



SCHWEIZERISCHE Eidgenossenschaft
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 655 134 A5

⑤① Int. Cl.⁴: C 25 D 3/46
C 25 D 5/44

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

<p>⑳ Gesuchsnummer: 6735/83</p>	<p>⑦③ Inhaber: Sprecher + Schuh Gesellschaft mbH, Linz (AT)</p>
<p>㉒ Anmeldungsdatum: 19.12.1983</p>	
<p>③① Priorität(en): 03.01.1983 AT 3/83</p>	<p>⑦② Erfinder: Schachermayr, Josef, Linz (AT)</p>
<p>㉔ Patent erteilt: 27.03.1986</p>	
<p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 27.03.1986</p>	<p>⑦④ Vertreter: Sprecher & Schuh AG, Aarau</p>

⑤④ **Verfahren zur Erzeugung eines gut haftenden und elektrisch leitenden galvanisch abgeschiedenen Silberüberzuges auf Teilen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen.**

⑤⑦ Es wird ein Verfahren zur Erzeugung eines gut haftenden und elektrisch leitenden galvanisch abgeschiedenen Silberüberzuges auf Teilen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen beschrieben. Die Teile werden in erwärmten Bädern mit Natronlauge geätzt und in Bädern mit Schwefelsäure und bzw. oder Salpetersäure gebeizt sowie nach einem dritten Beizvorgang in ein galvanisches Silberbad unter Strom eingehängt. Durch die Verwendung handelsüblicher Bäder, die weniger Verfahrensschritte und den Wegfall einer Zwischenschicht aus Kupfer in der Versilberung, ergibt sich ein relativ wirtschaftliches Verfahren.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Erzeugung eines gut haftenden und elektrisch leitenden galvanisch abgeschiedenen Silberüberzuges auf Teilen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen, insbesondere Aluminiumgusslegierungen, wobei die Teile durch Entfetten und mehrmaliges Beizen, Ätzen und dazwischen Spülen vorbehandelt werden, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Beizvorgang in einem erwärmten Bad aus einem $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3$ -Gemisch im Verhältnis 2 : 1, der erste Ätzvorgang in einem erwärmten Bad aus 20prozentigem NaOH, der zweite Beizvorgang in einem Bad aus einem $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ -Gemisch im Verhältnis 1 : 1, der zweite Ätzvorgang in einem erwärmten Bad aus 20prozentigem NaOH und der dritte Beizvorgang in einer cyanidischen Zinkatbeize mit einem pH-Wert von 12 und einer Dichte von 1,41 g/ml aus einer wässrigen Lösung mit NaOH, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, 12 g pro Liter NaCN und einem Netzmittel vorgenommen wird und die Teile anschliessend in ein galvanisches Silberbad unter Strom eingehängt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Beizvorgang bei einer Badtemperatur von 50 bis 60 °C auf eine Dauer von 2 bis 6 Minuten vorgenommen wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Ätzvorgang bei einer Badtemperatur von etwa 50 °C auf eine Dauer von 10 Sekunden vorgenommen wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der zweite Beizvorgang bei einer Badtemperatur, die etwa der Raumtemperatur von 20 °C entspricht, auf eine Dauer von 5 Sekunden vorgenommen wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der zweite Ätzvorgang bei einer Badtemperatur von etwa 50 °C auf eine Dauer von 5 Sekunden vorgenommen wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der dritte Beizvorgang bei einer Badtemperatur von 27 bis 40 °C auf eine Dauer von 30 Sekunden vorgenommen wird.

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Erzeugung eines gut haftenden und elektrisch leitenden galvanisch abgeschiedenen Silberüberzuges auf Teilen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen, insbesondere Aluminiumgusslegierungen, wobei die Teile durch Entfetten und mehrmaliges Beizen, Ätzen und dazwischen Spülen vorbehandelt werden.

Aluminium und Aluminiumlegierungen, die mit einem elektrisch gut leitenden Metall wie Silber überzogen sind, können als elektrische Leiter oder Kontaktteile in Schaltern und Schaltanlagen oder ähnlichen Einrichtungen verwendet werden. Der Zweck der metallischen Oberflächenbeschichtung ist es, den Oberflächenwiderstand des Aluminiums oder deren Legierungen zu reduzieren. Der Oberflächenwiderstand von reinem Aluminium wird durch das Aluminiumoxid gebildet, welches sich an der freien Atmosphäre an der Oberfläche des Metalls ausbildet.

Es ist bekannt, Aluminium galvanisch mit Metallen für dekorative oder elektrotechnische Zwecke zu beschichten. Das Hauptproblem dabei ist jedoch eine ausreichende Haftung dieser Metalle am Grundmetall zu erhalten.

Aus der DE-AS 19 15 762 ist ein Verfahren bekannt, bei dem man durch das Aufbringen einer haftfähigen Zwischenschicht aus Kupfer auf Aluminium und Aluminiumlegierungen eine gute Unterlage für galvanisch abgeschiedene Metallüberzüge erreicht. Die Vorbehandlung vor der eigentlichen

Verkupferung dauert aber relativ lange, und durch das Aufbringen der Zwischenschicht ist dieses Verfahren relativ aufwendig und dadurch unwirtschaftlich.

Ein bekanntes Verfahren zur Oberflächenbeschichtung von Aluminium ist der sogenannte Zinkatprozess. Darin werden die Aluminiumteile gleichzeitig gebeizt, d.h. die natürliche Oxidschicht wird abgelöst und chemisch mit Zink oberflächenbeschichtet. Dies erreicht man dadurch, dass der Aluminiumteil in eine stark alkalische Zinkatlösung getaucht wird und der Teil anschliessend mit dem gewünschten Metall elektrolytisch oberflächenbeschichtet wird. Bevor man zur letzten galvanischen Oberflächenbeschichtung kommt sind jedoch bis zu 13 Verfahrensschritte erforderlich, wodurch auch dieser Prozess relativ aufwendig ist.

Die CH-PS 597 373 beschreibt ein Verfahren, das mit weniger Verfahrensschritten auskommt und bei dem die Aluminiumteile, insbesondere Drähte, vor der eigentlichen Metallbeschichtung mittels einer Lösung vorbehandelt werden, die mindestens zwei verschiedene anorganische Säuren, von denen die eine Fluorwasserstoff, Bromwasserstoff oder Jodwasserstoff und die andere Fluorwasserstoff, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff, Chlorwasserstoff, Phosphorsäure, Chromsäure, Perchlorsäure oder Schwefelsäure ist, und ein Metallsalz von Nickel, Chrom, Eisen, Kobalt, Mangan, Magnesium oder Zink enthält.

Auch andere Verfahren, die zur Vorbehandlung von Aluminium Lösungen mit Fluorwasserstoffsäure und gelöste Metallsalze enthalten, sind bekannt.

In allen diesen Fällen ist jedoch die Adhäsionskraft der Metallbeschichtung aus den entsprechend vorbereiteten Leichtmetallen und auch der erreichte Oberflächenwiderstand nicht zufriedenstellend. Vor allem bei Teilen aus Aluminiumgusslegierungen zeigte sich, dass eine ausreichende Haftfähigkeit der Silberschicht nur durch Aufbringen einer Zwischenschicht aus Kupfer erzielt werden kann.

Durch das in der Folge aufgezeigte, erfindungsgemässe Verfahren wird bezweckt, gut haftende und elektrisch leitende galvanisch abgeschiedene Silberüberzüge auf Teilen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen, insbesondere Aluminiumgusslegierungen, zu erzeugen, ohne dass vor der galvanischen Versilberung eine Zwischenschicht aus Kupfer aufgebracht wird, wobei handelsübliche Bäder verwendet werden können und nur wenige Verfahrensschritte zur Vorbehandlung der Teile erforderlich sind und sich dadurch ein relativ wirtschaftliches Verfahren ergibt.

Dies wird dadurch erreicht, dass ein erster Beizvorgang in einem erwärmten Bad aus einem $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3$ -Gemisch im Verhältnis 2 : 1, ein erster Ätzvorgang in einem erwärmten Bad aus 20prozentigem NaOH, ein zweiter Beizvorgang in einem Bad aus einem $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ -Gemisch im Verhältnis 1 : 1, ein zweiter Ätzvorgang in einem erwärmten Bad aus 20prozentigem NaOH und ein dritter Beizvorgang in einer cyanidischen Zinkatbeize mit einem pH-Wert von 12 und einer Dichte von 1,41 g/ml aus einer wässrigen Lösung mit NaOH, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, 12 g/l NaCN und einem Netzmittel vorgenommen wird und die Teile anschliessend in ein galvanisches Silberbad unter Strom eingehängt werden.

Durch Versuche hat sich überraschenderweise gezeigt, dass nach dem erfindungsgemässen Verfahren vorbehandelte und galvanisch versilberte Teile aus Aluminium, Aluminiumlegierungen, insbesondere Aluminiumgusslegierungen, ausgezeichnete Resultate hinsichtlich Haftfähigkeit und Aussehen der Silberschicht, elektrischer Leitfähigkeit und Oberflächenwiderstand aufweisen, die nur mit versilberten Teilen mit einer Zwischenschicht von Kupfer vergleichbar sind.

Die besten Resultate konnten erzielt werden, wenn der erste Beizvorgang bei einer Badtemperatur von 50 bis 60 °C auf eine Dauer von 2 bis 6 Minuten, der erste Ätzvorgang bei

einer Badtemperatur von etwa 50 °C auf eine Dauer von 10 Sekunden, der zweite Beizvorgang bei einer Badtemperatur, die etwa der Raumtemperatur von 20 °C entsprach, auf eine Dauer von 5 Sekunden, der zweite Ätzwvorgang bei einer Badtemperatur von etwa 50 °C auf eine Dauer von 5 Sekunden und der dritte Beizvorgang bei einer Badtemperatur von 27 bis 40 °C auf eine Dauer von 30 Sekunden vorgenommen wurde.

Die Vorbehandlung ist damit in relativ kurzer Zeit abgeschlossen, es können handelsübliche Bäder eingesetzt werden wobei sämtliche Badtemperaturen unter 60 °C liegen, wodurch sich ein energiesparendes wirtschaftliches Verfahren ergibt.

Im folgenden wird das erfindungsgemässe Verfahren beispielsweise näher beschrieben:

Die zu versilbernden Teile aus einer Aluminiumgusslegierung z.B. AlSi9Mg wa, werden zuerst sorgfältig entfettet. Bevorzugterweise wird eine Dampfentfettung mit Trichloräthan 1.1.1 vorgenommen. Dann kommen die Teile in das erste Beizbad aus einem Schwefelsäure-Salpetersäure-Gemisch im Verhältnis 2 : 1, das eine Temperatur von 50 bis 60 °C aufweist. Je nach Grösse bleiben die Teile 2 bis 6 Minuten im Beizbad, werden anschliessend mit reinem Wasser gründlich gespült und kommen dann 10 Sekunden lang in das Ätzwbad, welches 20prozentiges NaOH enthält und auf 50 °C erwärmt ist. Nach dem Ätzen wird wieder gründlich mit reinem Wasser gespült und anschliessend in einem Bad, das im Verhältnis 1 :1 Salpetersäure und Wasser enthält, bei Raumtemperatur 5 Sekunden lang gebeizt.

Nachdem die Teile wiederum gründlich mit reinem Wasser gespült wurden, kommen sie 5 Sekunden lang in dasselbe Ätzwbad wie beim ersten Ätzwvorgang.

In der Folge wird dann gründlich mit reinem Wasser gespült und die Teile in die cyanidische Zinkatbeize, die eine Temperatur von 27 bis 40 °C aufweist, auf eine Dauer von 30 Sekunden eingehängt. Vorzugsweise wird eine handelsübliche Zinkatbeize mit dem Markennamen Alugal U.S. der Firma Glasberg GmbH, Solingen verwendet.

Nach einem letzten gründlichen Spülen mit reinem Wasser können die Teile auf bekannte Weise in einem galvanischen Silberbad mit einer Silberschicht überzogen werden.

Wichtig ist dabei, dass die Teile unter Strom in das Bad eingehängt werden, wobei die Hängevorrichtungen aus einem Aluminiumwerkstoff gefertigt sind.

Nach dem erfindungsgemässen Verfahren vorbehandelte Teile werden bevorzugterweise in der Elektrotechnik für Kontakte von Schaltgeräten und -anlagen verwendet.

Sie weisen neben einem fehlerfreien, glänzenden dekorativen Aussehen einen sehr geringen Oberflächenwiderstand auf. Die Teile können ausserdem grossen mechanischen Kräften ausgesetzt werden, ohne dass die Silberschicht bricht oder abblättert. Versuche durch Biegen von Probekörpern zeigten, dass die gebogene Oberfläche, untersucht unter dem Stereomikroskop, im wesentlichen frei von Fehlern blieb und keine Rissbildungen, Abblätterungen oder Blasenbildungen aufwies.

Befürchtungen, dass durch die verwendete Zinkatbeize eine rasche Verunreinigung des Silberbades eintritt, haben sich als unbegründet erwiesen. Nach dem erfindungsgemässen Verfahren vorbehandelte Teile z.B. aus folgenden Legierungen ergaben ausgezeichnete Ergebnisse:

Al Mg Si 1 F 32, Al Mg Si 0,5 F 22, G-Al Si 10 Mg, G-Al Si 7 Mg, G-Al 9 Mg.

Auf den Teilen aus Aluminiumgusslegierungen aus Sandguss, Druckguss oder Kokillenguss, unbehandelt oder warmausgehärtet, konnten einwandfreie Silberüberzüge hergestellt werden.

Durch die relativ niedrigen Badtemperaturen konnte eine Beeinträchtigung der Festigkeitseigenschaften von Teilen aus warmausgehärteten Aluminiumgusslegierungen verhindert werden.

Versuche mit verschiedenen Bädern, Temperaturen und Behandlungszeiten ergaben, dass eine kontinuierliche erfindungsgemässe Vorbehandlung, insbesondere bis zum dritten Beizvorgang, entscheidend für die Qualität des Silberüberzuges ist.