

GESCHICHTE(N) DER GALVANIK

EINE ARTIKELREIHE DES DGO-FACHAUSSCHUSSES EDELMETALLE

SILBER-DISPERSIONSSCHICHTEN

Die galvanische Abscheidung von Dispersionsschichten ist bereits seit etwa hundert Jahren bekannt. Dabei werden die einzulagernden Partikel in Form von Pulvern oder als Suspension zu einem Metallmatrixelektrolyten gegeben und durch Umpumpen, Rühren, Lufteinblasung, etc. in Schwebelage gehalten. Durch die Wahl geeigneter Elektrolytzusätze und Abscheideparameter kann ein Partikeleinbau in die Schicht stattfinden. Näheres ist in [1] beschrieben. Bereits in den 1930er Jahren wurden Diamantpartikel in Nickelschichten eingelagert, z. B. für Anwendungen in der Zahnmedizin oder als Beschichtung für Nagelfeilen [2]. Im Laufe der Jahre und Jahrzehnte wurden für verschiedenste Anwendungen nahezu unzählige Metall-Dispersoid-Kombinationen abgeschieden und charakterisiert. Ausgehend von den zunächst empirischen Versuchen wurden ab den 1960er Jahren verschiedene Modelle erarbeitet und diskutiert, um den Mechanismus der Co-Abscheidung zu beschreiben [1], [3], [4], [5]. Ein weithin bekanntes Modell stammt von Gugliemi aus dem Jahr 1972, das von einem zweistufigen Adsorptionsmechanismus ausgeht und Partikel- und Elektrolyteigenschaften berücksichtigt. Von anderen Autoren wurde dieses Modell um weitere Einflussparameter erweitert bzw. verfeinert, wie z. B. Stromdichte [6] oder hydrodynamische Bedingungen [7]. Es existieren eine Vielzahl weiterer Ansätze, z. B. von Celis und Mitarbeitern, der die Abschätzung des Dispersoideinbaus bei einer bestimmten Stromdichte erlaubt. Eine ausführlichere Darstellung der verschiedenen Modelle ist in [1] und [5] zu finden.

Unstrittig ist, dass sich eine Vielzahl an Einflussgrößen auf die Mitabscheidung von Partikeln auswirkt, z. B. Abscheidebedingungen, Hydrodynamik, Elekt-

rolytzusammensetzung und Additive, Art und Konzentration der Partikel [6].

Für Anwendungen im Bereich elektrischer Kontakte bietet sich Silber als Matrix für Dispersionsschichten an. Silber weist von allen Elementen die höchste elektrische Leitfähigkeit auf, zusammen mit einer guten Korrosionsbeständigkeit und einem für Edelmetalle vergleichsweise niedrigen Preis. Als Nachteile von Silber sind die Verschweißneigung, die geringe Anlaufbeständigkeit und die niedrige Härte zu nennen [8]. Speziell zur Herabsetzung der Kaltverschweißneigung stellen Legierungen oder Verbundwerkstoffe eine gute Alternative zur Verwendung von Reinsilber dar. Aus der Pulvermetallurgie bekannte Systeme sind Silber-Nickel bzw. Silber-Graphit. Beim System Silber-Graphit wird durch den Einbau von Graphit-Partikeln die Verschweißneigung stark herabgesetzt. Gleichzeitig besitzt Graphit eine sehr gute Schmierwirkung, weshalb bei einer Einlagerung parallel zur Oberfläche auch die tribologischen Eigenschaften deutlich verbessert werden. Das System Silber-Graphit in Form einer galvanisch abgeschiedenen Dispersionsschicht findet laut [9] seine erste Erwähnung in der Patentschrift DE-AS1496927, wo sie jedoch nicht als Funktionsschicht, sondern als strukturgebende Unterschichtung zur Erzeugung mikrorissiger Chromschichten eingesetzt wird.

Die eigentliche Entwicklung galvanisch abgeschiedener Silber-Graphit-Dispersionsschichten für die Anwendung in elektrischen Kontakten schließlich ist eng mit der Firma Siemens verbunden. Das erste hierzu veröffentlichte Patent wurde im Jahr 1975 angemeldet [9]. Dort wird ein cyanidischer Silber-elektrolyt beschrieben, in welchem Graphitpartikel

der Größe 1–10 μm dispergiert sind. Die Partikel werden durch Umpumpen des Elektrolyten in Schwebe gehalten. Die so abgeschiedenen Dispersionsschichten können – je nach Graphitkonzentration im Elektrolyten – bis zu 3 Gewichtsprozent Graphit enthalten und weisen eine hervorragende Abriebbeständigkeit auf, womit sie sich für die Anwendung in Relaiskontakten eignen.

Ein weiteres Patent von Fa. Siemens aus dem Jahr 1991 [10] beschreibt ein Verfahren zur Abscheidung von Silber-Graphit-Schichten, bei dem höhere Stromdichten angewandt werden können. Im Gegensatz zum früheren Patent [9] enthält der Elektrolyt kein freies Cyanid mehr, sondern alternative Leitsalze wie z. B. Kaliumhydrogenphosphat, Kaliumphosphat oder Natriumcitrat. Mit dieser Rezeptur können Stromdichten bis zu 20 A/dm² erreicht werden, und die Beschichtungen können in einer Durchlaufanlage vorgenommen werden. Wie in [11] erläutert wird, hat sich die Silber-Graphit-Oberfläche bei Fa. Siemens über die Jahre bzw. Jahrzehnte zu einem kommerziellen Produkt mit breitem Anwendungsspektrum entwickelt (siehe Abb. 1). Erst in 2021 wurde bedingt durch die Schließung des hauseigenen Technologiezentrums deren Herstellung aufgegeben bzw. zur Fa. Pieper Oberflächentechnik GmbH Hermsdorf transferiert.



Abb. 1: Silber-Graphit beschichtetes Bauteil vor (links) und nach (rechts) dem Kugelpolieren (<https://www.pieper-oberflaechentechnik.de/leistungen/verfahren/silbergraphitagc.html>)

Parallel zu Silber-Graphit wurden von Fa. Siemens auch Schichten aus Silber-Nanodiamant zur Erhöhung der Verschleißbeständigkeit in den industriellen Maßstab überführt [11]. Die Patente [12] und [13] beschreiben sowohl ein Verfahren zur entsprechenden Aufbereitung der Nanodiamanten als auch die Abscheidung einer entsprechenden Dispersionsschicht aus einem cyanidischen Elektrolyten.

Gemäß [14] können zur Mitabscheidung von Nanodiamanten auch Kaliumhexacyanoferrat basierte Elektrolyte eingesetzt werden.

Neben Graphit und Nanodiamant werden in der Literatur und in Patenten zahlreiche weitere Dispersoide beschrieben, welche in mit Silbermatrixen eingela-

gert wurden. Hierunter fallen beispielsweise andere kohlenstoffbasierte Materialien wie Graphen oder Carbon Nanotubes [15], sowie PTFE [17], Zirkonoxid [16], u.v.m. Diese erlangten aber nach Kenntnis des Autors nicht dieselbe industrielle Relevanz wie Silber-Graphit.

Aufgrund der stetig steigenden Anforderungen an Kontaktoberflächen sowie der Eröffnung neuer Anwendungsfelder beispielsweise im Bereich der E-Mobilität sind Silber-Dispersionsschichten nach wie vor Gegenstand von Forschungsarbeiten. Beispielsweise konnten Graphitpartikel erfolgreich in Silberschichten aus cyanidfreien Elektrolyten eingebaut werden [18]. Weiter wird aktuell im Rahmen eines BMWK-Verbundprojekts die Substitution von Graphit durch alternative selbstschmierende Partikel und die resultierenden Eigenschaften dieser Schichten untersucht [19]. In Abb. 2 sind Querschliffaufnahmen von Silber-Dispersionsschichten zu sehen; oben Ag-Graphit, unten Ag-hBN (hexagonales Bornitrid).

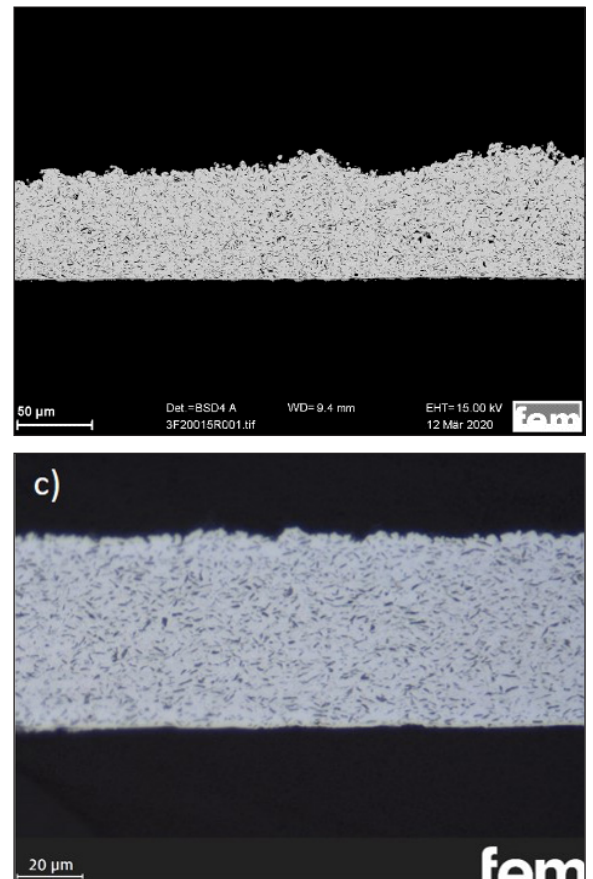


Abb. 2: Querschliffaufnahme von Silberdispersionsschichten; oben: Ag-Graphit-Schicht, unten: Ag-hBN (hexagonales Bornitrid) [19]

Dies bedeutet, dass Silber-Dispersionsschichten auch noch fünfzig Jahre nach ihrer „Entdeckung“ nichts von ihrer Attraktivität und Aktualität eingebüßt haben und für aktuelle Fragestellungen eine sinnvolle Alternative darstellen.

Literatur:

- [1] Meyer, J., Sörgel, T.: *Chemische und elektrochemische Dispersionsbeschichtung*, WOTech, Jg. 2013, Nr. 9, https://www.wotech-technical-media.de/womag/ausgabe/2013/09/24_w_soergel_dispersion_09j2013/24_w_soergel_dispersion_09j2013.php
- [2] *Praktische Galvanotechnik*, 1988, 4. Auflage, Eugen G. Leuze-Verlag, S. 279.
- [3] Wielage, B.; Lampke, Th.; Dietrich, D.; Zacher, M.: *Abscheidung und Werkstoffaufbau galvanischer Dispersionschichten; Werkstoffe und werkstofftechnische Anwendungen Band 31*, Hrsg.: B. Wielage, 11. Werkstofftechnisches Kolloquium, Chemnitz 2008, S. 135-140.
- [4] Walsh, F.C. et al: *A review of the electrodeposition of metal matrix composite coatings by inclusion of particles in a metal layer: an established and diversifying technology*, *Transactions of the IMF* 92 (2014) 2, 83-98
- [5] Low, C.T.J.; Wills, R.G.A.; Walsh, F.C.: *Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit; Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 371-383
- [6] Hwang, B.J., Hwang, C.S., *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 979, zitiert in [5].
- [7] Berçot, P., Pena-Munoz, E., Pagetti, J.; *Surf. Coat. Technol.* 157 (2002) 282, zitiert in [5].
- [8] Keil, A.: *Elektrische Kontakte und ihre Werkstoffe*; Springer-Verlag, Berlin 1984
- [9] DE2543082: *Cyanidischer Silberelektrolyt zur galvanischen Abscheidung von Silber-Graphit-Dispersionsüberzügen*
- [10] DE 4010346: *Verfahren zum Aufbringen von Silber-Graphit-Dispersionsüberzügen*
- [11] Dambrowsky, N.: *Silbergraphit – mehr als nur eine Silberabscheidung; Galvanotechnik* 5 (2021), S. 589-593
- [12] DE10125290: *Verfahren zum Aufbereiten von Nanodispersanten*
- [13] DE10125289: *Verfahren zum Herstellen einer abriebfesten, galvanischen Schicht auf Teilen und danach hergestellte Teile*
- [14] Kuzjmar, I. et al: *Galvanische Dispersionsbeschichtung elektronischer Bauteile auf Silberbasis; PLUS* 5 (2008), S. 1039-1045
- [15] Litovka, Y. et al: *Electrodeposition of MWCNTs / silver composite coatings with enhanced mechanical characteristic*, *IOP Conference Series: Materials Science Engineering*, 693 (2019) 012005
- [16] Gay, P.-A.; Berçot, P.; Pagetti, J.: *Electrodeposition and characterisation of Ag-ZrO₂ electroplated coatings; Surface and Coatings Technology* 140 (2001), 147-154
- [17] US2016032479: *Electrodeposition of silver with fluoropolymer nanoparticles*
- [18] <https://www.zvo.org/aktuelles/detailansicht/herstellung-und-charakterisierung-galvanischer-silber-graphit-dispersionschichten-aus-einem-cyanidfreien-elektrolyten>, ZVO report 3/2021, Masterarbeit Jan Thiergarten, TU Ilmenau, 2021, abgerufen am 06.05.2022
- [19] BMWi 03EI6011C: *Kontakt- und Langzeitverhalten selbstschmierender Beschichtungen in stromtragenden Verbindungen der Elektroenergie-technik (SEBEEL)*, Laufzeit 01.09.2019-31.08.2022