

## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP H 01 H / 320 813 7

(22) 17.10.88

(44) 21.02.90

(71) VEB Kontaktbauelemente und Spezialmaschinenbau Gornsdorf, Karl-Marx-Straße, Gornsdorf, 9163, DD

(72) Degner, Wolfgang, Dr. rer. nat.; Nutsch, Rolf, Dr.-Ing.; Baumann, Wolfgang, Dr. rer. nat.; Liebscher, Heinz, Prof. Dr. rer. nat., DD

(54) Verfahren zur Herstellung elektrischer Kontakte

(55) Verfahren, Herstellung, Kontakt, Schwachstromtechnik, Überzug, Abscheidung, Galvanik, Legierung, Silber-Kadmium

(57) Das Verfahren zur Herstellung elektrischer Kontakte dient der Verbesserung der Kontakteigenschaften elektrisch leitender Trägerwerkstoffe und wird vorwiegend in der Schwachstromtechnik angewendet. Das Verfahren zur Herstellung elektrischer Kontakte zeichnet sich dadurch aus, daß mittels galvanischer Abscheidungsverfahren Silber-Kadmium-Legierungsschichten in einem Konzentrationsbereich von 3 Gew.-% bis 70 Gew.-% Kadmium als funktionelle Kontaktüberzüge mit Schichtdicken  $\leq 15 \mu\text{m}$  abgeschieden werden. Die Abscheidung erfolgt aus zyanidischen Elektrolyten, in denen Silber als Silbercyanid und Kadmium als Kadmiumcyanid in unterschiedlichen Konzentrationen zugegeben werden. Die Legierungszusammensetzung wird sowohl über die Metallionenkonzentration als auch durch die Abscheidungsbedingungen variiert. Fig. 1

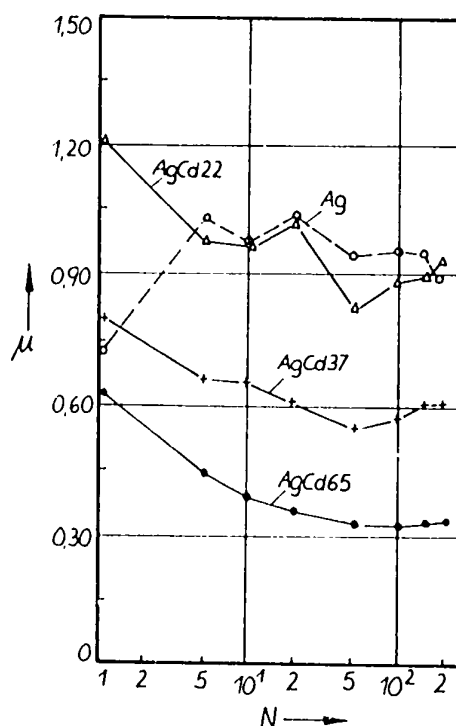


Fig. 1

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung elektrischer Kontakte für die Schwachstromtechnik, bestehend aus einem leitenden Trägerwerkstoff mit einem Kontaktüberzug, **dadurch gekennzeichnet**, daß mittels galvanischer Abscheidungsverfahren Silber-Kadmium-Legierungsschichten in einem Konzentrationsbereich von 3 Gew.-% bis 70 Gew.-% Kadmium als funktionelle Kontaktüberzüge mit Schichtdicken  $\leq 15 \mu\text{m}$  abgeschieden werden.
2. Verfahren zur Herstellung elektrischer Kontakte nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Abscheidung aus zyanidischen Bädern unterschiedlicher Zusammensetzung erfolgt, in denen sowohl Silber als auch Kadmium komplex gebunden vorliegen und in denen sich vorzugsweise sowohl  $\text{Na}^+$  als auch  $\text{K}^+$  als Kation befinden.
3. Verfahren zur Herstellung elektrischer Kontakte nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Abscheidung ohne glanzbildende Zusätze erfolgt.
4. Verfahren zur Herstellung elektrischer Kontakte nach den Ansprüchen 1, 2 und 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß vorzugsweise Schichten mit 30 Gew.-% bis 65 Gew.-% Kadmium abgeschieden werden.
5. Verfahren zur Herstellung elektrischer Kontakte nach den Ansprüchen 1, 2, 3 und 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Abscheidung entweder direkt auf den Trägerwerkstoff erfolgt oder geeignete diffusionshemmende Zwischenschichten zur Anwendung gelangen.

Hierzu 4 Seiten Zeichnungen

## Anwendungsgebiet der Erfindung

Das Verfahren zur Herstellung elektrischer Kontakte dient der Verbesserung der Kontakteigenschaften elektrisch leitender Trägerwerkstoffe und wird vorwiegend in der Schwachstromtechnik angewendet.

## Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Zur Verbesserung der Kontakteigenschaften elektrisch leitender Trägerwerkstoffe finden Edelmetalle verbreitete Anwendung. Vor allem Palladium und Gold als Bestandteil von Schichtsystemen haben sich dort als überlegen erwiesen, wo die Kontaktflächen einer Reibbeanspruchung unterliegen.

Dennoch veranlassen ökonomische Überlegungen, nach alternativen Kontaktmaterialien zu suchen. Dafür erscheint insbesondere Silber wegen seiner hohen elektrischen Leitfähigkeit, dem Nichtvorhandensein isolierender Deckschichten, dem stabilen elektrischen Kontaktverhalten unter dem Einfluß niederfrequenter Schwingbeanspruchung sowie seiner guten technischen Verarbeitbarkeit als ein geeigneter Werkstoff. Obwohl aus diesen Gründen bereits vielfältig im Bereich der Elektrotechnik/Elektronik eingesetzt, bleibt die Anwendung von Silber als funktionelle Kontaktveredlung für Steck- und Gleitkontakte relativ begrenzt.

Ursache hierfür ist vor allem die Tatsache, daß unlegierte Silberschichten durch hohe Reibkoeffizienten gekennzeichnet sind und bei höherer mechanischer Beanspruchung (z. B. Stecken/Ziehen von Steckkontakten; Gleitkontaktanwendungen) einem starken Verschleiß unterliegen. Daraus ergeben sich sowohl Beschränkungen hinsichtlich der mechanischen Belastbarkeit (Steckzyklenzahl) als auch der zulässigen Polzahl von Steckverbindern.

Darüber hinaus sind unlegierte oder niedriglegierte Silberwerkstoffe in schwefelhaltigen Atmosphären nicht anlaufbeständig. Dafür sind i. A. Zulegierungen  $\geq 10$  Gew.-% erforderlich. (Plating and Surface Finishing 70 [1983] 1, S. 46-48)

Die in der PS-GB 1526216 beschriebenen AgCd-Legierungsüberzüge mit Kadmiumkonzentrationen  $< 1$  bis einige Prozent, die aus Bädern abgeschieden werden, in denen Kadmium als Kadmiumsulfat oder Natriumdithiosulfatocadmat und Silber als Silberchlorid vorliegen, sollen bereits ein verbessertes Anlaufverhalten aufweisen. Doch zeigen solche niedriglegierten Silberlegierungen mit Cd, aber auch Sb, In und Sn, im Konzentrationsbereich bis etwa 4 Gew.-% sowohl unter ökonomischen Aspekten (angestrebte Reduzierung des Silberverbrauchs) als auch hinsichtlich der Kontakteigenschaften keine Vorteile gegenüber unlegiertem Silber. Insbesondere wird keine Verbesserung der Reibeigenschaften erzielt. (Grundlagen für neue Elektrolyte zur Edelmetallsubstitution bei Kontaktschichten, G4-Bericht, TH Ilmenau, Sektion Elektrotechnik, 1986)

Beim Zulegieren unedler Legierungsbestandteile in höheren Konzentrationen besteht andererseits die Gefahr, daß das Korrosionsverhalten in zunehmendem Maße durch diese bestimmt wird und die überlegenen elektrischen Eigenschaften des Silbers nicht mehr zum Tragen kommen, wie z. B. bei erhöhtem Indiumgehalt. (VIII. Kontakttagung der DDR, TU Karl-Marx-Stadt, Tagungsband 2/1987, S. 96-100)

Die PS-DE 2010161 beschreibt einen gegen Sulfidbildung beständigen Kontaktwerkstoff auf Silberbasis in der Legierung mit Kadmium. Der Kadmiumanteil liegt jedoch unter 20% und die Kontaktoberfläche wird mit einer Amalgamdeckschicht versehen.

Des weiteren ist bekannt, daß Silber-Kadmium-Legierungsüberzüge aus zyanidischen Elektrolyten abgeschieden werden können, doch werden diese für technische Anwendungen nur bis 30 Gew.-% Kadmium als brauchbar eingeschätzt. (Finishing Industry 1 [1977] 3, S. 17-19)

Darüber hinaus gibt es Untersuchungen zu zyanidischen Bädern, die Silber, Silberzyanid, Kaliumzyanid und Kaliumcarbonat sowie Kadmium in Form von Kadmiumoxid enthalten. Die so erzeugten Schichten wurden hinsichtlich ihrer Eignung für weniger kritische elektrotechnische Anwendungsfälle (Potentiometer) geprüft. Allerdings wurde die in der Schicht erreichte Kadmiumkonzentration nicht näher spezifiziert. (Metal Finishing 83 [1985] 7, S. 11-13)

Für eine Silber-Kadmium-Legierung mit 48 Gew.-% Cd wird in der PS-GB 1 526 216 ein Elektrolyt angegeben, der Silber als Natriumthiosulfatoargentat und Kadmium als Kadmiumthiosulfat enthält, aber u. a. mit erhöhter Badtemperatur (45°C) betrieben werden muß.

#### Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, für Schwachstromanwendungen geeignete und ökonomisch herstellbare elektrische Kontakte zu realisieren.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, elektrische Kontakte für die Elektrotechnik/Elektronik herzustellen, deren funktionelle Kontaktüberzüge sowohl gute tribologische als auch elektrische Eigenschaften vereinen und insbesondere dazu dienen sollen, unlegierte Silberüberzüge als Kontaktwerkstoff auf Steckverbinderkontakten zu ersetzen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß mittels galvanischer Abscheidungsverfahren Silber-Kadmium-Legierungsschichten in einem Konzentrationsbereich von 30 bis 65 Gew.-% Kadmium und mit Schichtdicken  $\leq 15 \mu\text{m}$  als funktionelle Kontaktüberzüge abgeschieden werden. Die Abscheidung erfolgt aus zyanidischen Elektrolyten unterschiedlicher Zusammensetzung.

Die Legierungszusammensetzung wird durch die Metallionenkonzentration im Elektrolyten beziehungsweise durch die Wahl der Abscheidungsbedingungen (Stromdichte, Temperatur, Relativbewegung Katode-Elektrolyt) variiert.

Es werden mattglänzende, dichte Niederschläge erzeugt. Die erreichten Schichthärten liegen mit 2 000 bis 2 200 N/mm<sup>2</sup> (KNQOP-Härte, Prüflast 5cN) über der Härte von unlegiertem Silber (1 300 N/mm<sup>2</sup>).

Die so erzeugten Schichten zeigen eine starke Abhängigkeit der Eigenschaften von der Kadmiumkonzentration.

Legierungsschichten mit Kadmiumanteilen  $\leq 30$  Gew.-% – wie unlegiertes Silber – durch hohe Reibkoeffizienten charakterisiert. Werden Kadmiumanteile  $> 30$  Gew.-% eingebracht, wird das Reibverhalten günstig beeinflusst. Das äußert sich in einem starken Rückgang des Reibkoeffizienten, der sich mit zunehmender mechanischer Beanspruchung (Stecken/Ziehen) besonders deutlich bemerkbar macht und zu  $\mu$ -Werten  $< 0,4$  führt (unlegiertes Silber:  $\mu = 0,90$  bis  $1,10$ ).

Unbeeinflusst davon bleiben die elektrischen Kontakteigenschaften des Silbers weitestgehend erhalten. So wird auch bei fortdauernder Reibbeanspruchung kein tribokorrosiv bedingter Anstieg des Kontaktwiderstandes beobachtet; auch dann nicht, wenn niederfrequente Schwingungen auf die Kontaktstelle übertragen werden.

Des weiteren wird bei der vorzugsweisen Abscheidung von AgCd-Legierungsschichten mit Kadmiumanteilen  $> 30$  Gew.-% eine wesentliche Verbesserung des Anlaufverhaltens in schwefelhaltigen Atmosphären erreicht. Dennoch führen selbst hohe Kadmiumzulegerungen im Bereich von 65 Gew.-% nicht zur Ausbildung tragender, isolierender (Oxid-)Deckschichten.

#### Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert. Dabei zeigen:

Fig. 1: Die Abhängigkeit des Reibkoeffizienten  $\mu$  von der Zahl der Übergleitungen  $N$ ;

Fig. 2: die Abhängigkeit des Kontaktwiderstandes  $R_k$  von der Zahl der Übergleitungen  $N$ ;

Fig. 3: die Abhängigkeit des Kontaktwiderstandes  $R_k$  von der Zahl der Schwingungszyklen  $N$  bei Einwirkung niederfrequenter Schwingbeanspruchung (10 Hz/100  $\mu\text{m}$ );

Fig. 4: die statische Abhängigkeit des Kontaktwiderstandes  $R_k$  von der Kontaktkraft  $F_k$  vor und nach korrosiver Beanspruchung.

Für Silber-Kadmium-Legierungsschichten mit 37 beziehungsweise 65 Gew.-% Kadmium können folgende Verfahrensparameter eingestellt werden:

1. Badzusammensetzung: 89 g/l Kadmiumzyanid  
12 g/l Silberzyanid  
115 g/l Natriumzyanid  
Arbeitsparameter: Stromdichte a. 3,5 A/dm<sup>2</sup> (AgCd37)  
b. 5,8 A/dm<sup>2</sup> (AgCd65)  
Temperatur 25°C  
Badbewegung
2. Badzusammensetzung 45 g/l Kadmiumzyanid  
12 g/l Silberzyanid  
75 g/l Natriumzyanid  
24 g/l Kaliumzyanid  
Arbeitsparameter: Stromdichte a. 0,5 A/dm<sup>2</sup> (AgCd37)  
b. 2,0 A/dm<sup>2</sup> (AgCd65)  
Temperatur 25°C  
ruhender Elektrolyt

Die mit einer Schichtdicke von 7,5 µm abgeschiedenen Schichten weisen eine KNOOP-Härte von 2050 N/mm<sup>2</sup> auf (Prüflast: 5 cN). Die Abscheidung erfolgt direkt auf CuSn6-Federkammabschnitte des direkten Steckverbinders und ebene CuSn6-Proben der Abmessung 10 mm × 10 mm × 1 mm ohne Anwendung von Zwischenschichten. Die Untersuchungen zum Reibverhalten wurden in der Anordnung Feder – ebene Probe mit externer Aufbringung der Normalkraft (135 cN) durchgeführt.

Aus Fig. 1 geht hervor, daß mit zunehmendem Kadmiumanteil das Reibverhalten verbessert wird. So zeigt das µ(N)-Diagramm für AgCd37 bereits eine deutliche Absenkung des Reibkoeffizienten, die jedoch besonders ausgeprägt bei AgCd65 in Erscheinung tritt. Eine mechanische Beanspruchung durch Stecken/Ziehen verstärkt diesen Effekt und führt zu µ-Werten von 0,3 bis 0,4. Das ist zugleich ein Hinweis darauf, daß die für Silberpaarungen typischen hohen Adhäsionskräfte nicht mehr für den Verschleißmechanismus bestimmend sind. Verbunden damit ist ein geringerer Schichtverschleiß.

Obwohl das Zulegen von Kadmium in hohen Konzentrationen zu qualitativ neuen Reibeigenschaften führt, ergeben sich daraus keine nachteiligen Folgen für das elektrische Kontaktverhalten. Fig. 2 veranschaulicht, daß auch hochlegiertes Silber-Kadmium durch niedrige Kontaktwiderstandswerte charakterisiert ist, die auch unter dem Einfluß mechanischer Beanspruchung nicht zu Instabilitäten neigen.

Wie Fig. 3 zeigt, können analoge Aussagen auch zum Einfluß niederfrequenter Schwingbeanspruchung auf die Kontaktstelle getroffen werden. Es wurden keine tribokorrosiv bedingten Widerstandserhöhungen festgestellt, wie sie sonst für Unedelmetalle oder Legierungen mit hohem Unedelmetallanteil häufig auftreten. Das silbertypische Verhalten bleibt gewahrt. Das bestätigen auch Tests, in denen die Proben der vierfachen Beanspruchungsdauer unterzogen wurden.

Fig. 4 zeigt das Kontaktwiderstandsverhalten unter statischen Kontaktbedingungen in Abhängigkeit von der Kontaktkraft und dem Probenzustand (unkorrodiert/korrodiert im H<sub>2</sub>S-SO<sub>2</sub>-Gemisch bei 80 % rel. F., 30 °C, 21 Tage). Die Messungen wurden mit einer AuNi5-Meßsonde (Durchmesser 3 mm) durchgeführt, die erschütterungsfrei auf die Probeoberfläche aufgesetzt wird. Die Bestimmung des Kontaktwiderstandes erfolgt mit der 4-Pol-Methode; Leerlaufspannungsbegrenzung 20 mV, maximaler Meßstrom 10 mA.

Es wird deutlich, daß nach korrosiver Beanspruchung der Kontaktflächen keine Ausbildung tragender isolierender Deckschichten erfolgt, auch wenn hohe Kadmiumkonzentrationen eingebracht werden. Der nur unwesentliche Deckschichtaufbau spiegelt sich in einer nur geringfügigen Anhebung der Widerstandswerte im Vergleich zu den unkorrodierten Proben wider. So werden selbst bei korrodierten AgCd65-Beschichtungen 10 mOhm bereits bei Kontaktkräften von 40 cN unterschritten und damit unter den im Steckverbinder herrschenden Kontaktverhältnissen eine sichere Kontaktgabe gewährleistet. Auch das optische Erscheinungsbild der Proben beweist, daß mit den Beschichtungen AgCd37 und AgCd 65 eine sehr gute Anlaufbeständigkeit erreicht wird.

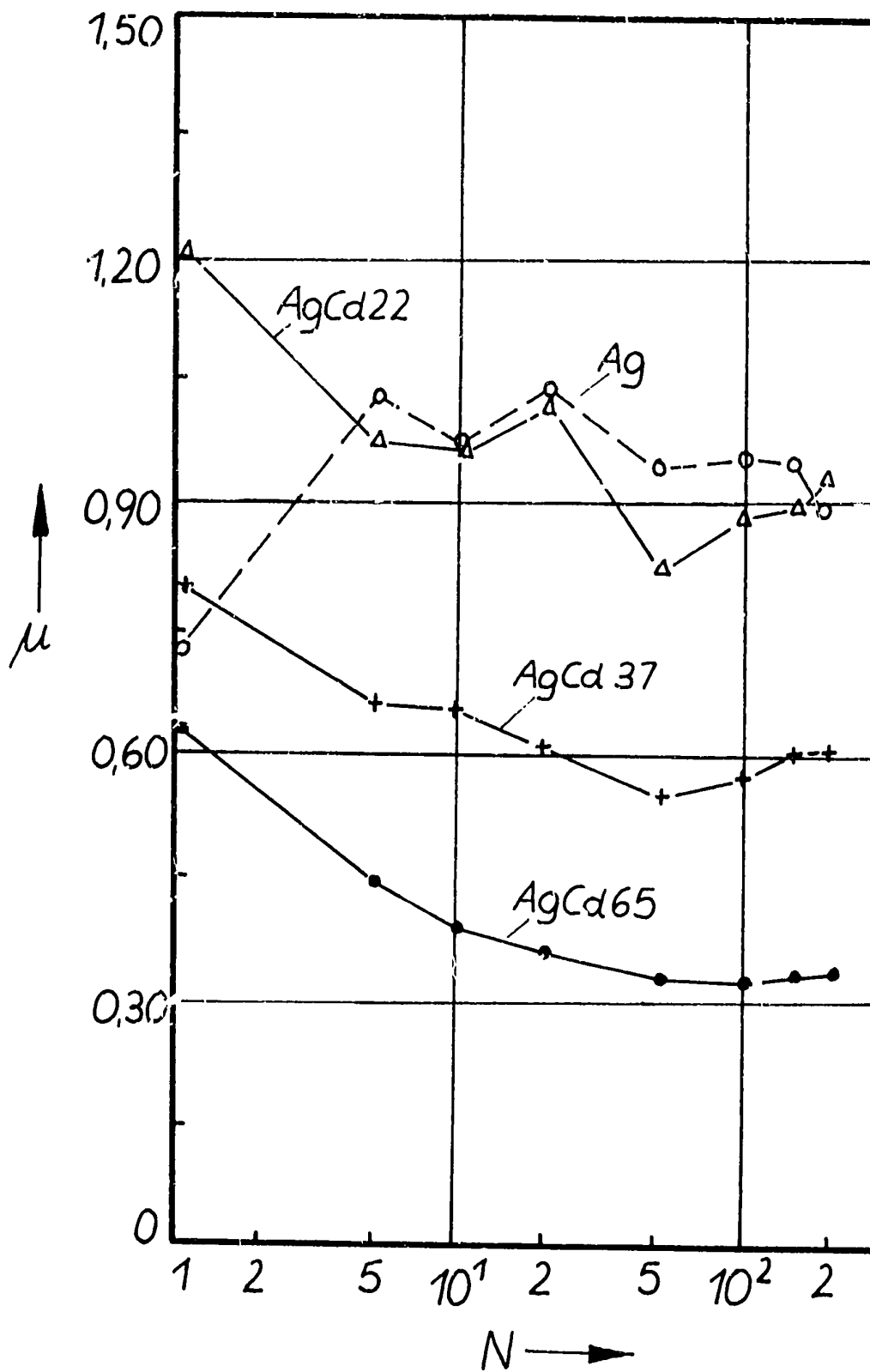


Fig. 1

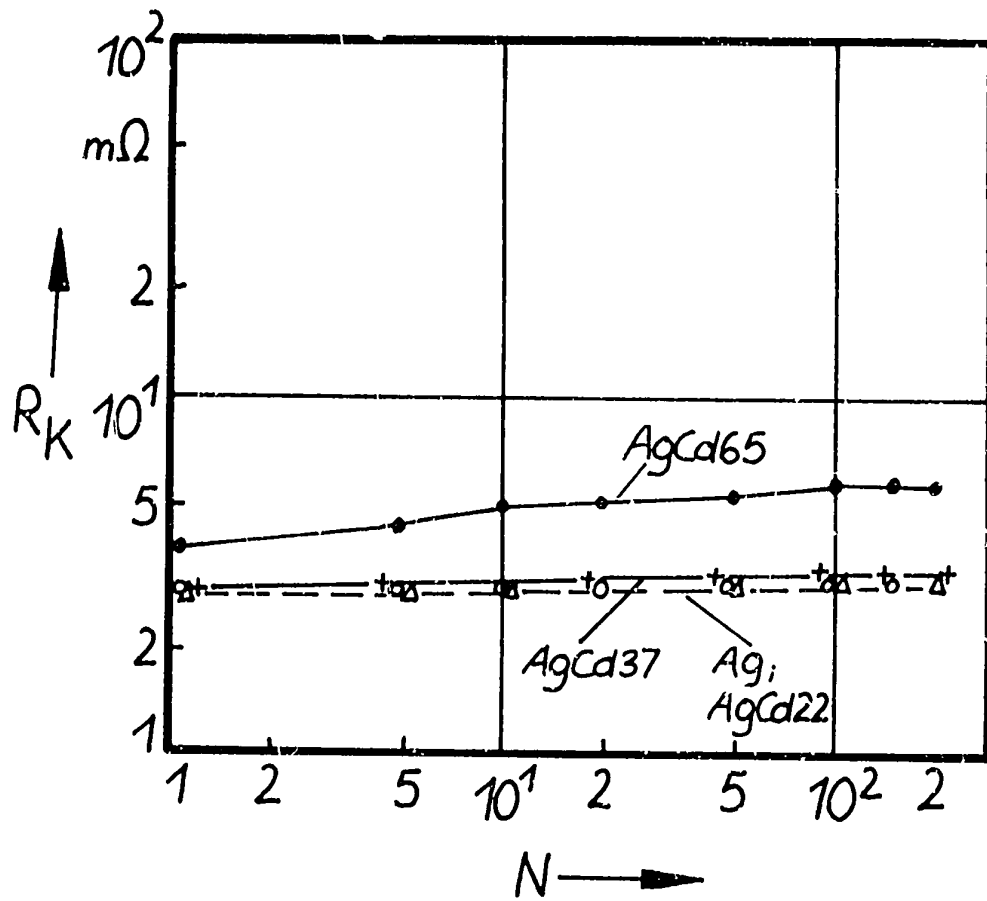


Fig. 2

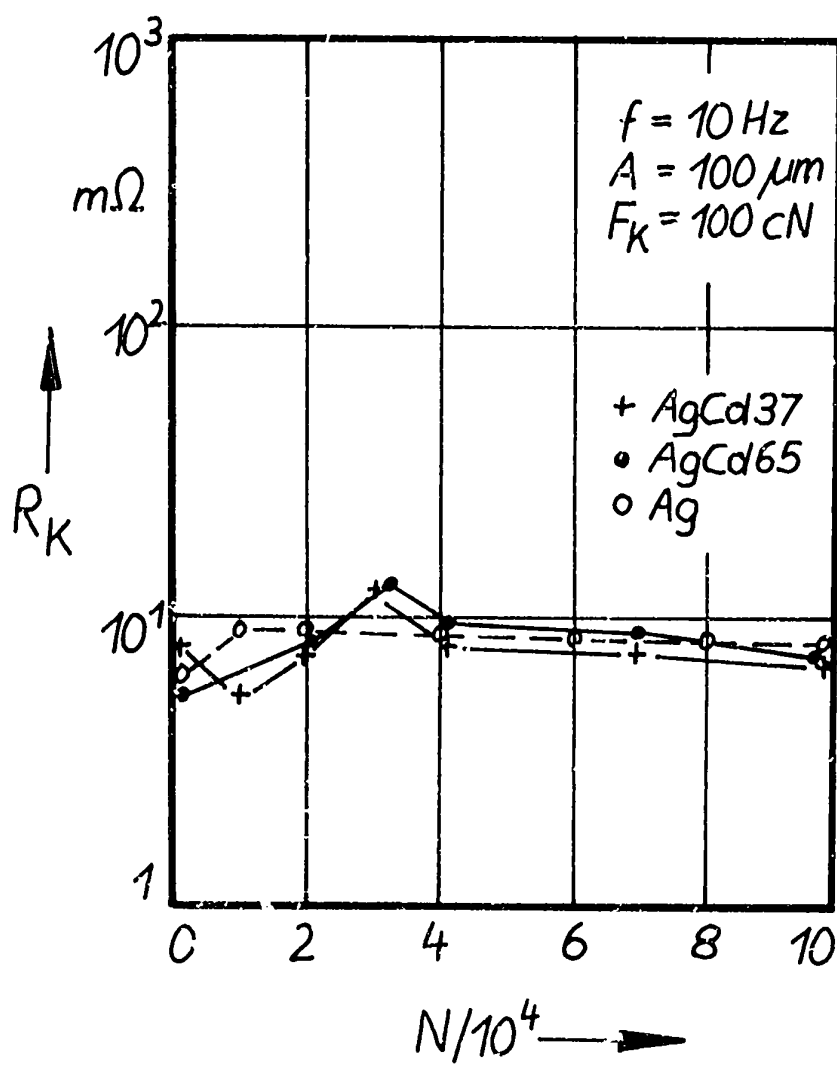


Fig. 3

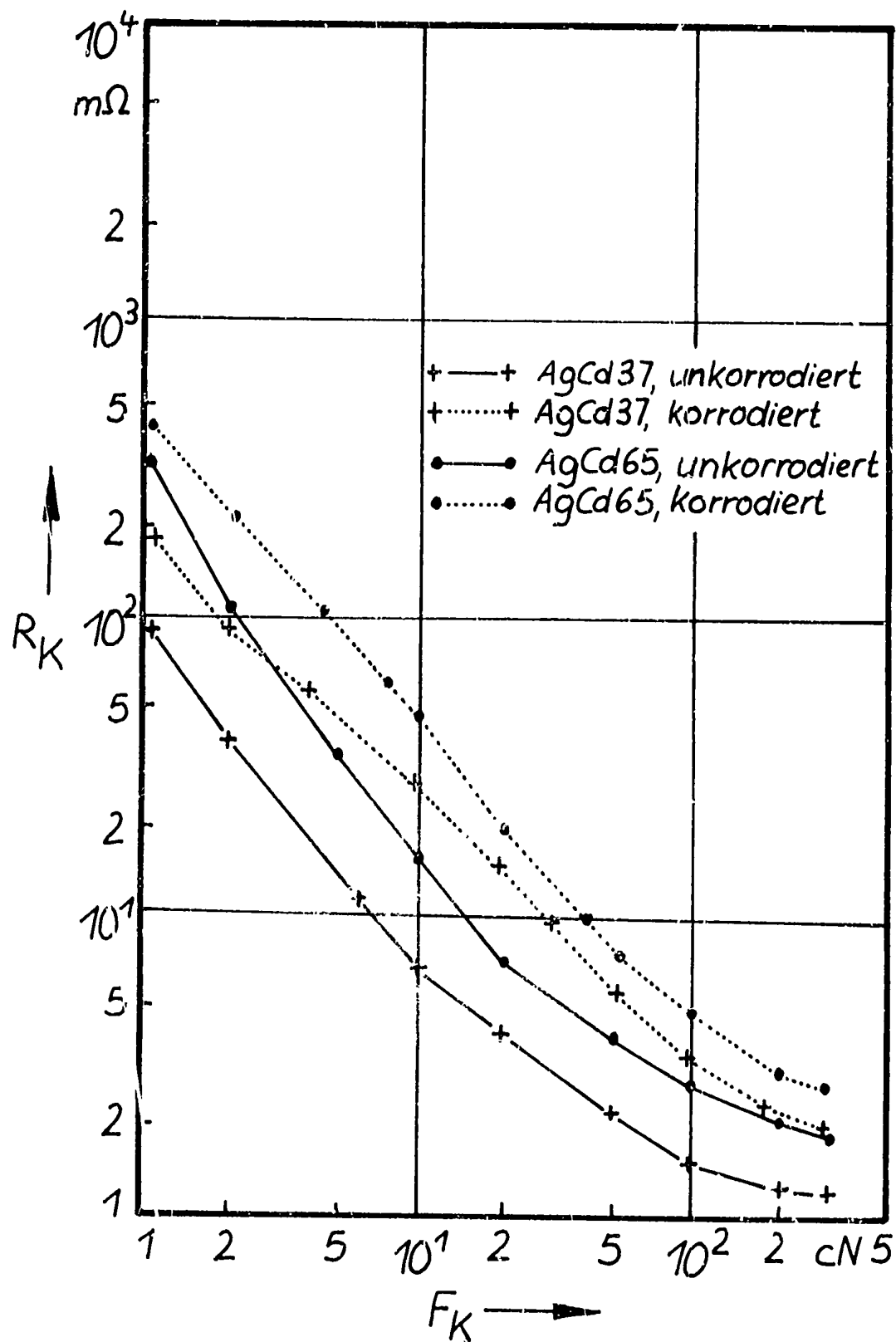


Fig. 4