



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 142 615**
B1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift:
22.07.87

⑤① Int. Cl.*: **C 25 D 15/02**

②① Anmeldenummer: **84108686.1**

②② Anmeldetag: **23.07.84**

⑤④ **Bad und Verfahren zum galvanischen Abscheiden von Edelmetall und edelmetallhaltigen Dispersionsüberzügen.**

③⑩ Priorität: **03.08.83 DE 3328067**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.05.85 Patentblatt 85/22

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
22.07.87 Patentblatt 87/30

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

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
EP-A-0 046 912
FR-A-2 353 656

CHEMICAL ABSTRACTS, Band 84, Nr. 12, 22. März 1976, Seite 537, Nr. 81728c, Columbus, Ohio, US
CHEMICAL ABSTRACTS, Band 61, Nr. 1, 6. Juni 1964, Spalte 299a, Columbus, Ohio, US; G.S. VASIL'EVA: "Wear-resistant bright gold plating in electrolytes containing antimony salts" M.F.A., Band 23, Nr. 1, Januar/Februar 1981, Seite 10, Nr. 1; S.KH. FINKEL'SHTEIN et al.: "Effect of electrodeposition conditions on the structure of silver-antimony coatings" **CHEMICAL ABSTRACTS**, Band 94, Nr. 4, Februar 1981, Seiten 514-515, Nr. 54913j, Columbus, Ohio, US

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

⑦② Erfinder: **Behringer, Georg, Brünsterstrasse 16, D-8501 Rosstal Clarsbach (DE)**
Erfinder: **Laub, Hans, Dr., Rankestrasse 3, D-8500 Nürnberg (DE)**

EP 0 142 615 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 Bad zum galvanischen Abscheiden von Edelmetall- und edelmetallhaltigen Dispersionsüberzügen aus Feststoffschmiermittel, insbesondere Graphit, Netzmittel und Glanzzusatz enthaltenden Bädern, sowie ein Verfahren zum galvanischen Abscheiden solcher Überzüge, das unter Verwendung eines solchen Bades durchgeführt wird.

Die Oberflächen von mit Edelmetallen und mit edelmetallhaltigen Legierungen beschichteten Werkstücken vor allem Kontakten sollen eine hohe Verschleißfestigkeit aufweisen, da bei einem eventuellen Durchrieb der Edelmetallschicht Funktionsstörungen ausgelöst werden können.

Bei bekannten Verfahren und Bädern (DE-OS 30 32 469 entsprechend zu EP-A-0 046 912) zur galvanischen Abscheidung von Golddispersionsüberzügen werden die galvanischen Goldbäder, die Kaliumgoldcyanid, Kaliumcyanid, Dinatriumphosphat und als Glanzzusatz Kaliumsilbercyanid (cyanidisch alkalische Bäder) oder Kaliumgoldcyanid, Kaliumcitrat, Citronensäure und als Glanzzusatz Kobaltsulfat ((saure Goldbäder) enthalten können mit einem feinkörnigen Feststoffschmiermittel, insbesondere Graphit und einem in sauren und alkalischen wässrigen Goldbädern löslichen Isoalkylsulfat versetzt.

Ein cyanidischer alkalischer Silberelektrolyt mit einem Gehalt von 10 bis 100 g/l Graphit der Korngröße 1 bis 10 μm , 0,02 bis 5 g/l eines Glanzzusatzes und 0,05 bis 2 g/l eines Netzmittels zur Herstellung von Silbergraphitdispersionsüberzügen ist aus der DE-OS 25 43 082 bekannt. Die Härte der Silber-Graphit-Dispersionsüberzüge (HV 0,05) liegt im Bereich von 700 bis 1000 N/mm². Der Verschleiß derartiger Dispersionsschichten ist 1/10 oder sogar weniger als der von reinem Silber unter den selben Bedingungen.

Für viele Anwendungszwecke sind aber diese Eigenschaften insbesondere im Hinblick auf die Verschleißfestigkeit immer noch nicht ausreichen.

Aufgabe der Erfindung ist es daher ein Bad zum galvanischen Abscheiden von glanzzusatzhaltigen Edelmetall- und edelmetallhaltigen Überzügen anzugeben mit dessen Hilfe es insbesondere möglich ist, auf einfache und wirtschaftliche Weise Edelmetall und edelmetallhaltige Überzüge zu erzeugen, die eine verbesserte Verschleißfestigkeit aufweisen.

Diese Aufgabe wird gelöst mit in der Galvanotechnik üblichen graphithaltigen Edelmetall- und edelmetallhaltigen Bädern die erfindungsgemäß pro Liter einen Zusatz von 1 bis 10 g/l eines Kobalt-, Nickel- oder Antimonsalzes der Wein-, Citronen- oder Essigsäure enthalten. Die erfindungsgemäß eingesetzten Salze der organischen Säuren wirken härtesteigernd.

Die unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Bades erzeugten Dispersionsüberzüge insbesondere Silber/Graphit-, Gold/Graphit-, Palladium/Graphit-, Palladium/Nickel/ Graphit-Überzüge weisen erhöhte Härte und eine außerordentliche Verbesserung der Verschleißfestigkeit auf. Außerdem entsteht ein gewisser Selbstschmiereffekt. Es war überraschend, daß die Abriebfestigkeit von Edelmetall/Graphit-Überzüge mit deren Härte außerordentlich stark ansteigt. Bei Schichten aus Glanzbädern ist der Effekt besonders groß. Durch den Graphit- und Härterzusatz resultiert ein Kombinationseffekt. Die Verschleißbeständigkeit wird um 2 bis 3 Größenordnungen gegenüber normalen Silberüberzügen erhöht. Abriebversuche an Proben aus Kupferblech, die mit Silber- bzw. Silber/Graphit-Überzügen beschichtet wurden, bewiesen dies.

Für die Durchführung der Erfindung geeignete Zusätze sind Kaliumantimon(III)-oxidtartrat, Nickel(II)-acetat, Kobalt(II)-citrat.

Gegenstand der Erfindung ist ferner noch ein Verfahren zum galvanischen Abscheiden von Edelmetall- und edelmetallhaltigen Dispersionsüberzügen unter Verwendung eines Bades der vorstehend angegebenen Zusammensetzung das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Bad bei einer Temperatur von 18 bis 30°C mit einer Stromdichte von 0,2 bis 5 A/dm² betrieben wird.

Die aus einem Bad gemäß der Erfindung erzielbaren Schichten können direkt oder unter Verwendung von Zwischenschichten - auf Stahl, Kupfer und Kupferlegierungen, Aluminium und Aluminiumlegierungen und Nickel niedergeschlagen werden.

Für die vorliegende Erfindung sind die bekannten Edelmetall- und edelmetallhaltigen Elektrolyte geeignet. Besonders geeignete enthalten Kaliumcyanid und das Edelmetall in Form von beispielsweise Kaliumsilbercyanid. Ferner enthält der Elektrolyt feinkörnige Feststoffschmiermittel wie z. B. Graphit und Netzmittel wie z. B. Türkischrotöl, sulfonierte Oleatester, Fettalkoholsulfonate z. B. Natriumlaurylsulfat, Alkylarylsulfonate. Der Elektrolyt kann auch einen Glanzzusatz enthalten, wie z. B. Türkischrotöl, Schwefelkohlenstoff, Natriumxanthogenat, Dithiocarbamat, Natriumtiosulfat, Natriumselenit.

Die gemäß der Erfindung erhaltenen feststoffschmiermittelhaltigen vornehmlich graphithaltigen Oberflächenschichten finden vielfach Verwendung. Sie können beispielsweise für Steckverbinder und auf Kontaktstücken von Melde- und Hilfsschaltern eingesetzt werden.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele und die Zeichnung näher erläutert.

Beispiel 1

Aus einem Bad (Glanzsilberbad) folgender Zusammensetzung wurden Silber/Graphitschichten auf einem Kupferblech abgeschieden.

0 142 615

	Kaliumsilbercyanid	$K[Ag(CN)_2]$	46 g/l
	Kaliumcyanid	KCN	75 g/l
	Kaliumcarbonat	K_2CO_3	20 g/l
	Natriumselenit	Na_2SeO_3	2 g/l
5	Graphit (Korngröße 0,1-5 µm Hauptmenge 0,1-1 µm)		75 g/l
	Natriumlauryl-Sulfat	$C_{12}H_{25}OSO_3Na$	2 g/l
	Lösung von 154,8g Kaliumantimon(III)-oxidtartrat in 1l Wasser	$C_4H_4KO_7 Sb$	16 g/l
10	Temperatur	Raumtemperatur (18-30° C)	
	Stromdichte	1 A/dm ²	
	Schichtdicke	10 µm	
	Härte	170 - 180 HV	
	Graphitgehalt des Überzuges	1,5 %	
15	Abriebversuch	Reibweg bis zum Durchrieb: > 6000 m	

20 Zur Prüfung auf Abriebfestigkeit wurde eine Apparatur benutzt, bei der ein Kontaktniet (Silberniet) unter bestimmter Belastung (100 cN) auf dem beschichteten Grundkörper (Kupferplättchen mit Silber bzw. Silbergraphitschicht) hin- und herbewegt wird (ein Doppelhub = 2 cm, Länge der Reibspur 1 cm, Frequenz: 1 Doppelhub/s). Der Reibweg bis zum Durchrieb war, wie bereits oben angegeben, > 6000 m. Bei Silberschichten aus einem Glanzbad ohne Graphit und ohne Härterzusatz betrug der Reibweg demgegenüber nur 11,9 m.

25

Beispiel 2

30 Gegenstände aus Metall, z. B. elektrische Kontakte, deren Oberfläche einer Verschleißbeanspruchung unterworfen werden soll, wurden nach einer in der Galvanotechnik üblichen Vorbehandlung und dem Aufbringen einer Nickelzwischenschicht in einem Elektrolyten folgender Zusammensetzung mit einem Gold/Graphit-Dispersionsüberzug beschichtet.

	Kaliumgoldcyanid	$K[Au(CN)_2]$	12 g/l (8,5 g/l Au)
35	Kaliumcyanid	KCN	35 g/l
	Dinatriumphosphat	Na_2HPO_4	10 g/l
	Kaliumsilbercyanid	$K[Ag(CN)_2]$	0,5-1 g/l
	2-Methyl-pentylsulfat	$C_5H_{10}(CH_3)OSO_3Na$	15 g/l
	Graphit (0,1-1 µm)		80 g/l
40	Nickel(II)-acetat	$Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	5 g/l
	pH-Wert	11,5	
	Temperatur	20-25° C	
	Stromdichte	0,4 A/dm ²	
	Schichtdicke	2 µm	
45	Graphitgehalt d. Überzuges	1 Gew.-%	

Gegenüber einem Glanzgoldbad ohne Graphit und ohne dem Härterzusatz Nickel(II)-acetat betrug die Erhöhung der Verschleißfestigkeit etwa 2 Größenordnungen.

50 In der Figur ist ein Gleitkontakt schematisch dargestellt, der als Messerkontakt bei Drehschaltern für Niederspannung insbesondere in der Signal- und Meldetechnik Verwendung finden kann.

Die beiden voneinander trennbaren Kontakte 1, 2 des Gleitkontaktes sollen hierfür mit einer möglichst geringen Reibung zusammenwirken. Insbesondere soll, bedingt durch Fertigungstoleranzen, bei einer Abweichung von der vorbestimmten Betätigungsrichtung des beweglichen Kontaktes einerseits die Reibung vermindert werden und andererseits die Schließ- bzw. Schaltwinkeltoleranz sicher gewährleistet bleiben.

Bei dem in der Figur dargestellten Ausführungsbeispiel sind die beiden ballig geformten Kontaktfedern 1, 2 paarweise vorgesehen, wobei die Kontakte 1, 2 unter der Kraft einer Feder oder durch Eigenfederung mit einer bestimmten Kontaktkraft in Pfeilrichtung 3, 4 gegeneinander gedrückt werden. Diese beiden anliegenden Kontakte 1, 2 werden von einem Kontaktmesser 5 auseinandergedrückt, wobei die Kontaktflächen der Kontakte 1, 2 das Messer 5 zwischen sich unter Beibehaltung der Kontaktkraft aufnehmen. Die Anlaufbereiche 1a, 2a und die Ablaufbereiche 1b und 2b sind während der Ein- und Ausschaltbewegung durch die An- bzw. Ablaufflanken 5a, 5b des Kontaktmessers 5 belastet. An den Anlauf- und Ablaufstellen findet ein erhöhter Abrieb statt, der durch Beschichtung der Kontaktflächen unter Anwendung des erfindungsgemäßen Bades einerseits durch die erzielte Schmierwirkung und andererseits durch die mögliche härtere Ausführung des galvanischen Überzuges verringert wird. Es ist vorteilhaft, die Kontaktflächen unter Anwendung des erfindungsgemäßen Bades zu

65

beschichten, so daß bei dem Messerkontakt selbst bei einem geringfügigen Mittenversatz in Bezug auf die beiden Kontakte 1, 2 und damit bedingt, durch die Veränderung der Verschleißstelle, dennoch eine hohe Lebensdauer erzielbar sind.

Bei sogenannten Paketschaltern mit einer Vielzahl von in der Figur dargestellten Kontaktanordnungen bleibt die Antriebs- bzw. Betätigungskraft für den Schalter gering.

Patentansprüche

10

1. Bad zum galvanischen Abschieden von Edelmetall- und edelmetallhaltigen Dispersionsüberzügen, das eine Edelmetallverbindung, Feststoffschmiermittel, insbesondere Graphit, Netzmittel und Glanzzusatz enthält, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 1 bis 10 g/l Bad eines Kobalt, Nickel- oder Antimonsalzes der Wein-, Citronen- oder Essigsäure.

15

2. Bad nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 1 bis 10 g/l Bad Kalium-Antimon(III)-oxidtartrat.

3. Verfahren zur Herstellung von Dispersionsüberzügen mit einem Bad gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei einer Temperatur von 18 bis 30°C und einer Stromdichte von 0,2 bis 5 A/dm² abgeschieden wird.

20

4. Verwendung eines Bades nach Anspruch 1 zur galvanischen Abscheidung von Edelmetall- und edelmetallhaltigen Graphitdispersionsüberzügen bei Kontaktstücken von Melde- und Hilfsschaltern.

Claims

1. A bath for the electrolytic deposition of dispersion coatings of or containing a noble metal, which bath contains a noble metal compound, a solid lubricant, in particular but not exclusively graphite, a cross-linking agent and a gloss additive, characterised by a content of 1 to 10 g/l of a cobalt, nickel, or antimony salt of tartaric, citric or acetic acid.

30

2. A bath as claimed in Claim 1, characterised by a content of 1 to 10 g/l of potassium antimony-(III)-oxide tartrate.

3. A method of producing dispersion coatings using a bath as claimed in Claim 1, characterised in that deposition is carried out at a temperature of 18 to 30°C with a current density of 0.2 to 5 A/dm².

35

4. The use of a bath as claimed in Claim 1 for the electrolytic deposition of graphite dispersion coatings of or containing noble metal for the contacts of alarm and auxiliary switches.

Revendications

1. Bain de dépôt par galvanoplastie de revêtements à dispersion de métal précieux et en contenant, qui contient un composé de métal précieux, un agent solide de lubrification, notamment du graphite, un agent mouillant et un additif de brillantage, caractérisé par une teneur de 1 à 10 g/l de bain, en un sel de cobalt, de nickel ou d'antimoine de l'acide tartrique, de l'acide citrique ou de l'acide acétique.

45

2. Bain suivant la revendication 1, caractérisé par une teneur de 1 à 10 g/l de bain en émétique d'antimoine (III).

3. Procédé de préparation de revêtement à dispersion à l'aide d'un bain suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste à effectuer le dépôt à une température de 18 à 30°C, sous une densité de courant de 0,2 à 5 A/dm².

50

4. Utilisation d'un bain suivant la revendication 1, pour le dépôt par galvanoplastie de revêtements à dispersion de graphite de métal précieux et de revêtements contenant un métal précieux, pour des pièces de contact d'interrupteurs de signalisation et d'interrupteurs auxiliaires.

55

60

65

