen Hartvergoldung von elektrischen Kontaktbauteilen nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1, sowie Verfahren zur galvanischen Hartvergoldung von elektrischen Kontaktbauteilen unter Verwendung dieses Bades.

Galvanische Goldniederschläge zeichnen sich durch ihre ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit und ihre relativ guten elektrischen Eigenschaften aus. Diesen beiden Eigenschaften kommt insbesondere bei elektrischen Kontaktbauteilen wie Steckverbindern, Kontakten für Relais und Schalter und dgl. eine erhöhte Bedeutung zu, da hier die galvanisch abgeschiedenen Goldschichten zum einen den Korrosionsschutz des Trägermaterials und zum andern die verlustfreie Übertragung der Energie übernehmen müssen. Dabei wird auf einen niedrigen und zeitlich konstanten Übergangswiderstand größter Wert gelegt. Im Hinblick auf die mechanische Beanspruchung der Kontaktbauteile spielen aber auch die Härte und Verschleißfestigkeit der Goldschichten eine wesentliche Rolle. Entsprechende abriebbeständige Hartgoldschichten werden meist aus Bädern hergestellt, die sog. Härtezusätze enthalten, wobei in sauren Bädern als Härtezusätze insbesondere die Metalle Kobalt und Nickel verwendet werden. Durch das Zulegieren von Unedelmetallen wie Kobalt und Nickel können neben der erwünschten Steigerung der Härte des Niederschlages aber auch andere Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten mit beeinflußt werden. Insbesondere nach einer Lagerung der Kontaktbauteile bei erhöhter Temperatur diffundieren die Unedelmetalle an die Oberfläche der abgeschiedenen Schichten und führen dadurch zu einer unerwünschten Erhöhung des Übergangswiderstandes.

Die Erfindung geht aus von einem aus der DE-PS 3 121 509 bekannten sauren cyanidischen Bad, welches als Goldquelle Kaliumgoldcyanid, als Leitsalz Apfelsäure, als Komplexbildner Nitrilotriessigsäure, als Härtezusatz Kobaltsulfat und zur Einstellung eines pH-Wertes zwischen 3,8 und 4,7 Kaliumhydroxid enthält. Die aus diesem Bad abgeschiedenen Goldschichten sind hart und verschleißfest.

Aus der EP-OS 0 025 220 ist ein sog. zusatzfreies Bad zur galvanischen Hartvergoldung bekannt, welches als Goldquelle Alkaligoldcyanid, insbesondere Kaliumgoldcyanid, als Puffersystem Kaliumdihydrogenphosphat und ggf. Kaliumhydroxid und als Reduktionsmittel Hydrazinhydrat enthält. Durch die Bezeichnung zusatzfreies Bad soll dabei ausgedrückt werden, daß Härtezusätze wie Kobalt oder Nickel ganz entfallen können bzw. nur in geringen Mengen von weniger als 10 mg/l enthalten sein sollen. Obwohl die aus diesem zusatzfreien Bad abgeschiedenen Goldschichten hart sind, tritt bei elektrischen Kontaktbauteilen wie Steckverbindern und dgl. ein sog. adhäsiver Verschleiß auf. Bei einer Reibung zwischen zwei

derartigen Goldschichten können diese miteinander verschweißen, was dann zu einem entsprechenden Verschleiß führt.

Aus « Chemical Abstracts », Bd.90, Nr.10, 5. März 1979, Seite 418, Zusammenfassung 78466j ist ein saures cyanidisches Goldbad bekannt, welches Gold als Natriumgoldcyanid oder Kaliumgoldcyanid, Kobalt oder Nickel in Form eines wasserlöslichen Salzes einer Hydroxycarboxylsäure und eine Mischung aus zwei Hydroxycarboxylsäuren — wie Zitronensäure und Trihydroxyglutaminsäure oder Apfelsäure und Tetrahydroxydipinsäure enthält. Bei pH-Werten zwischen 3,8 und 6,0 und Badtemperaturen zwischen 20 und 50 °C werden mit Stromdichten zwischen 0,1 und 1,5 A/dm² glänzende Goldschichten abgeschieden. Für eine galvanische Hartvergoldung von Teilen der Massenfertigung — wie elektrischen Kontaktbauteilen — werden für ein wirtschaftliches Arbeiten jedoch höhere Stromdichten bzw. höhere Abscheideraten verlangt.

Aus der US-PS 4 075 065 ist ein saures cyanidisches Bad für die galvanische Hartvergoldung bekannt, welches in wäßriger Lösung Alkaligoldcyanid — wie z. B. Kaliumgoldcyanid oder Natriumgoldcyanid — eine schwache Lewis-Säure — wie z. B. Chinoldinsäure oder Borsäure —, eine schwache polyfunktionelle wasserlösliche aliphatische Säure — wie z. B. Zitronensäure oder Apfelsäure —, eine nichtabscheidende Metallverbindung — wie z. B. eine Aluminium-, Barium- oder Magnesiumverbindung — und als Härtezusatz ein Metall wie Kobalt, Nickel, Cadmium, Silber, Kupfer, Eisen oder Platin in Form eines wasserlöslichen Salzes enthält. Bei pH-Werten zwischen 3,7 und 4,8 und Badtemperaturen zwischen 30 und 50 °C werden die Hartgoldschichten mit Stromdichten zwischen 0,05 und 2,1 A/dm² abgeschieden. Für eine wirtschaftliche galvanische Hartvergoldung von elektrischen Kontaktbauteilen wären jedoch eine einfachere Zusammensetzung des Bades und die Erzielung höherer Stromdichten erwünscht.

Gleiches gilt für die US-PS 3 764 489, worin beschrieben wird, daß eine Legierung aus Gold mit Zinn oder Blei auf eine leitfähige Oberfläche in einem wäßrigen sauren Plattierungsbad abgeschieden wird, welches zwischen 1 und 30 g/l Gold in Form von Kaliumgoldcyanid, 1 bis 100 g/l Zinn als eine wasserlösliche Komponente, 0,01 bis 1,0 g/l Blei als eine wasserlösliche Komponente und zwischen 5 und 500 g/l eines Komplexbildners für Zinn (z. B. Apfelsäure), gleichzeitig Elektrolyt für das besagte Bad, enthält. Hierbei wird die besagte leitfähige Oberfläche als Kathode verwendet. Die einsetzbaren Stromstärken liegen zwischen 0,3 und 2,0 A/dm². Der pH-Wert wird zwischen 3,5 und 5,5 eingestellt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Bad zur galvanischen Hartvergoldung von Kontaktbauteilen zu schaffen, welches eine einfache Zusammensetzung aufweist und eine wirtschaft-

liche Abscheidung harter und verschleißfester Goldschichten mit niedrigem und vor allem zeitlich konstanten Übergangswiderstand ermöglicht.

Diese Aufgabe wird bei einem gattungsgemäßen Bad durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 gelöst.

Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, daß bei dem aus der DE-PS 3 121 509 bekannten Bad die als Komplexbildner vorgesehene Nitrilotriessigsäure ersatzlos entfallen kann, sofern für die übrigen Bestandteile des Bades die in den kennzeichnenden Merkmalen des Anspruchs 1 angegebenen Konzentrationen eingehalten werden. Die in dem erfindungsgemäßen Bad enthaltene Apfelsäure wirkt also entsprechend dieser Erkenntnis gleichzeitig als Leitsalz, als Puffer und als Komplexbildner. Hierdurch ergibt sich eine besonders einfache Zusammensetzung des Bades, welches nur noch Kaliumgoldcyanid, Apfelsäure, Kaliumhydroxid und ggf. Kobalt oder Nickel in Form von wasserlöslichen Salzen enthält. Die aus dem Bad abgeschiedenen Goldschichten sind hart und verschleißfest und weisen einen geringen Übergangswiderstand auf. Da Kobalt oder Nickel als Härtezusatz allenfalls in geringen Mengen vorhanden ist und auch auf andere Zusätze verzichtet wird, tritt selbst nach einer Lagerung der hartvergoldeten Kontaktbauteile bei erhöhter Temperatur keine merkliche Erhöhung des Übergangswiderstandes auf. Die äußerst günstigen mechanischen und elektrischen Eigenschaften der Hartgoldschichten sind also auf die einfache Badzusammensetzung bzw. auf das Weglassen bisher üblicher Badbestandteile zurückzuführen.

Bei dem erfindungsgemäßen Bad kann die wäßrige Lösung frei von Härtezusätzen sein, wobei matte Niederschläge abgeschieden werden, die hart und verschleißfest sind und niedrige Übergangswiderstände mit einer besonders guten zeitlichen Konstanz aufweisen.

Bei dem erfindungsgemäßen Bad kann die wäßrige Lösung aber auch als Härtezusatz 30 bis 250 mg/l, vorzugsweise 40 bis 100 mg/l und als Optimum ungefähr 50 mg/l Kobalt oder 50 bis 300 mg/l und als Optimum ungefähr 100 mg/l Nickel enthalten. In diesem Fall werden glänzende Niederschläge abgeschieden, die hart und verschleißfest sind und niedrige, zeitlich konstante Übergangswiderstände aufweisen. Außerdem ist hier das Stromdichtefenster, in dem annehmbare Niederschläge erzielt werden, wesentlich größer als bei einem zusatzfreien Bad.

Bei einem Bad mit Härtezusatz enthält die wäßrige Lösung das Kobalt vorzugsweise in Form von Kobaltsulfat oder das Nickel vorzugsweise in Form von Nickelsulfat.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung enthält die wäßrige Lösung bis 25 g/l Gold, wobei optimale Ergebnisse bei ungefähr 15 g/l Gold erzielt werden.

Weiterhin ist es vorteilhaft, wenn die wäßrige Lösung 150 bis 250 g/l Apfelsäure enthält. Eine optimale Qualität der Niederschläge wird dabei dann erreicht, wenn die wäßrige Lösung ungefähr

200 g/l Apfelsäure enthält.

Im Hinblick auf die Qualität der abgeschiedenen Niederschläge ist es besonders vorteilhaft, wenn die wäßrige Lösung Kaliumhydroxid zur Einstellung eines pH-Wertes zwischen 4,2 und 4,7, vorzugsweise zur Einstellung eines pH-Wertes von ungefähr 4,5 enthält.

Die Erfindung gibt auch ein bevorzugtes Verfahren zur galvanischen Hartvergoldung von elektrischen Kontaktbauteilen unter Verwendung eines zusatzfreien erfindungsgemäßen Bades an. Dabei ist vorgesehen, daß die Hartvergoldung in einer Jet-Plating-Anlage bei einer Stromdichte zwischen 2 und 20 A/dm² und bei einer Spritzgeschwindigkeit der wäßrigen Lösung zwischen 1 und 10 m/s durchgeführt wird. Eine besonders gute Qualität der abgeschiedenen Niederschläge wird dabei dann erzielt, wenn die Hartvergoldung bei einer Stromdichte zwischen 2 und 13 A/dm² durchgeführt wird.

Die Erfindung gibt ferner ein bevorzugtes Verfahren zur galvanischen Hartvergoldung von elektrischen Kontaktbauteilen unter Verwendung eines Kobalt oder Nickel als Härtezusatz enthaltenden erfindungsgemäßen Bades an. Dabei ist vorgesehen, daß die Hartvergoldung in einer Jet-Plating-Anlage bei einer Stromdichte zwischen 2 und 45 A/dm² und bei einer Spritzgeschwindigkeit der wäßrigen Lösung zwischen 1 und 10 m/s durchgeführt wird. Eine besonders gute Qualität der abgeschiedenen Schichten wird dabei dann erzielt, wenn die Hartvergoldung bei einer Stromdichte zwischen 2 und 35 A/dm² durchgeführt wird. Bei dem zusatzfreien Bad und bei dem Kobalt oder Nickel als Härtezusatz enthaltenden Bad werden optimale Ergebnisse erzielt, wenn die Hartvergoldung bei einer Spritzgeschwindigkeit der wäßrigen Lösung von ungefähr 2 m/s durchgeführt wird. In beiden Fällen ist es auch besonders günstig, wenn die Hartvergoldung bei einer Badtemperatur zwischen 40 und 65 °C, vorzugsweise zwischen 50 und 60 °C, durchgeführt wird, wobei eine Badtemperatur von ungefähr 55 °C als optimal angesehen wird.

Die folgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung.

Beispiel 1

In einer Jet-Plating-Anlage wurde zur galvanischen Hartvergoldung von Steckkontakten ein zusatzfreies Bad eingesetzt, das folgende Bestandteile in wäßriger Lösung enthielt:

15 g/l ... reines Gold in Form von Kaliumgoldcyanid

200 g/l ... Apfelsäure Kaliumhydroxid in der zur Einstellung eines pH-Wertes von 4,5 erforderlichen Menge.

Beim Betrieb der Jet-Plating-Anlage wurde die Badtemperatur auf 55 °C eingestellt. Über die Spritzdüsen der Jet-Plating-Anlage wurde die wäßrige Badlösung mit Spritzgeschwindigkeiten von ca. 2 m/s auf die zu galvanisierenden Bereiche der Steckkontakte gerichtet und die Plattierung bei Stromdichten zwischen 2 und 13 A/dm² vorge-

nommen, wobei die kathodische Stromausbeute bei 90 bis 95 % lag. Es wurden matte Hartgoldschichten mit einer Schichtstärke von ca. 2,5 µm abgeschieden, die eine sehr gute Verschleißfestigkeit, eine ausgezeichnete Duktilität und einen niedrigen Übergangswiderstand aufwiesen. Nach einer Lagerung der Steckkontakte bei erhöhter Temperatur konnte keine merkliche Erhöhung des Übergangswiderstandes festgestellt werden. Bei der Vickers-Härteprüfung der abgeschiedenen Hartgoldschichten mit einem Gewicht des Eindringkörpers von 50 g lag die Härte HV (50) stets im Bereich zwischen 170 und 180 kp/mm².

Beispiel 2

In einer Jet-Plating-Anlage wurde zur galvanischen Hartvergoldung von Steckkontakten ein Bad eingesetzt, das folgende Bestandteile in wäßriger Lösung enthielt:

15 g/l ... reines Gold in Form von Kaliumgoldcyanid

200 g/l ... Apfelsäure

50 mg/l .. reines Kobalt in Form von Kobaltsulfat Kaliumhydroxid in der zur Einstellung eines pH-Wertes von 4,5 erforderlichen Menge.

Beim Betrieb der Jet-Plating-Anlage wurde die Badtemperatur auf 55 °C und die Spritzgeschwindigkeit auf ca. 2 m/s eingestellt. In einem Stromdichtebereich zwischen 2 und 35 A/dm² wurden bei kathodischen Stromausbeuten zwischen 40 und 70 % glänzende Hartgoldschichten mit einer Schichtstärke von ca. 2,5 µm abgeschieden, die eine sehr gute Verschleißfestigkeit, eine gute Duktilität und einen niedrigen Übergangswiderstand aufwiesen. Nach einer Lagerung der Steckkontakte bei erhöhter Temperatur konnte keine merkliche Erhöhung des Übergangswiderstandes festgestellt werden. Bei der Vickers-Härteprüfung lag die gemessene Härte HV (50) stets im Bereich zwischen 120 und 180 kp/mm².

Beispiel 3

In einer Jet-Plating-Anlage wurde zur galvanischen Hartvergoldung von Steckkontakten ein Bad eingesetzt, das folgende Bestandteile in wäßriger Lösung enthielt:

15 g/l ... reines Gold in Form von Kaliumgoldcyanid

200 g/l ... Apfelsäure

100 mg/l ... reines Nickel in Form von Nickelsulfat Kaliumhydroxid in der zur Einstellung eines pH-Wertes von 4,5 erforderlichen Menge.

Die galvanische Abscheidung glänzender Hartgoldschichten erfolgt mit den im Beispiel 2 angegebenen Parametern. Im Hinblick auf die Verschleißfestigkeit, die Duktilität, den Übergangswiderstand und die Härte der Hartgoldschichten konnten die im Beispiel 2 angegebenen Ergebnisse nahezu erreicht werden.

Die in den Beispielen 1, 2 und 3 beschriebenen Bäder enthielten außer den angegebenen Bestandteilen keine weiteren Bestandteile oder Zusätze. Bei den in den Beispielen 2 und 3 geschil-

5 derten Bädern können ähnlich gute Ergebnisse erzielt werden, wenn das als Härtezusatz verwendete Kobalt oder Nickel in Form anderer wasserlöslicher Salze, beispielsweise in Form von Kobaltchlorid oder Nickelchlorid zugegeben wird.

Patentansprüche

10 1. Saures cyanidisches Bad zur galvanischen Hartvergoldung von elektrischen Kontaktbauteilen, das in wäßriger Lösung Kaliumgoldcyanid, Apfelsäure und Kaliumhydroxid enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung aus

15 a) 5 bis 45 g/l Gold als Kaliumgoldcyanid,

b) 50 bis 300 g/l Apfelsäure,

c) Kaliumhydroxid zur Einstellung eines pH-Wertes zwischen 3,8 und 5,0,

d) 0 bis 300 mg/l Kobalt oder Nickel in Form eines wasserlöslichen Salzes und

e) Wasser

hergestellt ist.

2. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung frei von Härtezusätzen wie Kobalt oder Nickel ist.

3. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung als Härtezusatz 30 bis 250 mg/l Kobalt enthält.

4. Bad nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung 40 bis 100 mg/l Kobalt enthält.

5. Bad nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung ungefähr 50 mg/l Kobalt enthält.

35 6. Bad nach Anspruch 1, 3, 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung Kobalt in Form von Kobaltsulfat enthält.

7. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung als Härtezusatz 50 bis 300 mg/l Nickel enthält.

8. Bad nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung als Härtezusatz ungefähr 100 mg/l Nickel enthält.

9. Bad nach Anspruch 1, 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung Nickel in Form von Nickelsulfat enthält.

10. Bad nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung 10 bis 25 g/l Gold enthält.

50 11. Bad nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung ungefähr 15 g/l Gold enthält.

12. Bad nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung 150 bis 250 g/l Apfelsäure enthält.

55 13. Bad nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung ungefähr 200 g/l Apfelsäure enthält.

14. Bad nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung Kaliumhydroxid zur Einstellung eines pH-Wertes zwischen 4,2 und 4,7 enthält.

60 15. Bad nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung Kaliumhydroxid zur Einstellung eines pH-Wertes von ungefähr 4,5

enthält.

16. Verfahren zur galvanischen Hartvergoldung von elektrischen Kontaktbauteilen unter Verwendung eines Bades nach Anspruch 2 oder nach Anspruch 2 und einem der Ansprüche 10 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Hartvergoldung in einer Jet-Plating-Anlage bei einer Stromdichte zwischen 2 und 20 A/dm² und bei einer Spritzgeschwindigkeit der wäßrigen Lösung zwischen 1 und 10 m/s durchgeführt wird.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Hartvergoldung bei einer Stromdichte zwischen 2 und 13 A/dm² durchgeführt wird.

18. Verfahren zur galvanischen Hartvergoldung von elektrischen Kontaktbauteilen unter Verwendung eines Bades nach einem der Ansprüche 3 bis 9 oder nach einem der Ansprüche 3 bis 9 und einem der Ansprüche 10 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Hartvergoldung in einer Jet-Plating-Anlage bei einer Stromdichte zwischen 2 und 45 A/dm² und bei einer Spritzgeschwindigkeit der wäßrigen Lösung zwischen 1 und 10 m/s durchgeführt wird.

19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Hartvergoldung bei einer Stromdichte zwischen 2 und 35 A/dm² durchgeführt wird.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Hartvergoldung bei einer Spritzgeschwindigkeit der wäßrigen Lösung von ungefähr 2 m/s durchgeführt wird.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Hartvergoldung bei einer Badtemperatur zwischen 40 und 65 °C durchgeführt wird.

22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Hartvergoldung bei einer Badtemperatur zwischen 50 und 60 °C durchgeführt wird.

23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Hartvergoldung bei einer Badtemperatur von ungefähr 55 °C durchgeführt wird.

Claims

1. An acid cyanide bath for the hard-gold electroplating of electrical contact components, which contains potassium gold cyanide, malic acid and potassium hydroxide in aqueous solution, characterised in that the aqueous solution is produced from

- a) 5 to 45 g/l gold as potassium gold cyanide,
- b) 50 to 300 g/l malic acid,
- c) potassium hydroxide to set a pH-value of between 3.8 and 5.0,
- d) 0 to 300 mg/l cobalt or nickel in the form of a water-soluble salt, and
- e) water.

2. A bath as claimed in Claim 1, characterised in that the aqueous solution is free from harden-

ing additives, such as cobalt or nickel.

3. A bath as claimed in Claim 1, characterised in that the aqueous solution contains 30 to 250 mg/l cobalt as hardening additive.

4. A bath as claimed in Claim 3, characterised in that the aqueous solution contains 40 to 100 mg/l cobalt.

5. A bath as claimed in Claim 3 or 4, characterised in that the aqueous solution contains approximately 450 mg/l cobalt.

6. A bath as claimed in Claim 1, 3, 4 or 5, characterised in that the aqueous solution contains cobalt in the form of cobalt sulphate.

7. A bath as claimed in Claim 1, characterised in that the aqueous solution contains 50 to 300 mg/l nickel as hardening additive.

8. A bath as claimed in Claim 7, characterised in that the aqueous solution contains approximately 100 mg/l nickel as hardening additive.

9. A bath as claimed in Claim 1, 7 or 8, characterised in that the aqueous solution contains nickel in the form of nickel sulphate.

10. A bath as claimed in one of the preceding Claims, characterised in that the aqueous solution contains 10 to 25 g/l gold.

11. A bath as claimed in Claim 10, characterised in that the aqueous solution contains approximately 15 g/l gold.

12. A bath as claimed in one of the preceding Claims, characterised in that the aqueous solution contains 150 to 250 g/l malic acid.

13. A bath as claimed in Claim 12, characterised in that the aqueous solution contains approximately 200 g/l malic acid.

14. A bath as claimed in one of the preceding Claims, characterised in that the aqueous solution contains potassium hydroxide to set a pH-value of between 4.2 and 4.7.

15. A bath as claimed in Claim 14, characterised in that the aqueous solution contains potassium hydroxide to set a pH-value of approximately 4.5.

16. A process for the hard-gold electroplating of electrical contact components using a bath as claimed in Claim 2 or as claimed in Claim 2 and one of the Claims 10 to 15, characterised in that the hard-gold electroplating is carried out in a jet-plating system at a current density of between 2 and 20 A/dm² and with a spraying speed of the aqueous solution of between 1 and 10 m/s.

17. A process as claimed in Claim 16, characterised in that the hard-gold electroplating is carried out at a current density of between 2 and 13 A/dm².

18. A process for the hard-gold electroplating of electrical contact components using a bath as claimed in one of Claims 3 to 9, or as claimed in one of Claims 3 to 9 and one of Claims 10 to 15, characterised in that the hard-gold electroplating is carried out in a jet-plating system at a current density of between 20 and 45 A/dm² and with a spraying speed of the aqueous solution of between 1 and 10 m/s.

19. A process as claimed in Claim 18, characterised in that the hard-gold electroplating is carried out at a current density of between 2 and 35

A/dm².

20. A process as claimed in one of Claims 16 to 19, characterised in that the hard-gold electroplating is carried out at a spraying speed of the aqueous solution of approximately 2 m/s.

21. A process as claimed in one of Claims 16 to 20, characterised in that the hard-gold electroplating is carried out at a bath temperature of between 40 and 65 °C.

22. A process as claimed in Claim 21, characterised in that the hard-gold electroplating is carried out at a bath temperature of between 50 and 60 °C.

23. A process as claimed in Claim 22, characterised in that the hard-gold electroplating is carried out at a bath temperature of approximately 55 °C.

Revendications

1. Bain acide au cyanure, pour le dépôt par électrolyse d'or dur sur des éléments électriques de contact, qui contient en solution aqueuse du cyanure de potassium et d'or, de l'acide malique et l'hydroxyde de potassium, caractérisé en ce que la solution aqueuse est préparée à partir

a) de 5 à 45 g de cyanure de potassium et d'or par litre ;

b) de 50 à 300 g d'acide malique par litre ;

c) d'hydroxyde de potassium pour régler le pH entre 3,8 et 5,0 ;

d) de 0 à 300 mg de cobalt ou de nickel par litre sous forme d'un sel soluble dans l'eau ; et

e) d'eau.

2. Bain suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la solution aqueuse est exempte de durcisseur comme le sont le cobalt ou le nickel.

3. Bain suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la solution aqueuse contient comme durcisseur de 30 à 250 mg de cobalt par litre.

4. Bain suivant la revendication 3, caractérisé en ce que la solution aqueuse contient de 40 à 100 mg de cobalt par litre.

5. Bain suivant la revendication 4, caractérisé en ce que la solution aqueuse contient environ 50 mg de cobalt par litre.

6. Bain suivant la revendication 1, 3, 4 ou 5, caractérisé en ce que la solution aqueuse contient du cobalt sous la forme de sulfate de cobalt.

7. Bain suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la solution aqueuse contient comme durcisseur de 50 à 300 mg de nickel par litre.

8. Bain suivant la revendication 7, caractérisé en ce que la solution aqueuse contient comme durcisseur environ 100 mg de nickel par litre.

9. Bain suivant la revendication 1, 7 ou 8, caractérisé en ce que la solution aqueuse contient du nickel sous forme de sulfate de nickel.

10. Bain suivant l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la solution aqueuse contient de 10 à 25 g d'or par litre.

11. Bain suivant la revendication 10, caractérisé en ce que la solution aqueuse contient environ 15 g d'or par litre.

12. Bain suivant l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la solution aqueuse contient de 150 à 250 g d'acide malique par litre.

13. Bain suivant la revendication 12, caractérisé en ce que la solution aqueuse contient environ 200 g d'acide malique par litre.

14. Bain suivant l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la solution aqueuse contient de l'hydroxyde de potassium pour régler le pH entre 4,2 et 4,7.

15. Bain suivant la revendication 14, caractérisé en ce que la solution aqueuse contient de l'hydroxyde de potassium pour régler le pH à 4,5 environ.

16. Procédé de dépôt électrolytique d'or dur sur des éléments électriques de contact, en utilisant un bain suivant la revendication 2 ou suivant la revendication 2 et l'une des revendications 10 à 15, caractérisé en ce que on effectue le dépôt d'or dur dans une installation Jet-Plating, sous une densité de courant comprise entre 2 et 20 A/dm² et avec une vitesse de projection de la solution aqueuse comprise entre 1 et 10 m/s.

17. Procédé suivant la revendication 16, caractérisé en ce qu'on effectue le dépôt électrolytique d'or dur sous une densité de courant comprise entre 2 et 13 A/dm².

18. Procédé de dépôt électrolytique d'or dur sur des éléments électriques de contact en utilisant un bain suivant l'une des revendications 3 à 9 ou suivant l'une des revendications 10 à 15, caractérisé en ce que, on effectue le dépôt d'or dur dans une installation Jet-Plating, sous une densité de courant comprise entre 2 et 45 A/dm² avec une vitesse de projection de la solution aqueuse comprise entre 1 et 10 m/s.

19. Procédé suivant la revendication 18, caractérisé en ce que l'on effectue le dépôt d'or dur sous une densité de courant comprise entre 2 et 35 A/dm².

20. Procédé suivant l'une des revendications 16 à 19, caractérisé en ce qu'on effectue le dépôt d'or dur à une vitesse de projection de la solution aqueuse de 2 m/s environ.

21. Procédé suivant l'une des revendications 16 à 20, caractérisé en ce qu'on effectue le dépôt d'or dur à une température du bain comprise entre 40 et 65 °C.

22. Procédé suivant la revendication 21, caractérisé en ce qu'on effectue le dépôt d'or dur à une température du bain comprise entre 50 et 60 °C.

23. Procédé suivant la revendication 22, caractérisé en ce qu'on effectue le dépôt d'or dur à une température du bain de 55 °C environ.