

# Neuer, cyanidfreier Silberlegierungselektrolyt

und Überzugseigenschaften für elektrische Kontakte



## DIE AUTOREN

Sascha Berger und Nina Blumenstein

Umicore Galvanotechnik GmbH, Schwäbisch Gmünd

*Die Beschichtung von elektrischen Kontakten mit Hartsilber ist Stand der Technik. Die galvanische Beschichtung erfolgt im industriellen Maßstab dabei fast ausschließlich mit cyanidischen Elektrolyten. Steigende Anforderungen wie hohe Härte, verbesserte Abrieb- und erhöhte Temperaturbeständigkeit unter Erhalt der guten elektrischen Eigenschaften des Silbers machen die Weiterentwicklung von Kontaktoberflächen notwendig. Im vorliegenden Bericht wird ein neuer, cyanidfreier Elektrolyt zur Abscheidung von Silber-Antimon Überzügen vorgestellt, der sich in Langzeittests als sehr stabil erweist. Die Untersuchungen der genannten Merkmale zeigen sehr gute mechanische und elektrische Eigenschaften dieser Hartsilberschichten, auch nach Wärmeauslagerung und Elektrolytbelastung.*

*Coating of electrical contacts with hard silver deposits is state of the art. In industrial scale mainly cyanide-containing electrolytes are used for electroplating. Increased requirements like high hardness, improved wear resistance and increased temperature resistance preserving the good electrical properties of pure silver are evidence of the need for improved contact surfaces and layers. The given report presents a new cyanide-free electrolyte for silver-antimony deposition showing very stable performance in long-term plating tests. Investigations of the mentioned features exhibit very good mechanical as well as electrical properties of these hard silver layers, even after heat treatment and electrolyte ageing.*

## Einleitung

Silber besitzt die höchste elektrische Leitfähigkeit aller Metalle, eine hohe Wärmeleitfähigkeit und ausgeprägte optische Reflexionsfähigkeit. Dadurch ist es für technische Anwendungen in Elektrik, Elektronik (z. B. Motorschalter) und Optik prädestiniert. Auch der Einsatz für Hochleistungssteckverbinder und die Übertragung von Hochstrom ist weit verbreitet. Da elektrolytisch abgeschiedenes, reines Silber aber aufgrund sei-

ner geringen bleibenden Härte (70-80 HV) bei der Anwendung im Bereich von elektrischen Kontakten nur geringe Reibzyklen aufweist, werden hierfür häufig Legierungsmetalle eingesetzt, um die Härte auf Werte von mindestens 120 HV zu steigern. Eine Reihe von Silberlegierungen mit Partnern wie Antimon, Kupfer, Zinn, Nickel, Indium usw. werden in der Elektrotechnik als Kontaktmaterialien verwendet [1]. Daneben finden Silberlegierungen auch in der Dentaltechnik und im dekorativen Bereich Anwendung.

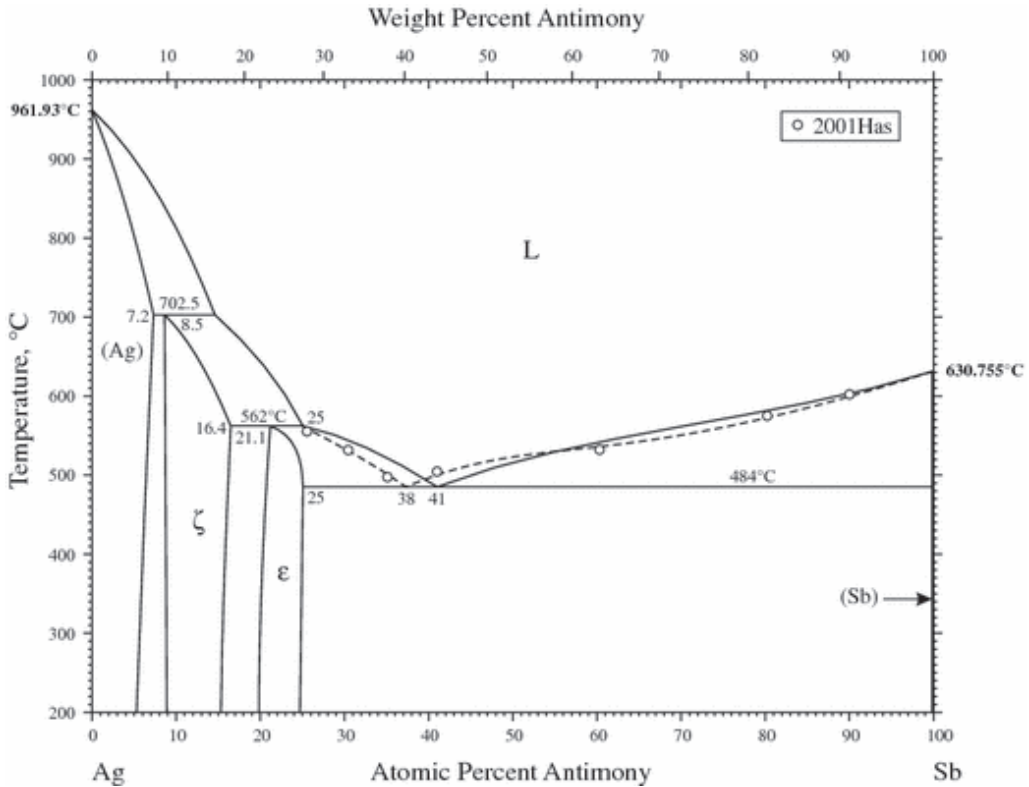


Abb. 1: Phasendiagramm Silber-Antimon nach [7]

Zur Beschichtung von technischen Kontakten im Bereich Hochstromanwendungen werden häufig Silber-Antimon-Legierungen eingesetzt. Die Mitabscheidung des Antimons führt zu einer deutlichen Erhöhung der Mikrohärtigkeit und der Verschleißbeständigkeit der Überzüge. Weiterhin wirkt Antimon als Kornverfeinerer und damit auch als Glanzbildner. Bereits mit geringen Anteilen von Antimon (1–2 %) beobachtet man eine deutliche Härtesteigerung. Allerdings steigt der elektrische Widerstand der Überzüge mit dem Anteil an Antimon nennenswert an und ist bei einem Legierungsanteil von 10 % Antimon bereits 10-fach höher als der von Reinsilber [2]. Für die praktische Anwendung im Bereich der Steckverbinder sind daher Überzüge mit geringen Antimonanteilen bis max. 3 % von Interesse. Das metallurgische Phasendiagramm (Abb. 1) zeigt die drei Mischkristallphasen (Ag), ζ und ε. Diese wurden ebenfalls in elektrolytisch abge-

schiedenen Schichten nachgewiesen. Der silberreiche Mischkristall (Ag) weist eine Sättigungsgrenze von 3,6–7,0 at.% Sb auf [3]. Die hexagonale Phase ζ tritt zwischen 8,6 und 15,6 at.% Sb, die orthorhombische ε-Phase zwischen 19,1 und 26,6 at.% auf [4]. Oberhalb von 27 % wurde eine reine Sb-Phase beobachtet. Welche Phasen konkret auftreten, hängt auch von dem verwendeten Elektrolytensystem ab. So wurde beispielsweise in einer Probe aus einem cyanidischen Elektrolyten ausschließlich die (Ag)-Phase nachgewiesen. In einem Ferrocyanid-Thiocyanat-Elektrolyten dagegen waren zusätzlich ζ und ε sowie freies Sb nachweisbar [5, 6]. Eines der ersten Patente zur elektrolytischen Abscheidung einer Silber-Antimon-Legierung stammt aus dem Jahr 1951 [8]. Hierin ist ein cyanidischer Silberelektrolyt beschrieben, der unter Zugabe eines Antimonsalzes die Abscheidung halbgänzender Überzüge mit bis zu 3 Gew.%

Antimon bzw. glänzender Überzüge mit bis zu 12 Gew.% Antimon ermöglicht. Aufbauend auf diesem grundlegenden Patent wurde bis heute eine Vielzahl an Patenten und wissenschaftlichen Artikeln zur elektrolytischen Abscheidung einer Silber-Antimon-Legierung veröffentlicht. Meistens handelt es sich hierbei um cyanidische Silberelektrolyte. Zur Verbesserung der Eigenschaften der Elektrolyte oder der Überzüge wurde eine Vielzahl an organischen und anorganischen Zusätzen vorgeschlagen [3, 9–13]. Ab Ende der 1970er wurden immer wieder auch alternative, teilweise auch nicht-cyanidische Elektrolyttypen vorgestellt, die Silber z. B. in Form seiner Komplexe mit z. B. Thiocyanat, Thiosulfat oder Succinimid enthalten [14–16].

**Elektrolyteigenschaften, Arbeitsbereich und Langzeitverhalten**

Um den immer wiederkehrenden Forderungen nach nicht-toxischen Elektrolyten gerecht zu werden, hat die Umicore Galvanotechnik einen neuen Elektrolyten zur Abscheidung von Hartsilber-Überzügen aus cyanidfreier Lösung ent-

wickelt. Dabei wurde als Basis ein cyanidfreier Silberelektrolyt verwendet, der sich durch hohe chemische Stabilität und sehr konstantes Langzeitverhalten auszeichnet. Aus dem neuen Silberlegierungs-Elektrolyten werden Überzüge mit ca. 2,5 Gew.% Sb abgeschieden. Die Legierungsbestimmung erfolgte mit einem Röntgenfluoreszenzmessgerät (Fischerscope XDVM mit SDD-Detektor, Fa. Helmut Fischer). Die Gehalte und Parameter des Elektrolyten ARGUNA® 3430 sind in *Tabelle 1* dargestellt. Der Elektrolyt ist cyanidfrei und enthält auch sonst keine toxischen Substanzen oder harte Komplexbildner, welche die Abwasserbehandlung erschweren würden. Alle Bestandteile entsprechen den Vorgaben europäischer bzw. globaler Chemikalienregulierungen. Der Elektrolyt bietet in der Gestellversion einen anwendbaren Stromdichtebereich bis zu 3 A/dm<sup>2</sup>. Damit sind Abscheidengeschwindigkeiten von bis zu 2 µm/min erreichbar (siehe *Tab. 1* und *Abb. 2*). Durch Erhöhung des Silbergehaltes auf 30 g/l und der Arbeitstemperatur auf 40 °C werden Stromdichten bis 10 A/dm<sup>2</sup> anwendbar. Damit erhöht sich die Geschwindigkeit unter optimierten Strömungsbedingungen auf bis zu 6 µm/min.

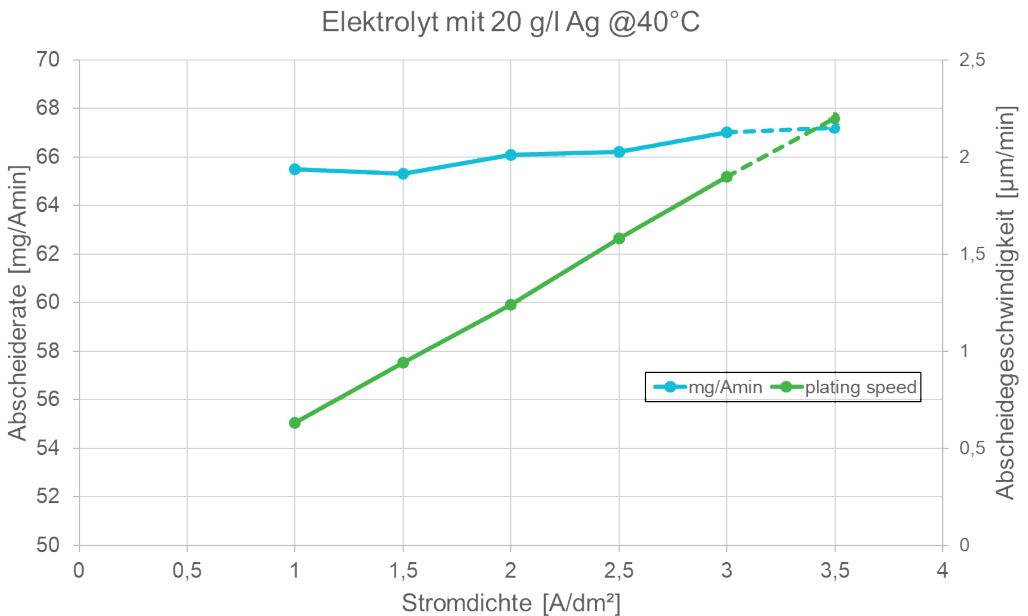


Abb. 2: Abscheiderate und Abscheidengeschwindigkeit bei verschiedenen Stromdichten

ARGUNA® 3430	Optimum	Bereich
Silbergehalt [g/l]	20	18-30
Antimongehalt [mg/l]	500	350-700
pH-Wert	10,2	10-10,4
Temperatur [°C]	30	25-40
Elektrolytbewegung	moderat	erhöhte Anströmung
Stromdichte [A/dm <sup>2</sup> ]	bis 3	bis 10

Tab. 1: Gehalte und Arbeitsparameter des Silberlegierungs-Elektrolyten

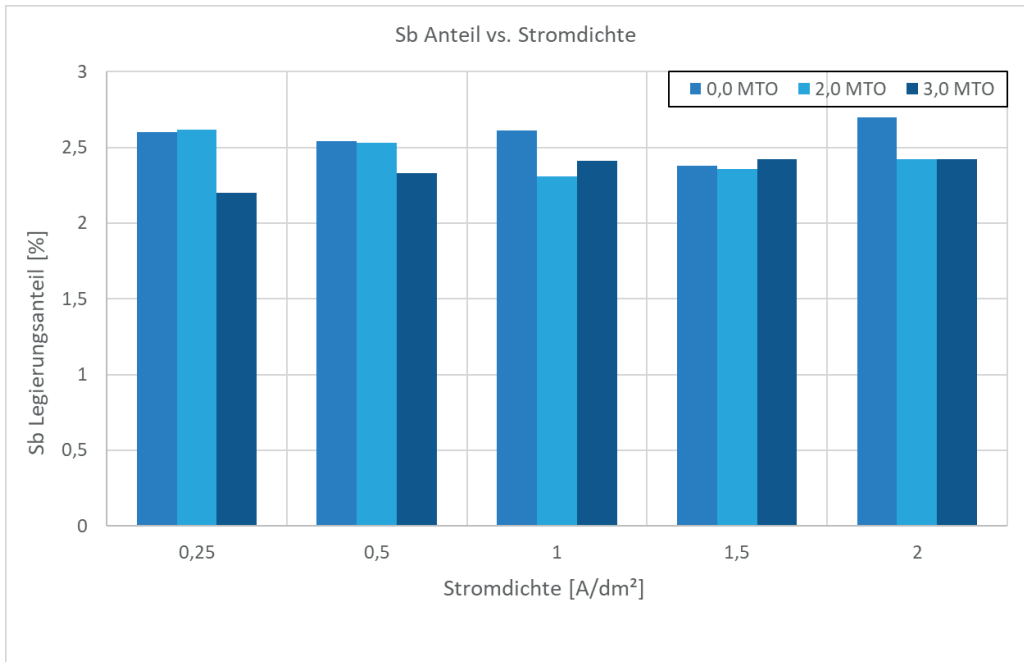


Abb. 3: Antimonanteil im Überzug bei unterschiedlichen Stromdichten über MTO

In einem Belastungstest (Metal-Turn-Over = MTO) im Labormaßstab zeigt sich ein sehr konstantes Verhalten des Elektrolyten und der abgeschiedenen Überzüge. Der farblose, transparente Elektrolyt kann sowohl mit löslichen Silberanoden als auch mit unlöslichen Anoden betrieben werden. Mit löslichen Silberanoden wurde unter Laborbedingungen ein Belastungstest bis 5 MTO durchgeführt. Der Elektrolyt verhält sich chemisch sehr stabil und zeigt nach dieser Belastung keine Farbveränderungen, Trübungen oder Ausfällungen. Die

Abscheideleistung nach 5 MTO ist unverändert, Abscheiderate und -geschwindigkeit bleiben auf konstant hohem Niveau. Auch die Legierungszusammensetzung bleibt konstant, die Mitabscheidung von Antimon im Stromdichtearbeitsbereich liegt durchgehend bei ca. 2,5 Gew. % (siehe Abb. 3).

Mit unlöslichen Mischmetalloxid(MMO)-Anoden verhält sich der neue Silberlegierungs-Elektrolyt ebenfalls sehr langzeitstabil. Auch hier werden unabhängig von der Strombelastung Überzüge sehr konstanter Qualität erzeugt. In

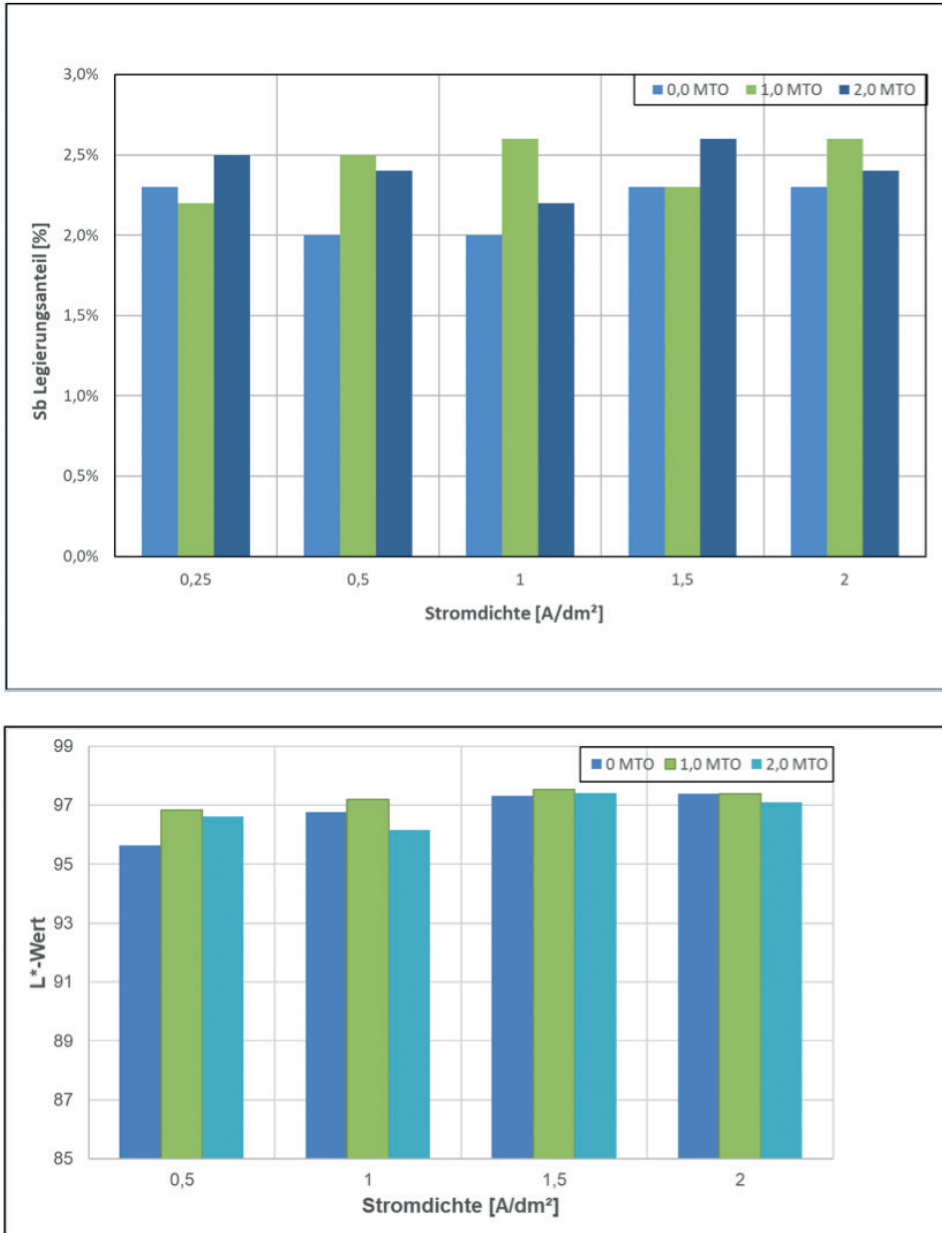


Abb. 4: Antimonanteil im Überzug (oben) und L\*-Werte der Silber-Antimon-Schichten (unten) im Stromdichtebereich über MTO

Abbildung 4 sind beispielhaft der Antimonanteil im Überzug und der L\*-Wert (Helligkeit) der Legierungsschichten über 2 MTO im Stromdichtearbeitsbereich gezeigt. Die Abscheideleistung bleibt auch mit MMO-Anoden unter Belas-

tung auf hohem Niveau konstant. Dies legt den Schluss nahe, dass sich der Elektrolyt auch für Bandanlagenanwendungen wie z. B. Radtechnik eignet, bei denen konstruktionsbedingt keine löslichen Silberanoden einsetzbar sind.

Schichteigenschaften

Farbe und Glanz

Die Farbe der glänzenden, weißen Schichten ist vergleichbar mit denen aus cyanidischen Elektrolyten erhaltenen Überzügen. *Tabelle 2* zeigt die Farbwerte ( $L^*a^*b^*$ -Werte, entsprechend der EN ISO 11664-4, gemessen mit einem Konica-Minolta CM 700-d) der Legierungsschichten aus dem neuen, cyanidfreien Elektrolyten (ARGUNA® 3430) im Vergleich zu den Werten aus einem typischen cyanidischen Elektrolyten (ARGUNA® 630).

Farbwerte	ARGUNA® 630 (cyanidisch)	ARGUNA® 3430 (cyanidfrei)
L*	98.5	97.8
a*	-0.1	-0.1
b*	2.1	2.7

Tab. 2: Vergleich der  $L^*a^*b^*$ -Werte der Silber-Antimon-Legierungsschichten

Härte

Die Härte der abgeschiedenen Silber-Antimon-Schichten wurde mit einem Härtemessgerät (Picodentor HM-500, Fa. Helmut Fischer) unter Verwendung eines Berkovich Indentors gemäß DIN EN ISO 14577-1 bestimmt (1 mN, 10 s Aufbringdauer, 10 s Kriechdauer). Die erhaltenen Werte in  $H_{IT}$  sind umgewertet in Vickershärte. Sie wurden im Ausgangszustand (as plated) und nach Wärmeauslagerung bei 150 °C bis zu 500 Stunden bestimmt. Die Härtewerte liegen im Bereich zwischen 150 und 200  $HV(H_{IT})$  und weisen eine übliche Schwankungsbreite von 5 bis 10 % auf.

*Abbildung 5* zeigt die Abhängigkeit der Härte vom Antimongehalt des Legierungsüberzugs und der Auslagerungstemperatur von 150 °C nach 100 Stunden. Man erkennt sehr gut, dass mit 2,5 Gew.% Antimon hohe Härtewerte von ca. 190  $HV(H_{IT})$  im Zustand wie abgeschieden erreicht werden. Nach Auslagerung bei 150 °C für 100 Stunden sinken die Werte für die sogenannte „bleibende Härte“ auf ca. 160  $HV(H_{IT})$  ab. Im Vergleich dazu findet man für Reinsilber eine bleibende Härte von < 100, typischerweise ca. 80  $HV(H_{IT})$ .

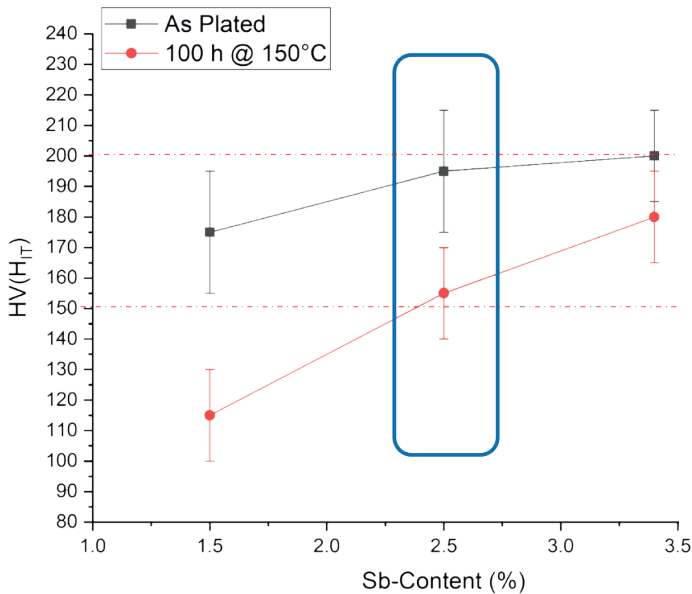


Abb. 5: Härtewerte von Silber-Antimon-Legierungsschichten in Abhängigkeit vom Antimongehalt und der Auslagerungstemperatur

nach Wärmeauslagerung liegen diese im Bereich von ca. 120  $HV(H_{IT})$ . Höhere Antimongehalte von > 3 Gew.% Antimon bringen nur noch eine geringe Härtesteigerung mit sich, führen aber wie eingangs beschrieben zu Einschränkungen bei den elektrischen Eigenschaften. Gängige Hartsilberüberzüge z. B. aus cyanidischen Silber-Antimon-Elektrolyten mit ca. 2–3 Gew.% weisen Werte von ca. 120  $HV(H_{IT})$  für die bleibende Härte auf.

Betrachtet man das Langzeitverhalten der Silber-Legierungsüberzüge mit 2,5 Gew.% Antimon nach 500 Stunden bei 150 °C Auslagerungstemperatur fällt auf, dass auch hier Härtewerte von 150 bis 160 HV(H<sub>IT</sub>) nicht unterschritten werden (Abb. 6). Die Überzüge weisen

also eine sehr langzeitstabile, bleibende Härte bei Temperaturen bis 150 °C auf.

Betrachtet man die Härte der Silber-Antimon-Legierungsüberzüge im Zustand wie abgeschieden über eine Elektrolytbelastung von 5 MTO, so stellt sich ein sehr konstantes Verhalten dar

(Abb. 7). Die Werte liegen in einem sehr engen Bereich zwischen 180 und 200 HV(H<sub>IT</sub>), wobei die Antimongehalte eine geringe Schwankung zwischen ca. 2 und 2,5 Gew.% Antimon zeigen. Auch nach Wärmeauslagerung bei 150 °C für 100 Stunden zeigt sich ein stabiles Verhalten. Unabhängig von der gewählten Stromdichte liegen die Werte für die Überzugshärte im Ausgangszustand sowie nach 3 MTO im Bereich zwischen 150 und 175 HV(H<sub>IT</sub>) (Abb. 8).

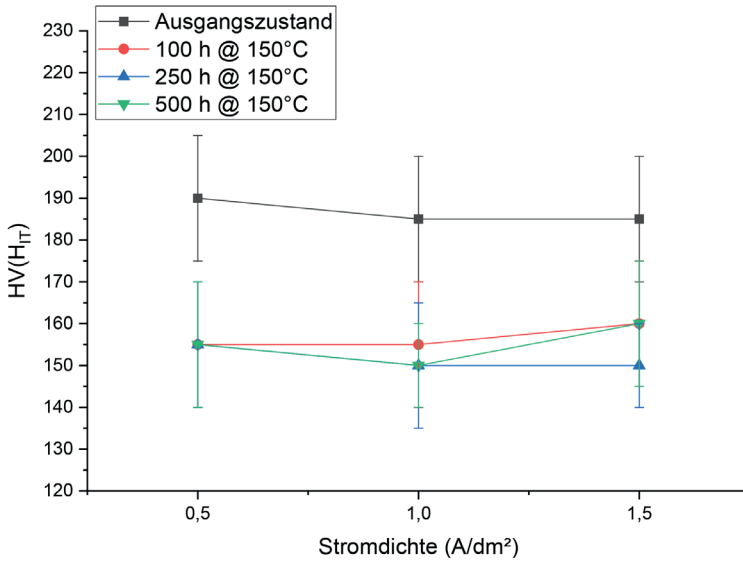


Abb. 6: Verhalten der Überzugshärte der Silber-Antimon-Schichten mit 2,5 Gew.% Sb nach bis 500 Stunden Auslagerung bei 150 °C

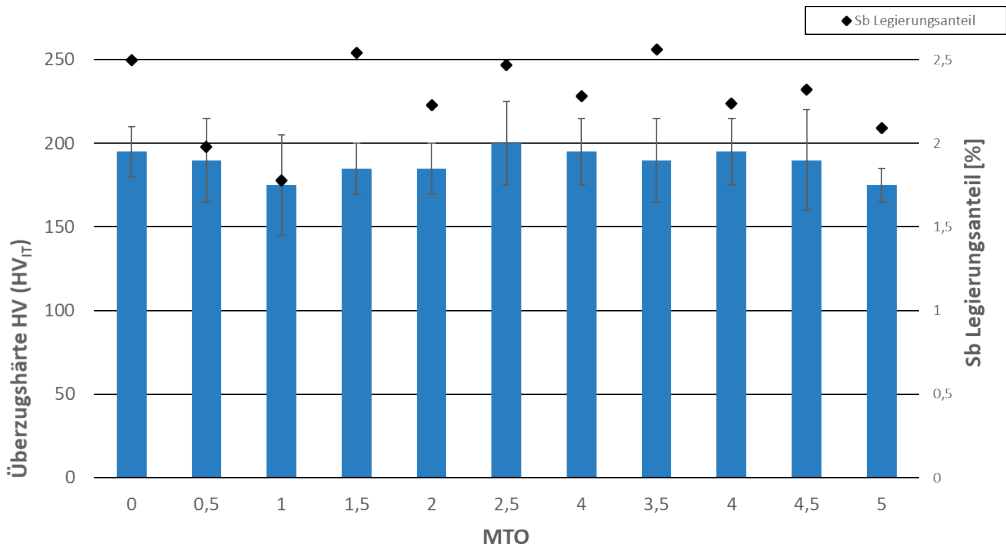


Abb. 7: Überzugshärte der Silber-Antimon-Schichten in Abhängigkeit des Antimongehalts und der Elektrolytbelastung (MTO)

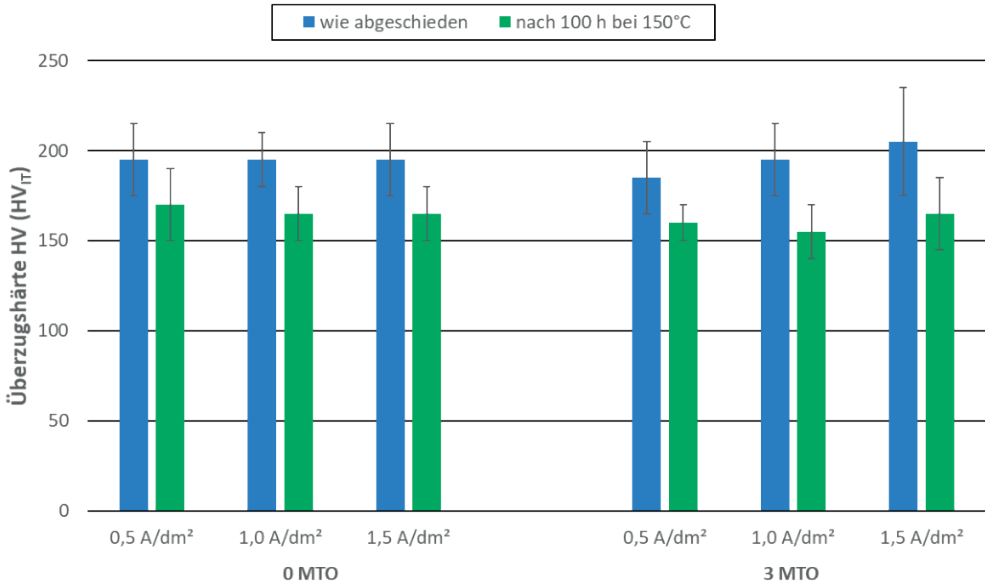


Abb. 8: Überzugshärte der Silber-Antimon-Schichten in Abhängigkeit der Stromdichte und der Elektrolytbelastung wie abgeschieden und nach Wärmeauslagerung bei 150 °C

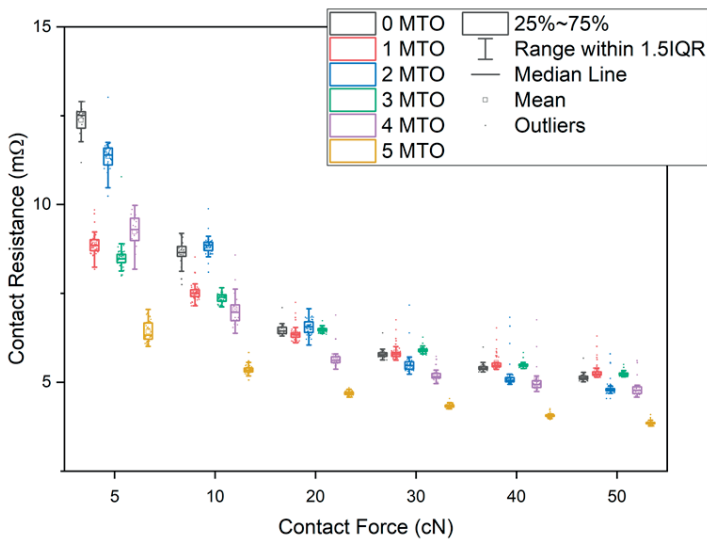


Abb. 9: Verlauf des Kontaktwiderstandes der Überzüge wie abgeschieden über 5 MTO

Um die thermische Stabilität bei noch höheren Temperaturen zu bestimmen, wird gegenwärtig das Auslagerungsverhalten bzgl. Härte und Kontaktwiderstand bei bis zu 200 °C untersucht, um die mögliche Eignung dieser Überzüge für z. B. motornahe Sensoranwendungen zu prüfen.

*Kontaktwiderstand*

Die Untersuchung des Kontaktwiderstandes wurde mit einem Messgerät (KoWi 3000, Fa. wsk Mess- und Datentechnik) unter Verwendungen einer Au70Cu23Ag7-Kontaktmetalle gemäß DIN 46240



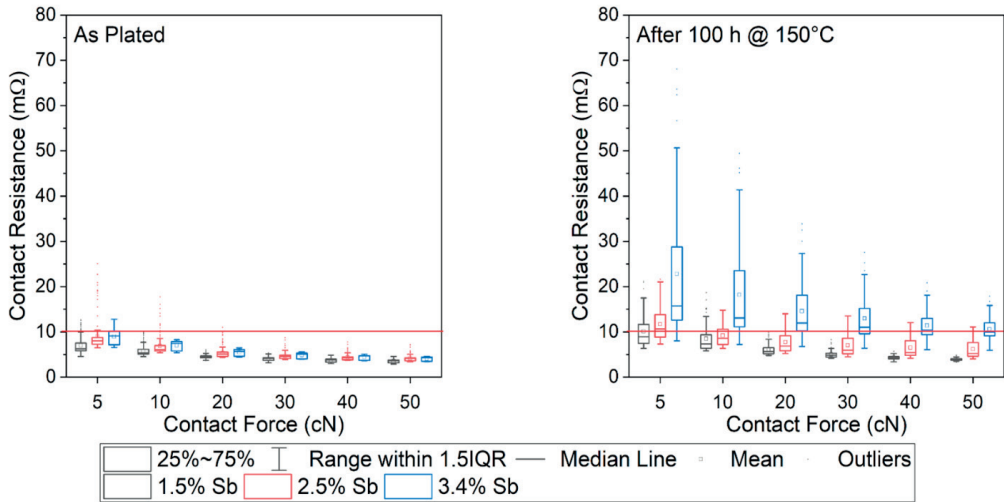


Abb. 10: Kontaktwiderstand der Silber-Antimon-Legierungsüberzüge im Zustand wie abgeschieden (links) und nach Wärmeauslagerung 100 Stunden bei 150 °C (rechts)

durchgeführt. Der Bereich der Kontaktkraft wurde zwischen 5 und 50 cN variiert. In *Abbildung 9* ist zu erkennen, dass bereits ab 10 cN Kontaktkraft aufwärts die Werte für den Kontaktwiderstand im Verlauf von 5 MTO unter 10 mΩ betragen.

In *Abbildung 10* sind die Ergebnisse der Messungen der Legierungsüberzüge wie abgeschieden (links) und nach Auslagerung bei 150 °C für 100 Stunden (rechts) zu sehen. Dargestellt sind jeweils die Messungen für 1,5 (schwarz), 2,5 (rot) und 3,4 (blau) Gew.% Antimon. Im Ausgangszustand liegen die Werte nahezu alle unterhalb der 10 mΩ-Linie, unabhängig vom Antimongehalt und der Kontaktkraft (Contact force). Weiterhin fällt auf, dass die Werte sehr eng verteilt sind und für eine Kontaktkraft von 50 cN sogar im Bereich unterhalb von 5 mΩ liegen.

Nach 100 Stunden Wärmeauslagerung bei 150 °C sind die Werte für den Kontaktwiderstand erhöht, allerdings findet man für Überzüge mit bis zu 2,5 Gew.% Antimon und einer Kontaktkraft von 50 cN wiederum sehr niedrige Werte unterhalb von 10 mΩ. Aus diesen Ergebnissen lässt sich schließen, dass die elektrischen Eigenschaften dieser Silber-Antimon-Legierungsüberzüge denen von bekannten Hartsilberüberzügen gleichen und daher gut für die Beschichtung von elektrischen Kontakten geeignet sind.

### Kristallitgröße

Die röntgenographischen Untersuchungen der Silber-Antimon-Legierungsüberzüge wurden am Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie (fem) durchgeführt. Die Röntgendiffraktogramme wurden an einem Röntgendiffraktometer D8 Discover Da Vinci von Bruker AXS gemessen.

Die Reflexe der Silber-Antimon-Legierungsschicht entsprechen denen von Reinsilber (PDF-NR. 65-2871). Die Intensitätsverteilung entspricht hauptsächlich der einer <111>-Textur. Zur Bestimmung der Kristallitgröße wurde die Rietveldanalyse genutzt, deren Anwendung jedoch aufgrund der starken Anisotropie und von Stapelfehlern schwierig durchzuführen ist. Im Zustand wie abgeschieden ergibt sich eine Kristallitgröße in <111>-Richtung von ca. 10 nm. In anderen Richtungen (z. B. <200>, <220> oder <311>) dagegen beträgt sie nur ca. 5 nm. In *Abbildung 11* ist die Verbreiterung der Reflexe nach Auslagerung bei 150 °C gezeigt. Diese weist auf ein starkes Kornwachstum hin, was auch durch die Berechnung bestätigt wird. In <111>-Richtung ergeben sich nun ca. 90 nm, in den anderen Richtungen werden 30 bis 50 nm bestimmt.

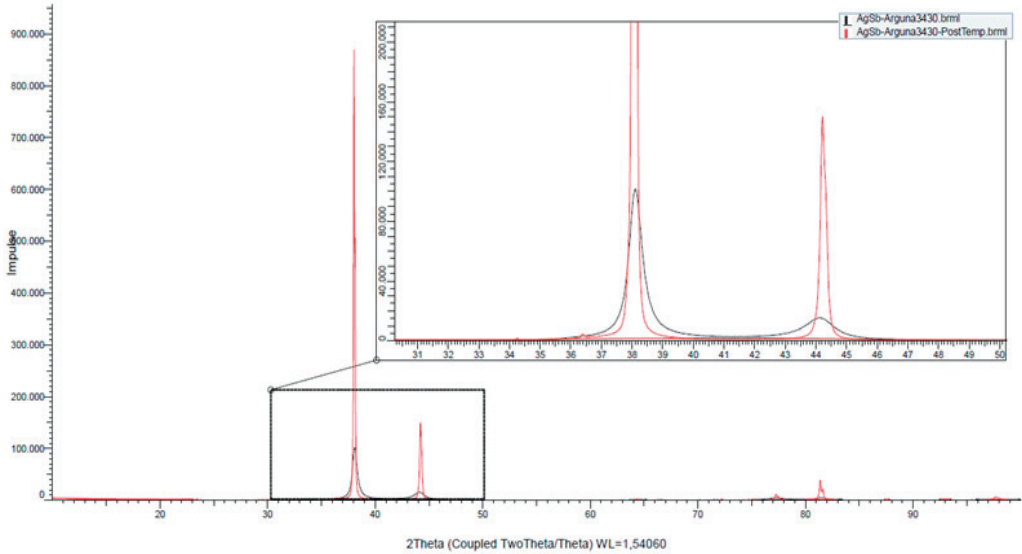


Abb. 11: Röntgendiffraktogramm des Silber-Antimon-Überzugs wie abgeschieden und nach Wärmeauslagerung von 100 Stunden bei 150 °C

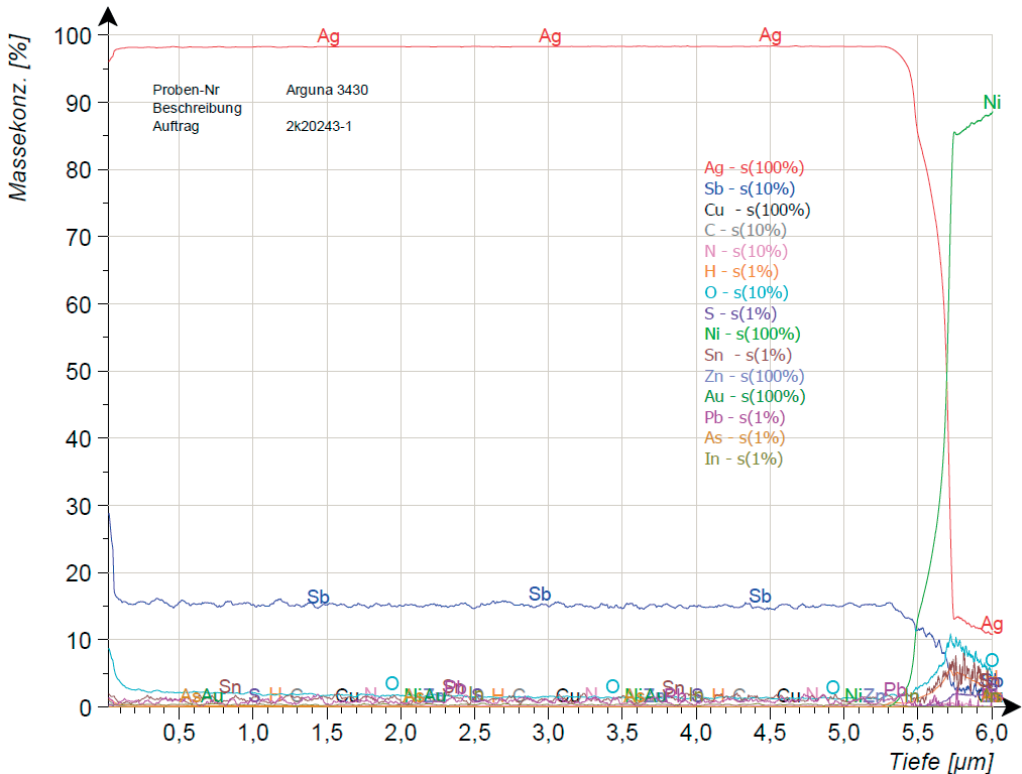


Abb. 12: Tiefenprofil einer Silber-Antimon-Legierungsschicht

Die Hall-Petch-Beziehung beschreibt eine Erhöhung der Festigkeit und daraus resultierend der Härte mit Abnahme der Korngröße [17]. Diese gilt oberhalb einer Korngröße von ca. 10 nm, der Wert hängt jedoch vom jeweiligen System ab. Bei noch geringerer Korngröße nimmt die Härte wieder ab. Man spricht dann vom sogenannten inversen Hall-Petch-Bereich [18]. Auf Grundlage der Hall-Petch-Beziehung lässt sich die experimentell gefundene Abnahme der Härte nach Wärmeauslagerung aufgrund der gestiegenen Kristallitgröße von ca. 10 auf bis zu 90 nm erklären.

*Tiefenprofilanalyse*

Die Untersuchungen zur qualitativen und quantitativen Analyse der Elemente der abgeschiedenen Legierungsschicht per Glimmladungsspektroskopie (GDOES) wurden am Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie (fem) mit einem Spectrumba GDA 750 durchgeführt. In *Abbildung 12* ist die homogene Verteilung der beiden Legierungselemente Silber und Antimon im Tiefenprofil gut zu erkennen. Silber wird mit einem Anteil von ca. 98 % bestimmt, während für Antimon ein Gehalt von 1,75 bis 2 Gew.% ausgewiesen wird.

Dieser Wert steht im Kontrast zu den durch Röntgenfluoreszenzanalyse (s.o.) erhaltenen Anteilen von ca. 2,5 Gew.%. Diese wurden durch chemische Analyse der abgeschiedenen Schichten mittels ICP (inductively coupled plasma) verifiziert. Die Unschärfe in der Bestimmung des Antimons per GDOES ist evtl. auf die als kritisch zu betrachtende Kalibrierung zurückzuführen. Weiterhin ist dem Tiefenprofil zu entnehmen, dass von den untersuchten Elementen nur Sauerstoff (0,13 Gew.% O) und Stickstoff (0,01 Gew.% N) zu identifizieren waren. Alle anderen Elemente waren nicht nachweisbar (C, H, S, Au, As, Cu, In, Ni, Pb, Sn, Zn). Es handelt sich also um eine reine Silber-Antimon-Legierung ohne Beimischung von Fremdmetallen oder nennenswerten Anteilen an Nichtmetallen.

*Verschleißverhalten*

Zur ersten Beurteilung des Verschleißverhaltens des Silber-Antimon-Überzugs wurden Untersuchungen des Reibungskoeffizienten mit einem Universellen Nanomechanischen Tester (UNAT, Fa. Asmec/Zwick) durchgeführt. Dazu wurden die beschichteten Proben über 500 Reibzyklen geprüft. Als Gegenkörper wurde eine Ed-

stahlkugel verwendet, die Kontaktkraft betrug 50 mN. Wie in *Abbildung 13* zu erkennen ist steigt der Reibungskoeffizient über den Verlauf von 500 Zyklen nicht sichtbar an, sondern bleibt im Bereich von ca. 0,15 bis 0,2 konstant. Feinsilber zeigt im Vergleich dazu einen deutlichen Anstieg des Reibungskoeffizienten bis auf Werte von über 1,2. Hartgold oder Silber-Palladium hingegen weisen über 500 Zyklen ebenso einen geringen Reibungskoeffizienten von unter 0,2 auf [19].

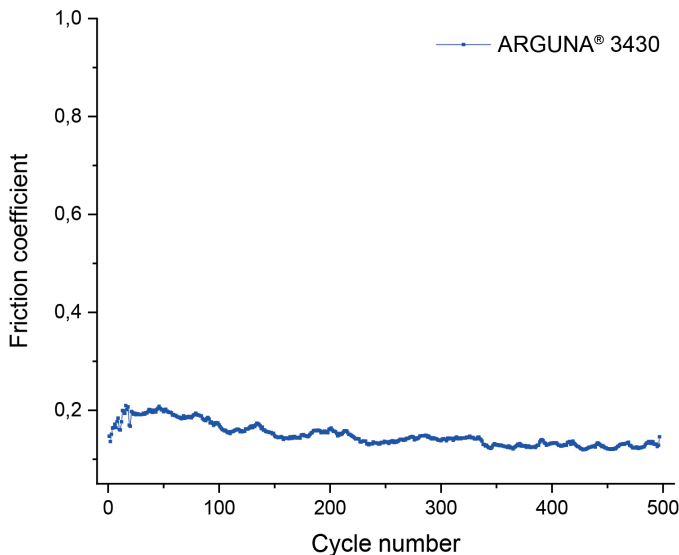


Abb. 13: Reibungskoeffizient des Silber-Antimon-Überzugs nach 500 Zyklen

## Zusammenfassung

Elektrolytisch abgeschiedene Hartsilberlegierungen, wie z. B. Silber-Antimon sind als Kontaktwerkstoff bereits bekannt und ausführlich untersucht worden. In der Praxis werden zur kommerziellen Beschichtung fast ausschließlich cyanidische Verfahren eingesetzt und verwendet. Das neue cyanidfreie Verfahren ARGUNA® 3430 zeigt hier folgende Merkmale:

- Cyanid- und schadstofffreie Elektrolytzusammensetzung
- Stabile Abscheideleistung im Belastungstest bis 5 MTO
- Großer Stromdichtearbeitsbereich für Gestell- und Trommelbetrieb sowie Anwendbarkeit für die Bandbeschichtung

Die Charakterisierung der abgeschiedenen Schichten zeigt folgende Eigenschaften:

- Helle, weiße und glänzende Überzüge
- Konstante Mitabscheidung von ca. 2,5 Gew.% Sb (einstellbar)
- Hohe Härtewerte von 190 HV( $H_{IT}$ ) wie abgeschieden und ca. 150 HV( $H_{IT}$ ) nach Wärmebehandlung bei 150 °C und bis zu 500 Stunden
- Geringer Reibungskoeffizient unter 0,2 nach 500 Reibzyklen
- Geringe Kontaktwiderstandswerte auch nach Wärmeauslagerung von unter 10 mΩ
- Geringe Kristallitgröße von ca. 10 nm

- Hohe Reinheit des Überzugs mit ca. 99,9 % Silber-Antimon

In weitergehenden Untersuchungen werden derzeit die thermische Stabilität der Schichten bei Temperaturen bis 200 °C sowie das Verschleißverhalten detailliert untersucht.



### Verfasser

**Dr. Sascha Berger**

Umicore  
Galvanotechnik GmbH  
Klarenbergstrasse 53-79  
73525 Schwäbisch Gmünd



**Dr. Nina Blumenstein**

Umicore  
Galvanotechnik GmbH  
Klarenbergstrasse 53-79  
73525 Schwäbisch Gmünd



## LITERATUR

- [1] E. Vinaricky: Elektrische Kontakte, Werkstoffe und Anwendungen, Springer, 2002, 201
- [2] L. Domnikov: Deposition of Silver-Antimony alloy from pyrophosphate bath, Metal finishing, 67(1969), 73-75
- [3] E. Raub; G. Dehoust; K. Ramcke: Die galvanische Abscheidung von Legierungen des Antimons mit Kupfer, Silber und Gold, Metall, 22. Jahrgang, Juni 1968, 573-576
- [4] M. Hansen; K. Anderko: Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, New York, 1958
- [5] S.H. Finkelshtejn; L.H. Vizgalova; G.A. Vartanova; Yu.I. Surov: Zashchita metallov, 5(1980), 639-641
- [6] I. Kristev; M. Nikolova: Phase composition and structure of silver-antimony alloy deposits plated from ferrocyanide-thiocyanate electrolytes, Journal of Applied Electrochemistry, 16(1986), 867-874
- [7] H. Okamoto: Journal of Phase Equilibria and Diffusion volume, 28(2007), 403
- [8] W. Ruemmler: Process of plating bright silver antimony, [US255375], 1951
- [9] L. Greenspan: Mirror bright silver plating, [US2735808], 1956
- [10] I.I. Engelhard: Improvements relating to the electrodeposition of silver, [GB811945], 1956

- [11] J. Korpiun; H.-J. Steeg: Zyanidisches, Antimon enthaltendes Silberbad, [DE1235103], 1967
- [12] H. Offermanns; W. Skaliks: Bad zur galvanischen Abscheidung von Silber-Antimon-Legierungen, [DE1246349]
- [13] E. Gruenwald; C. Varhelyi: Die galvanische Abscheidung von Silber-Antimon-Legierungen in Anwesenheit einer organischen Antimonverbindung, Galvanotechnik, 70(1979), 437-441
- [14] I. Krastev; N. Petkova; A. Zielonka: Properties of silver-antimony alloys deposited from ferrocyanide-thiocyanate electrolytes, Journal of applied Electrochemistry, 32(2002), 811-818
- [15] L. Läser; U. Naumann: Cyanidfreies Bad zur galvanischen Abscheidung von Silberüberzügen, [DE2650030], 1977
- [16] E. Hradil; H. Hradil; A. Weisberg: Non-cyanide bright silver electroplating bath therefor, silver compounds and method of making silver compounds, [US4246077], 1982
- [17] N.J. Petch: The cleavage strength of polycrystals, J. Iron Steel Inst., 174(1958), 25-28
- [18] J.R. Trelewicz; C.A. Schuh: Acta Materialica, 55(2007), 5948-5958
- [19] F. Talgner; U. Manz; S. Berger: Neuer Silber-Palladium-Elektrolyt für elektrische Kontakte, Jahrbuch Oberflächentechnik, Band 71, 2015, 37-42