

# Neue Generation von Beschichtungen für Steckverbindungen

zum Laden von Elektrofahrzeugen (EVs)



## DIE AUTOREN

Ornella Tchimakap, Dr. Svetla Nineva  
Umicore Galvanotechnik GmbH, Schwäbisch Gmünd

*Silber wird aufgrund seiner hervorragenden elektrischen Leitfähigkeit zunehmend für Kontaktbeschichtungen in der Elektromobilitätsindustrie geschätzt. Jedoch ist Silber ein weiches Material, was zu einem schlechten Verschleißverhalten führt und die Anwendung für nachhaltige Steckverbinderkontakte einschränkt. Dieser Artikel erläutert die Entwicklung und Untersuchung von Elektrolyten zur Abscheidung von Silberschichten mit verbesserter Verschleißbeständigkeit. Die abgeschiedenen Schichten weisen gleichzeitig eine hohe Härte (> 120 HV ohne Wärmebehandlung der Oberfläche) und verbesserte Gleiteigenschaften (Reibungskoeffizient, COF, coefficient of friction: 0,2 bis 0,4) sowie Abriebbeständigkeit auf.*

*Die Hauptuntersuchung betraf einen cyanidhaltigen Hartsilberelektrolyten aus Silber-Antimon-Legierungen mit Zugabe von Graphit in Pulverform als Schmierstoff. Bei der Erforschung wurde der Einfluss von unterschiedlichen Prozessparametern ermittelt. Zum Vergleich mit dem Hauptelektrolyten wurden weitere Versuche mit anderen Hartsilberelektrolyten durchgeführt. Hierzu wurde ein cyanidhaltiger Silber-Bismut-Elektrolyt und ein cyanidfreier Silber-Antimon-Elektrolyt, beide mit Graphit, untersucht. Die abgeschiedenen Composite wurden durch tribologische Analysen sowie Härte- und Kontaktübergangswiderstandsmessungen vor und nach einer Wärmebehandlung (bei 180 °C für 336 h) charakterisiert.*

## 1 Einleitung

Steckverbinder spielen eine wichtige Rolle bei der Weiterentwicklung der Elektromobilität. Das Thema EV-Charging (Electric Vehicle Charging) und vor allem die Frage, wie der Prozess sicherer, schneller und nachhaltiger gestaltet werden kann, wird immer wichtiger.

Für die Beschichtung elektrischer Kontakte wird heute Hartgold verwendet. Es wird aber intensiv nach Alternativen wegen des sehr hohen Goldpreises gesucht. Aufgrund der hohen elektrischen Leitfähigkeit von Silber ( $61,39 \cdot 10^6$  S/m) [1] erscheint das Metall als bestmöglicher Ersatz. Gal-

vanisch abgeschiedene Silberschichten besitzen im Vergleich zu Hartgoldschichten verschiedene Einschränkungen. Sauerstoff kann durch Silberschichten diffundieren [1]. Außerdem reagiert Silber mit dem in der Luft enthaltenen Schwefel zu Silbersulfid ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) [2]. Reinsilberschichten rekristallisieren leicht. Die Rekristallisation erfolgt besonders bei hohen Temperaturen, wodurch die Schichten weicher werden [1]. Weitere Einschränkungen galvanisch abgeschiedener Silberschichten im Vergleich zu Hartgoldschichten sind eine geringere Abriebbeständigkeit, ein reduzierter Verschleiß sowie höhere Steck- und Ziehkräfte. Um die Qualität der Silberüberzüge zu optimieren, wurden die in [1] genannten Maßnahmen ergriffen. Die Härte kann durch das Zulegieren anderer Metalle oder durch Zugabe von bestimmten chemischen Elementen und Substanzen erhöht werden. Die Verbesserung und Stabilisierung der Gleiteigenschaften ist durch die Mitabscheidung von Schmierstoffen in die Silbermatrix erreichbar. Eine weitere Möglichkeit zur Verbesserung der beiden Parameter ist das Zulegieren von Edelmetallen wie Palladium [1]. Diese Methode erhöht jedoch die Kosten.

Auf dem Markt wird eine Vielzahl solcher Silberoberflächen angeboten. Ein Beispiel sind Hartsilberschichten, die jedoch hohe Reibungskoeffizienten aufweisen. Selbstschmierende Schichten sind hingegen oft mechanisch nicht sehr beständig. Beide Schichten haben keine sehr hohe Verschleißfestigkeit.

Heutzutage steigen die Anforderungen an die Beschichtungen von Steckverbindern für Elektroautos in Bezug auf Abriebbeständigkeit, Mikrohärte, Verschleißfestigkeit, Temperaturbeständigkeit sowie auch ihre elektrischen Eigenschaften. Es wird untersucht, wie die Steckverbinderoberflächen durch innovative Schichten verbessert werden können. Daher wurde hier die elektrochemische Abscheidung von einer Hartsilber-Graphit-Dispersionsschicht untersucht.

Graphit weist sowohl eine gute Korrosionsbeständigkeit als auch eine gute chemische Bestän-

digkeit auf. Außerdem erreicht dieses Material Reibungskoeffizienten von bis zu 0,12, je nach Luftfeuchte [3]. Der abgeschiedene Graphit verbessert die Lebenszeit des Silbergraphit-Komposits durch die Verringerung des Reibungskoeffizienten [4]. Die Eignung von Silbergraphitschichten für selbstschmierende elektrische Kontakte ist seit Jahrzehnten bekannt [5], daher wurde Graphit für die vorliegende Studie verwendet.

## 2 Review

### 2.1 Hartsilberelektrolyte

Seit Mitte der 2000er-Jahre wurde eine beeindruckende Anzahl von Patenten und viele Einführungen neuer industrieller Prozesse veröffentlicht, welche verbesserte oder fortschrittliche Oberflächenveredelungen aus Silber oder Silberlegierungen beschreiben. Viele neue Silberbeschichtungen mit reinem Silber wurden entwickelt, zeigten jedoch eine viel höhere Härte und einen wesentlich höheren Elastizitätsmodul [6]. Diese im Handel erhältlichen Silberelektrolyte verwenden normalerweise verschiedene Arten von Zusätzen, um die Kristallstruktur der abgeschiedenen Silberschicht zu modifizieren und bestimmte kristallografische Texturen entsprechend den erforderlichen mechanischen Eigenschaften zu begünstigen [6].

Viele Anbieter von Galvanochemikalien führten verschiedene Verfahren zur Abscheidung von Silberlegierungen ein. Diese Silberlegierungen weisen eine relativ hohe Härte auf, z. B. Silber-Antimon ( $\text{AgSb}$ ), Silber-Palladium ( $\text{AgPd}$ ) und Silber-Bismut ( $\text{AgBi}$ ) [6]. Die Abscheidung von Silberlegierungen zur Erhöhung der Härte konnte in der Vergangenheit aus cyanidischen und cyanidfreien Lösungen erfolgen. Die Zulegierung von Antimon z. B. in cyanidischen Silberbädern erhöht die Härte und den Glanz der Silberüberzüge. Um das Antimon in den alkalischen Bädern in Lösung zu halten, muss es als Komplexverbindung zugegeben werden. Oxy- oder Aminosäuren, geradkettige aliphatische Polyoxyverbindungen oder Triethanolamin wurden als Komplexbildner

vorgeschlagen. Das Isomer des Hexaoxycyclohexans ist als meso-Inosit bekannt. Dieses ist geeignet, um die Antimonkomplexsalze herzustellen. Somit kann ein Bad z. B. aus Kaliumsilbercyanid, Kaliumcyanid, Kaliumkarbonat, Antimon in Form eines Komplexes mit Hexaoxycyclohexan und zusätzliches Hexaoxycyclohexan in Form von Inosit bestehen [7]. Im Jahr 1966 wurde ein Patent angemeldet, das den Ansatz von cyanidischen "Hartglanzsilberbädern" mit Cadmiumsulfoselenid und löslichen Antimonkomplexverbindungen beschreibt. Der Einsatz solcher Elektrolyte wurde als eine Möglichkeit beansprucht, um glänzende Schichten mit einstellbarer und dauerhafter Härte zu erzielen [8].

Bei der Entwicklung von elektrischen Kontakten kommen aktuell immer mehr Hartsilberschichten zum Einsatz. Die Nachfrage und die Anforderungen des Marktes entwickeln sich in diesem Bereich immer schneller.

## 2.2 Silberschichten mit verbesserten Gleiteigenschaften durch Graphit

Die elektrolytische Abscheidung von Dispersionsschichten wurde Anfang der 1960er entwickelt und hat erst einige Jahren später Anwendung in der Praxis gefunden [9]. Die Vorteile einer solchen Mitabscheidung sind groß, da diese Technik eine gute Möglichkeit bietet, die Eigenschaften verschiedener metallischer und nicht-metallischer Werkstoffe in einem spezifischen definierten Material zu kombinieren [10].

Die Silbergraphitschichten haben gegenüber Reinsilberschichten eine hervorragende Abriebbeständigkeit und ihr Verschleißvolumen ist extrem gering [5]. Da Silber und Graphit ineinander unlöslich sind, wurde die Herstellungstechnik am Anfang auf die Pulvermetallurgie begrenzt [4] [11]. Da dünne Schichten (Dicke < 20 µm) nur schwer durch Pulvermetallurgie herstellbar sind, wurde untersucht, wie diese galvanisch abgeschieden werden können [12].

Die Firma Siemens hat die erste Verbundmetal-

le aus Silbergraphit für elektrische Kontakte im Jahre 1909 in der deutschen Patentliteratur beschrieben [13].

Vorherige Untersuchungen ergaben, dass aus Silbergraphit-Elektrolyten Dispersionsschichten mit 1 bis 2,5 Gew.% Graphit erzeugt werden können. Für die galvanische Abscheidung von Silbergraphit-Dispensionsüberzügen wurde ein cyanidhaltiger Silberelektrolyt mit 10 bis 100 g/L Graphit verwendet. Die Graphitpartikel hatten eine Korngröße von 1 bis 10 µm. Der Elektrolyt wurde mit 0,02 bis 5 g/L eines für Silberbäder geeigneten Glanzzusatzes und 0,05 bis 2 g/L eines Netzmittels für alkalische Elektrolyte angesetzt. Das Verfahren wird bei einer Temperatur von 25 bis 30 °C und einer Stromdichte von 1 bis 5 A/dm<sup>2</sup> durchgeführt [12]. Verschiedene Glanzbildner wie Türkischrotöl, Schwefelkohlenstoff, Natriumxanthogenat, Dithiocarbamate, Natriumthiosulfat, Ammoniumthiosulfat, Natriumselenit usw. gelten als geeignet. Es gibt auch verschiedene Netzmittel, die geeignet sind, wie Türkischrotöle, Fettalkoholsulfonate, Alkylsulfate oder Alkylarylsulfonate usw. [12][14].

## 3 Experimentelles

### 3.1 Zusammensetzung der verwendeten Elektrolyte

Tabelle 1 zeigt die verwendeten Elektrolyte. Die Elektrolyte basieren auf Silber-Antimon- und Silber-Bismut-Legierungen, beide mit Graphit angesetzt.

### 3.2 Elektrochemische Abscheidung einer Hartsilber-Graphit-Schicht

Für die Versuche wurden polierte 0,2 dm<sup>2</sup> Messing-Bleche verwendet. Die Proben wurden entweder einzeln oder auf einem Gestell durch folgende Schritte jeweils vorbehandelt: Abkochentfettung, elektrolytische Entfettung, Dekapierung, Vernickelung und Vorgold/Vorsilber. Nach der Probenvorbehandlung kann die Hauptschicht (aus den in 3.1 beschriebenen Elektrolyten, Tab. 1) elektrolytisch auf die Proben aufgebracht werden.

Elektrolytkomponente/ Arbeitsbedingungen	Cyanidhaltiges AgSb+Graphit	Cyanidhaltiges AgBi+Graphit	Cyanidfreies AgSb+Graphit
ARGUNA® 630 Ansatzsalz	50 g/L		
Kaliumcyanid 98-99 %	130 g/L	50 g/L	
Kaliumsilbercyanid 54 %	55,6 g/L = 30 g/L Ag	74,1 g/L = 40 g/L Ag	
ARGUNA® 630 Glanzzusatz NF	10 mL/L		
ARGUNA® GAM-Zusatz 1	20 mL/L = 0,8 g/L Sb		
Umicore Netzmittel 39	10 mL/L		1 bis 5 mL/L
Kaliumhydroxid, chem. rein		35 g/L	75 g
ARGUNA® 635 Ansatzsalz		40 g/L	
ARGUNA® 635 Glanzzusatz 1-1		10 mL/L	
ARGUNA® 635 Glanzzusatz 2		5 mL/L	
ARGUNA® 635 Zusatz HV 2		25 mL = 1,25 g/L Bi	
ARGUNAS® 3430 Ansatzsalz			185 g/L
ARGUNA® 3430 Ansatzlösung			20 mL/L = 0,5 g/L Sb
Umicore Silbermethansulfonatlösung			73 mL/L = 20 g/L Ag
ARGUNA® C-100 Graphitpulver	Zugabe von 10 bis 60 g/L	30 g/L	30 bis 40 g/L
ARGUNA® C-100 Glanzzusatz 1		bis 6 mL/L	
Stromdichte	1 bis 6 A/dm <sup>2</sup>	3 A/dm <sup>2</sup>	1 A/dm <sup>2</sup>
Arbeitstemperatur	25 bis 45 °C	25 °C	25 °C
Elektrolytbewegung	200 bis 400 rpm	300 rpm	300 rpm

Tab. 1: Elektrolyt-Zusammensetzung

Für die Versuche wurden ein Potentiostat der Firma plating electronic GmbH und lösliche Silberanoden verwendet.

### 3.3 Schichtcharakterisierung

#### 3.3.1 Qualitative und quantitative Analyse der Schicht

Der Sb-Gehalt der Schicht wurde durch energie-dispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) [15] [16] mit Hilfe des Fischerscope XAN 250 von Helmut Fischer bestimmt. Mittels optischer Glimmentladungsspektroskopie [17] [18] wurde sowohl eine qualitative als auch quantitative Analyse der

Schicht am fem Forschungsinstitut durchgeführt (Antimon- und Graphitgehalt). Eine Bestimmung der Graphiteinbaureate erfolgte ebenfalls gravimetrisch durch Auflösen der abgeschiedenen Schicht. Anschließend erfolgte eine optische Betrachtung der Schicht durch das Digitalmikroskop VHX 7100 von Keyence [18], das konfokale Laserscanningmikroskop VK X1000 von Keyence [19] und das Rasterelektronenmikroskop Phenom XL von Thermo Fisher [20].

#### 3.3.2 Tribologische Untersuchung

Die Reibungskoeffizienten (COF) und der Verschleiß wurden mit dem Tribometer TRB3 von

Anton Paar untersucht. Als Gegenkörper diente hauptsächlich ein Silber-Niet mit einer Kugelgeometrie und einem Durchmesser von 5,6 mm und als Grundkörper ein flaches Substrat (Probe), das mit der jeweiligen zu untersuchenden Schicht beschichtet wurde. Um den Einfluss des Gegenkörpers zu untersuchen, wurden einige Versuche mit beschichteten Nieten durchgeführt. Die Prüfung wurde in einem linearen Modus mit einer maximalen Geschwindigkeit von 7,85 mm/s und einer Frequenz von 0,25 Hz durchgeführt. Außerdem liefen alle Untersuchungen bei einer Normallasteinbringung von 2 N und über eine Länge von 10 mm (Reibspurlänge).

### 3.3.3 Härtemessung

Die Härte der Proben wurde durch Nanoindentation mit einem Berkovich-Eindringkörper nach der Norm DIN EN ISO 14577-1 bestimmt. Dazu wurde der Nanoindenter UNAT von ASMEC Advanced Surface Mechanics und der Picodentor HM500 von Helmut Fischer verwendet. Nach Berkovich wird eine dreiseitige Diamantpyrami-

de (Abb. 1), die mit einer Kraft  $F$  in den Prüfkörper gedrückt wird, als Eindringkörper verwendet [21]. Die so ermittelten Härtewerte wurden in Vickershärte (Einheit: HV) umgerechnet. Aufgrund der Oberflächenmorphologie (sehr raue Schichten) war eine Härtebestimmung direkt an der Probenoberfläche nicht durchführbar. Die Proben wurden daher als Schiffe präpariert (Abb. 1). Die vernickelten Messingproben wurden vergoldet, mit AgSb+Graphit beschichtet und noch mit einer 5 bis 10  $\mu\text{m}$  dicken Nickelschutzschicht versehen. Der zu untersuchende Teil wurde in einer Epofix Resin von der Firma Struers eingebettet. Der Querschleiff wurde mit einem Schleif- und Poliergerät (LaboPol-30) der Firma Struers vorbereitet, an den ein Probenbeweger (LaboForce-100), ebenfalls von der Firma Struers, montiert wurde.

### 3.3.4 Kontaktübergangswiderstandsmessungen

Die Kontaktübergangswiderstände wurden am fem wie folgt gemessen. An den beschichteten Flachproben wurde der Kontaktübergangswi-

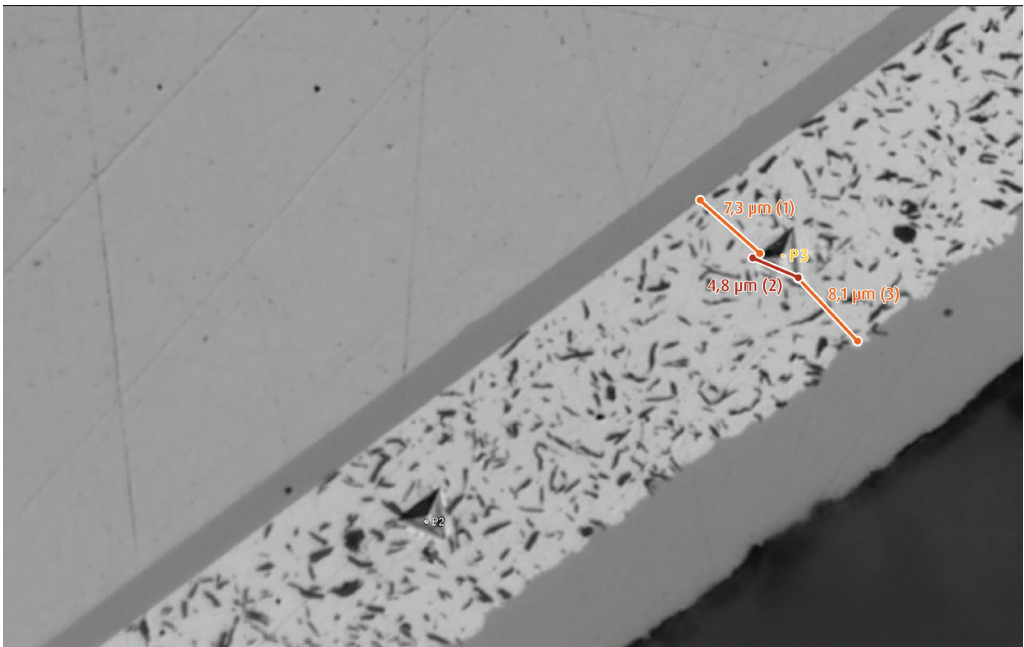


Abb. 1: Bild eines Eindrucks nach Berkovich-Härtemessung

derstand gegen einen goldbeschichteten Pin (Präzisionsprüfstift 2021\_D\_1.5N-Au-0.8 der Firma PTR) mit einer halbkreisförmigen Kontaktfläche von 0,8 mm Durchmesser gemessen. Die Kraft wurde manuell in einem Kraftmessstand aufgebracht. Die Kraftmessung erfolgte über eine Kraftmessdose KD40s-10N der Firma ME-Messsysteme und die Auswertung über Messverstärker GSV-2 der Firma ME-Messsysteme. Die Messung des Widerstandes nach der Vierleitermethode erfolgte über ein Messgerät Modell 2410 der Firma Keithley. Die Stromaufprägung und die Messung des Spannungsabfalls erfolgten am Pin durch angelötete Messleitungen. An der Flachprobe erfolgte die Kontaktierung über eine vergoldete Kelvinklemme.

Die Widerstands- und Kraftmessungen wurden mithilfe der fem-eigenen Software SORAYA-4PP-ContRes-V1 ausgewertet und aufgezeichnet. Für die Bestimmung jedes Widerstandswertes wurden zehn verschiedene Ströme von 0,1 – 1 A aufgeprägt und der jeweilige Spannungsabfall gemessen. Der Widerstand wurde aus der Geradensteigung der linearen Anpassung der Messwerte bestimmt.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Schichtcharakterisierung

Aus einem Hartsilberelektrolyten ARGUNA® 630 ohne Graphit werden circa 2 Gew.% Sb in der Schicht abgeschieden. Solche Schichten haben eine hochglänzende Oberfläche. Nach der Beschichtung der Proben mit einem Hartsilber-Graphit-Elektrolyten auf Basis eines ARGUNA® 630-Elektrolyten weisen die Schichten eine hohe Rauigkeit auf und sind optisch sehr matt. Die Zusammensetzung der Hartsilberschicht wurde bestimmt. Dazu wurden die Schichten zunächst mit RFA vermessen. Der Graphit (Kohlenstoff) wird am RFA nicht detektiert und wurde daher anschließend sowohl durch Glimmentladungsspektroskopie (GDOES) als auch gravimetrisch bestimmt.

Die Ergebnisse zeigen, dass bei Erhöhung der Stromdichte der Antimongehalt in der Schicht als unedleres Metall des Silber-Antimon-Systems zunimmt (Abb. 2).

Weitere Untersuchungen wurden mittels GDOES durchgeführt (Abb. 3 & Tab. 2), da hier auch der

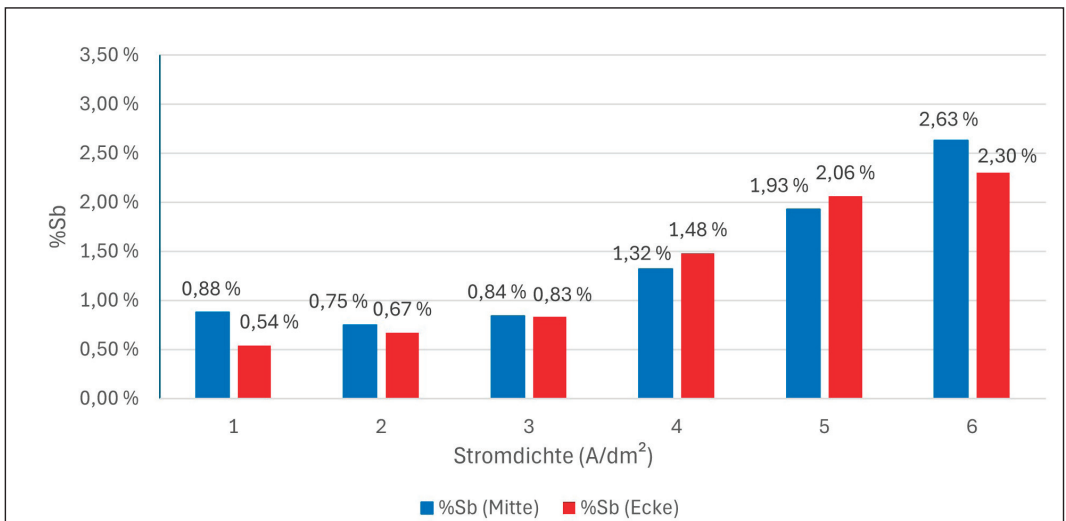


Abb. 2: Einfluss der Stromdichte auf den Antimongehalt in Gew.% (Schichtdicke 5 µm, Rührgeschwindigkeit: 300 rpm, Temperatur: 25 °C, Graphitgehalt: 30 g/L, Rührgeschwindigkeit: 300 rpm)



	GDOES				RFA Angaben-Mitte		RFA Angaben-Ecke	
	Ag	Sb	C	O	Ag	Sb	Ag	Sb
20 g/L Graphit, 300 rpm, 25 °C	98,93 %	0,44 %	0,25 %	0,38 %	98,67 %	1,33 %	98,29 %	1,71 %
30 g/L Graphit, 300 rpm, 25 °C	98,46 %	0,48 %	0,58 %	0,48 %	98,72 %	1,28 %	98,23 %	1,77 %
50 g/L Graphit, 300 rpm, 25 °C	97,96 %	0,69 %	0,78 %	0,57 %	98,34 %	1,66 %	98,03 %	1,97 %
30 g/L Graphit, 200 rpm, 25 °C	98,24 %	0,68 %	0,55 %	0,53 %	98,32 %	1,68 %	98,22 %	1,78 %
30 g/L Graphit, 300 rpm, 25 °C	98,17 %	0,64 %	0,65 %	0,54 %	98,28 %	1,72 %	97,94 %	2,06 %
30 g/L Graphit, 400 rpm, 25 °C	98,29 %	0,53 %	0,65 %	0,54 %	98,63 %	1,37 %	98,18 %	1,82 %

Tab. 2: Vergleich GDOES- und RFA-Werte (Angaben in Gew.%)

Graphitanteil bestimmbar ist. Diese Untersuchung wurde an Proben durchgeführt, die mit unterschiedlichen Parametern (Änderung des Graphitgehaltes und der Rührgeschwindigkeit) abgeschieden wurden. Die RFA-Analyse ergibt höhere Sb-Werte, da bei RFA-Analysen der Massenprozentsatz von Graphit (C) und Sauerstoff (O) nicht berücksichtigt wird (Tab. 2). Die Entwicklung der

Sb-Gehalte verläuft jedoch bei beiden Methoden analog. Die Abbildung 3 zeigt ein Beispiel für ein GDOES-Tiefenprofil einer AgSb+Graphit-Schicht.

Für die Bestimmung des Graphitgehaltes der abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit von der Graphitmenge im Elektrolyten wurden Ablöseversuche an der abgeschiedenen Schicht

durchgeführt. Für diesen Versuch werden 0,2 und 0,5 dm<sup>2</sup> Edelstahlbleche verwendet. Die AgSb+Graphit-Schichten werden in einer Mischung aus Wasser und Salpetersäure aufgelöst. Anschließend wird mithilfe einer Glasfritte oder eines Glasbüchnertrichters mit einem Glasfaserfilter die Lösung unter moderatem Unterdruck filtriert. Der Glasfaserfilter wird vor und nach der Filtration in vollständig getrocknetem Zustand gewogen. Daraus wird die Graphitmasse rechnerisch ermittelt (Tab. 3).

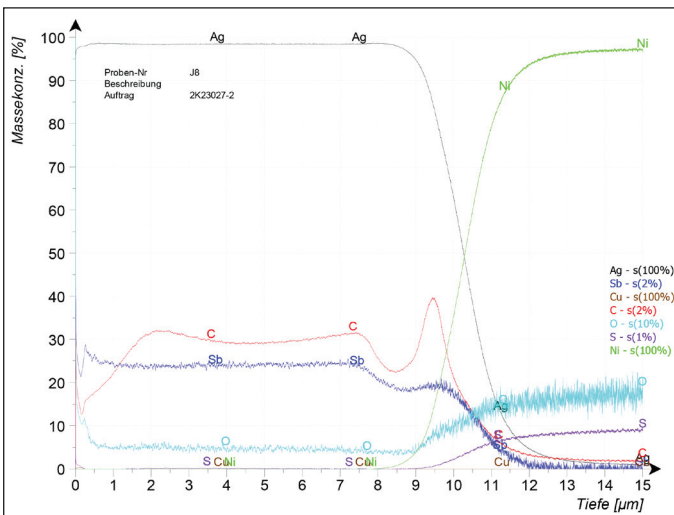


Abb. 3: Beispiel eines GDOES-Tiefenprofils einer AgSb+Graphit-Schicht, Schichtdicke 10 µm, Abscheidungsparameter: Rührgeschwindigkeit: 300 rpm, Temperatur: 25 °C, Graphitgehalt: 30 g/L

Graphitgehalt im Elektrolyten	20 g/L	25 g/L	30 g/L	35 g/L	50 g/L	60 g/L
Gew.% Graphit in der Schicht	circa 0,4 %	circa 0,7 %	circa 0,8 %	circa 1,0 %	circa 1,2 %	circa 1,2 %

Tab. 3: Graphiteinbaurrate in Abhängigkeit vom Graphitgehalt im Elektrolyten

## 4.2 Untersuchungen der Schichteigenschaften

### 4.2.1 Gleiteigenschaften

Der Hartsilberelektrolyt wurde mit unterschiedlichen Graphitgehalten untersucht. Dabei war es vor allem wichtig festzustellen, ob durch die Zugabe von Graphit in den Hartsilberelektrolyten vergleichbare Reibungskoeffizienten wie bei Silbergraphit (COF 0,2-0,4) erreicht werden können. Die Versuche in *Abbildung 4* und *Abbildung 5* wurden bei einer Temperatur von 25 °C, einer Stromdichte von 3 A/dm<sup>2</sup> und einer Rührgeschwindigkeit von 300 rpm durchgeführt. Es war wichtig, genauer zu untersuchen, ab welchem Graphitgehalt Reibungskoeffizienten von 0,2 bis 0,4 realisierbar sind. Wie in *Abbildung 4* zu sehen ist, gibt es bei 20 g/L Graphit eine Grenze, ab der ein relativ großer Sprung des Reibungskoeffizienten nach unten stattfindet. Ab 25 g/L Graphit liegt der Reibungskoeffizient im gewünschten

Bereich (< 0,4) und die Messungen sind reproduzierbar. Die Untersuchung von Proben mit unterschiedlichen Graphitgehalten am REM hat eine geringe Belegung der Probenoberfläche mit Graphitpartikeln bei 20 g/L gezeigt (*Abb. 6*). Die Gleiteigenschaften und der Verschleiß der abgetriebenen Proben wurden ebenfalls bei unterschiedlichen Graphitgehalten untersucht. In der Praxis ist es wichtig, Schichten herzustellen, die über einen langen Zeitraum belastbar und funktionsfähig sind, um deren Nachhaltigkeit zu verbessern. Aus diesem Grund wurden die Schichten über 10.000 Zyklen geprüft (*Abb. 5*). Die Untersuchungen zeigen, dass bis zum Ende der 10.000 Zyklen kein nennenswerter Anstieg des Reibungskoeffizienten zu beobachten ist. Unter der AgSb+Graphit-Schicht befindet sich eine Nickel-Sperrschicht mit einem höheren Reibungskoeffizienten (COF ca. 0,7 bis 1). Wären die Schichten durchgerieben worden, wären die Werte nach dem Durchrieb angestiegen.

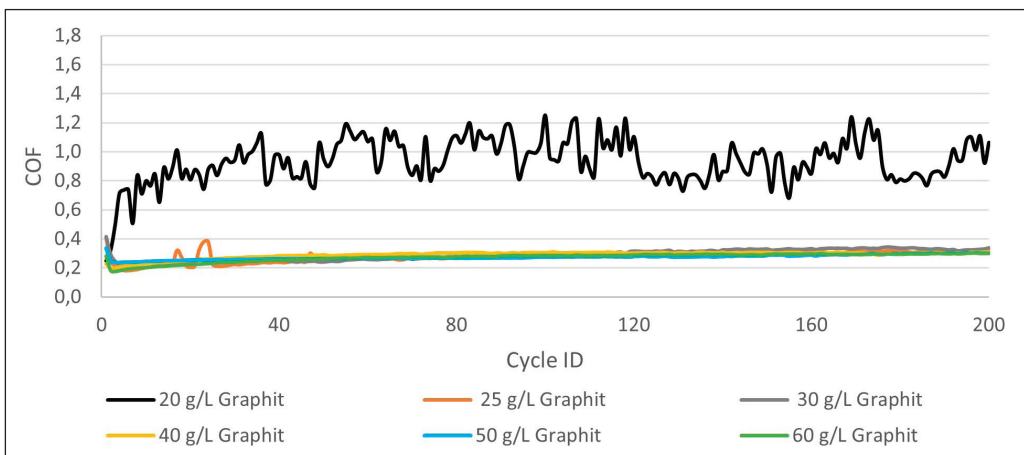


Abb. 4: Reibungskoeffizienten in Abhängigkeit des Graphitgehaltes im Elektrolyten, Abscheidungsparameter: Stromdichte: 3 A/dm<sup>2</sup>, Rührgeschwindigkeit: 300 rpm, Temperatur: 25 °C, Schichtdicke: 5 µm, Prüfparameter: 2 N, Ag-Niet



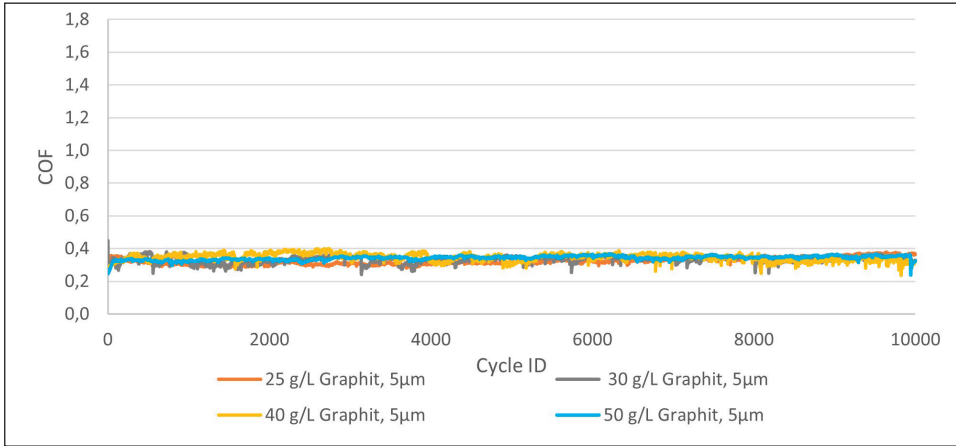


Abb. 5: Reibungskoeffizienten in Abhängigkeit vom Graphitgehalt im Elektrolyten (10.000 Zyklen) Abscheidungsparameter: Stromdichte: 3 A/dm<sup>2</sup>, Rührgeschwindigkeit: 300 rpm, Temperatur: 25 °C, Schichtdicke: 5 µm, Prüfparameter: 2 N, Ag-Niet

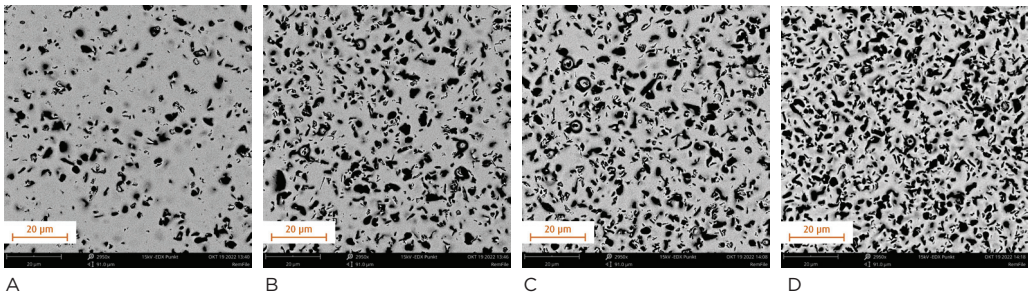


Abb. 6: REM- Oberflächenaufnahmen von abgeschiedenen Schichten bei unterschiedlicher Graphitmenge im Elektrolyten. A: 20 g/L, B: 25 g/L, C: 30 g/L, D: 35 g/L

Es wurden Abscheidungsversuche von 1 bis 6 A/dm<sup>2</sup> durchgeführt. Die Schichten bei 1 A/dm<sup>2</sup> haben noch eine leicht glänzende Oberfläche, da die Stromdichte zu gering ist, um Gra-

phit in einer wirksamen Menge mit abzuscheiden. Daher kann bei dieser Stromdichte keine Verbesserung des Reibungskoeffizienten festgestellt werden (Abb. 7).

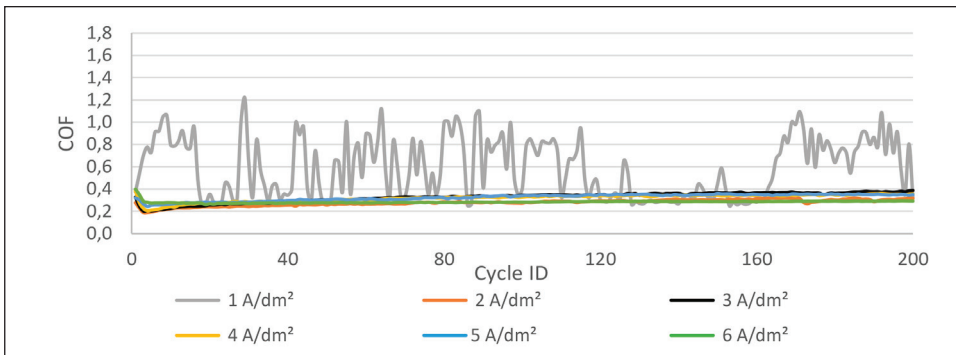


Abb. 7: Reibungskoeffizienten in Abhängigkeit von der Stromdichte. Abscheidungsparameter: Graphitgehalt: 30 g/L, Rührgeschwindigkeit: 300 rpm, Temperatur: 25 °C, Schichtdicke: 5 µm, Prüfparameter: 2 N, Ag-Niet

Für die Versuche mit AgBi+Graphit wurden Schichten bei einer Stromdichte von  $3 \text{ A/dm}^2$ , einer Arbeitstemperatur von  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  und einer Rührgeschwindigkeit von  $300 \text{ rpm}$  abgeschieden. Bei den tribologischen Untersuchungen wurde bei einer Graphitzugabe von  $30 \text{ g/L}$  auch eine Verschiebung des Reibungskoeffizienten in den gewünschten Bereich festgestellt.

Die Abscheidungen mit dem cyanidfreien Elektrolyten wurden mit einer geringen Stromdichte von  $1 \text{ A/dm}^2$  durchgeführt, da hier der Stromdichtebereich nach oben begrenzt ist. Die anderen Prozessparameter (Temperatur und Rührgeschwindigkeit) wurden nicht verändert. Das Graphitpulver wurde dem Elektrolyten zugegeben und die daraus abgeschiedenen Proben am Tribometer gemessen. Ein höherer Graphitgehalt ( $40 \text{ g/L}$ ) war erforderlich, um Reibungskoeffizienten  $< 0,4$  zu erreichen. Der Grund dafür ist die zu niedrige Arbeitsstromdichte. Wie bei der Untersuchung des cyanidhaltigen AgSb+Graphit-Elektrolyten festgestellt wurde, ist die Abscheidung des Graphits in der Silbermatrix bei niedrigeren Stromdichten mit nur  $30 \text{ g/L}$  Graphit begrenzt. Deshalb wurde ein Vergleich der Gleiteigenschaften bei steigender Graphitkonzentration in den cyanidfreien Elektrolyten untersucht. Die Schichten aus den beiden cyanidischen Elektrolyten ergeben vergleichbare Reibungskoeffizienten bei exakt gleichen Bedingungen, unabhängig davon, ob es sich um eine AgSb+Graphit- oder eine AgBi+Graphit-Legierung handelt (Abb. 8).

nidfreien Elektrolyten untersucht. Die Schichten aus den beiden cyanidischen Elektrolyten ergeben vergleichbare Reibungskoeffizienten bei exakt gleichen Bedingungen, unabhängig davon, ob es sich um eine AgSb+Graphit- oder eine AgBi+Graphit-Legierung handelt (Abb. 8).

#### 4.2.2 Härte

Mit zunehmender Graphitkonzentration im Elektrolyten nimmt die Härte der abgeschiedenen Schichten ab. Der Schmierstoff trägt generell zur Erweichung der Schicht bei. Die gemessene Härteabnahme ist absolut gesehen eher gering im Verhältnis zur zugegebenen Graphitmenge (Abb. 9). Bezüglich des Sb-Gehalts steigt die Härte mit zunehmenden Antimon Gehalt in der Schicht. Unabhängig vom Sb-Gehalt haben die Schichten eine maximale Härte von  $155 \text{ HV}$  (Abb. 10).

Die Härte der Proben aus den beiden anderen Elektrolyttypen (cyanidfreies AgSb+Graphit und cyanidhaltiges AgBi+Graphit) wurde gemessen und mit den Proben aus dem Hauptelektrolyten verglichen. Die Proben aus dem cyanidfreien AgSb+Graphit-Elektrolyten weisen eine wesentlich höhere Härte auf (Tab. 4).

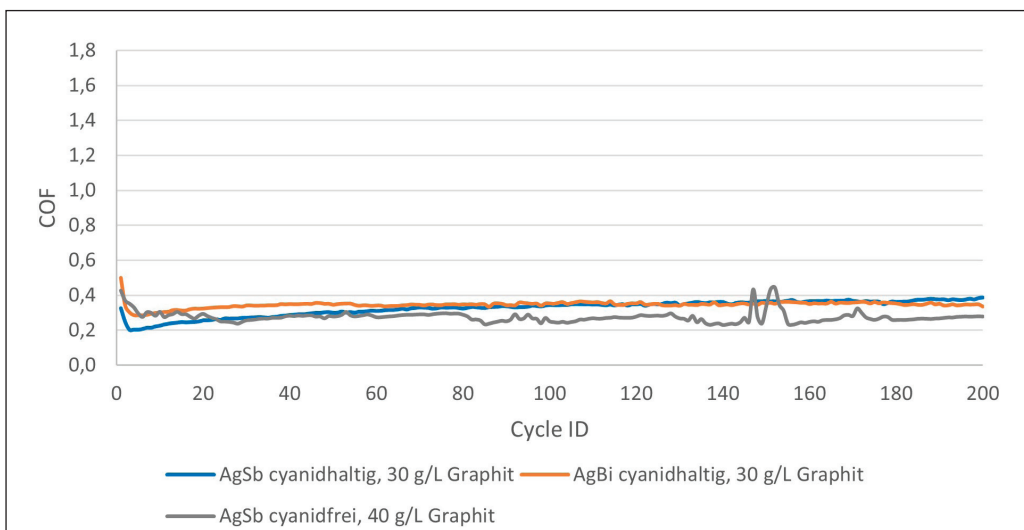


Abb. 8: Vergleich der Reibungskoeffizienten von unterschiedlichen Hartsilberschichten mit Graphit. Rührgeschwindigkeit:  $300 \text{ rpm}$ , Temperatur:  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , Prüfparameter:  $2 \text{ N}$ , Ag-Niet

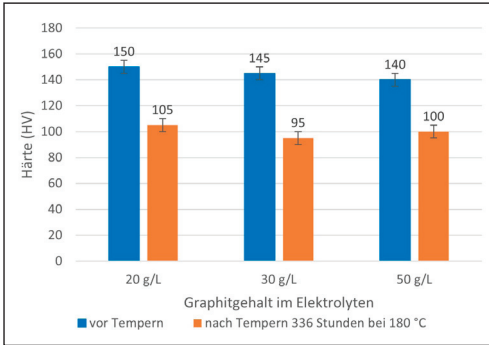


Abb. 9: Härte in Abhängigkeit vom Graphitgehalt im Elektrolyten: Rührgeschwindigkeit: 300 rpm, Temperatur: 25 °C, Prüfparameter: Kraft: 10 mN, Schichtdicke: 35 µm, Eindringtiefe: 5 bis 7 µm

### 4.2.3 Elektrische Eigenschaften (Messergebnisse Kontaktübergangswiderstand)

Nachdem bestätigt wurde, dass aus dem AgSb+Graphit Elektrolyten Schichten mit kombinierten verbesserten Gleiteigenschaften und erhöhter Härte erzeugt werden können, war es wichtig, den Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften der abgeschiedenen Hartsilber-Graphit Schichten zu untersuchen. Die Mitabscheidung von Elementen mit geringerer elektrischer Leitfähigkeit als Silber verschlechtert die gesamte elektrische Leitfähigkeit des abgeschiedenen Mischkristalls oder Verbundwerkstoffs. Es ist jedoch wichtig, einen guten Kompromiss zwischen den verbesserten physikalischen Eigenschaften und den verschlechterten elektrischen Eigenschaften zu finden, damit die Schicht eine möglichst lange Lebensdauer hat. Die Abscheidungen mit unterschiedlichen Graphitgehalten zeigen vor der Wärmeauslagerung fast keine Unterschiede in den Kontakt-

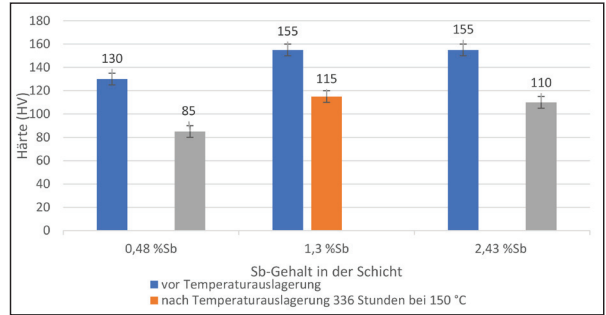


Abb. 10: Härte in Abhängigkeit vom Sb-Gehalt: Graphitgehalt: 30 g/L, Stromdichte: 3 A/dm<sup>2</sup>, Rührgeschwindigkeit: 300 rpm, Temperatur: 25 °C, Prüfparameter: Kraft: 10 mN, Schichtdicke: 35 µm, Eindringtiefe: 5 bis 7 µm

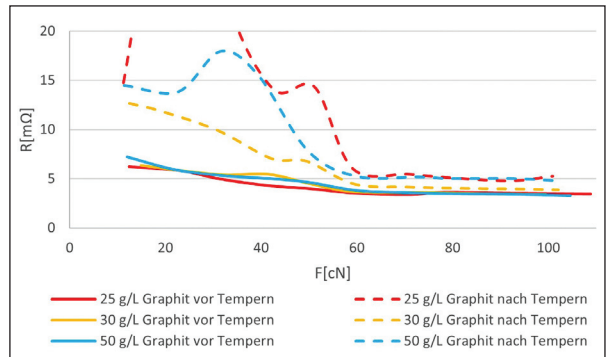


Abb. 11: Kontaktübergangswiderstände in Abhängigkeit vom Graphitgehalt im Elektrolyten: Stromdichte: 3 A/dm<sup>2</sup>, Rührgeschwindigkeit: 300 rpm, Temperatur: 25 °C, Prüfparameter: 0,1 bis 1 A, Au-Niet

übergangswiderständen. Nach der Wärmeauslagerung weichen die Kontaktübergangswiderstände stark vom Ausgangszustand ab. Es ist ein starker Anstieg der Werte zu erkennen (Abb. 11).

Bei der Untersuchung der Kontaktübergangswiderstände der Schichten aus cyan-

Elektrolyt	Härte ohne Wärmeauslagerung	Härte nach Wärmeauslagerung
AgSb+Graphit (cyanidhaltig)	140-150 HV	95-125 HV
AgSb+Graphit (cyanidfrei)	170-180 HV	120-130 HV
AgBi+Graphit (cyanidhaltig)	130-150 HV	125-130 HV

Tab. 4: Härte nach Berkovich verschiedener Hartsilberschichten mit Graphit

nidfreiem AgSb+Graphit und cyanidhaltigem AgBi+Graphit, zeigten die Schichten aus AgBi+Graphit die niedrigsten Werte, welche sich nach der Wärmeauslagerung noch verbesserten. Im Gegensatz zu diesen Proben weisen die Proben aus dem cyanidhaltigen AgSb+Graphit-Elektrolyten bereits vor der Wärmeauslagerung schon höhere Kontaktübergangswiderstände auf, die nach der Temperaturbelastung im niedrigen Kraftbereich (< 60 cN) noch wesentlich höher (> 10 mΩ) ausfallen (Abb. 12). Die Oberfläche der cyanidfreien AgSb+Graphit-Schicht hat vor der Wärmeauslagerung den höchsten Kontaktübergangswiderstand, welcher aber nach der Wärmeauslagerung wie bei AgBi+Graphit-Schichten absinkt. Alle Kontaktübergangswiderstände liegen jedoch in dem für die EV-Anwendung gewünschten Bereich (max. 10 mΩ ab einer Kontaktkraft von 1 N). Alle Proben besitzen Werte kleiner 5 mΩ ab 60 cN.

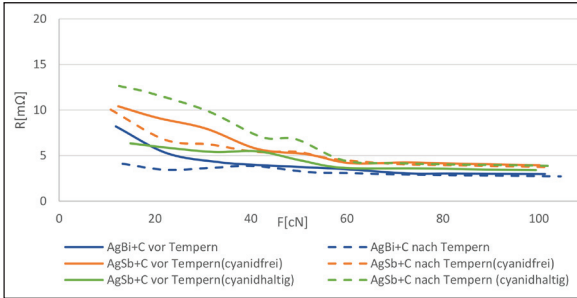


Abb. 12: Kontaktübergangswiderstände unterschiedlicher Hartsilberschichten mit Graphit: Rührgeschwindigkeit: 300 rpm, Temperatur: 25 °C, Prüfparameter: 0,1 bis 1 A, Au-Niet

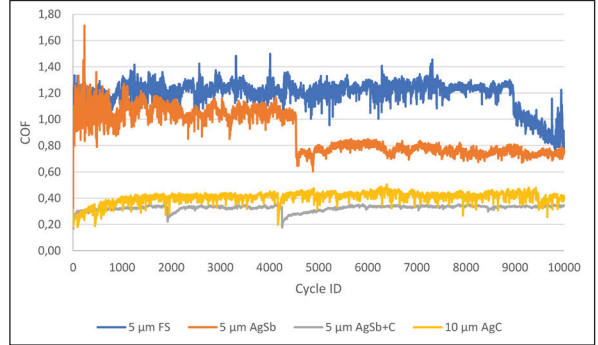


Abb. 13: Reibungskoeffizienten unterschiedlicher Silberschichten. Abscheidetemperatur: 25 °C, Prüfparameter: 2 N, Ag-Niet

### 4.3 Vergleich mit anderen Silberschichten

Schließlich wurden Schichten aus verschiedenen Silberelektrolyten abgeschieden und hinsichtlich der Gleiteigenschaften, Härte und des Kontaktübergangswiderstandes verglichen. Die Untersuchungen zeigen, welche Schicht die besten Eigenschaften für die Steckverbinder aufweist. Dazu wurden Feinsilber (FS)-, Hartsilber-, Silbergraphit (AgC)- und Hartsilber-Graphit-Schichten abgeschieden. Die tribologischen Eigenschaften wurden mit den gleichen Parametern, wie oben erwähnt (siehe 4.2.1), untersucht. Nur bei AgC und AgSb+Graphit wurden die gewünschten Gleiteigenschaften erreicht (Abb. 13). Anschließend wurden Härteuntersuchungen durchgeführt, die gezeigt haben, dass Hartsilber-Graphit zwar eine geringere Härte als Hartsilber hat, aber eine höhere Härte als die anderen untersuchten Silberschichten aufweist (Tab. 5).

	Feinsilber	Hartsilber	Silbergraphit	Hartsilber mit Graphit (Sb-Gehalt > 1 Gew.%)
Härtebereich vor Wärmeauslagerung	ca. 80 HV	170-200 HV	75-85 HV	150-160 HV
Härtebereich nach Wärmeauslagerung		120-150 HV	-	80-125 HV
Reibungskoeffizient (COF)	1-1,4	0,8-1,6	0,2-0,4	0,2-0,4
Graphitgehalt pro Liter Elektrolyt	0 g/L	0 g/L	100 g/L	Ab 25 g/L

Tab. 5: Allgemeiner Vergleich von Schichten aus Feinsilber, Silbergraphit, Hartsilber, Hartsilber mit Graphit

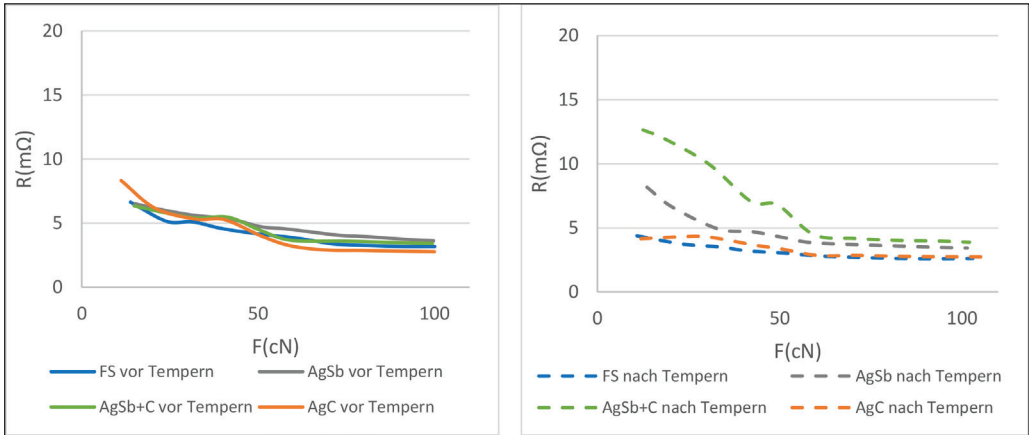


Abb. 14: Vergleich von Schichten aus Feinsilber, Silbergraphit, Hartsilber, Hartsilber mit Graphit vor und nach der Wärmeauslagerung: Abscheidetemperatur: 25 °C, Prüfparameter: 0,1 bis 1 A, Au-Niet

Daraufhin wurden die Kontaktübergangswiderstände betrachtet. Feinsilber weist von allen die niedrigsten Werte auf. Durch Zulegieren oder Mitabscheiden anderer Stoffe wird die elektrische Leitfähigkeit herabgesetzt, sodass eine Erhöhung des Kontaktübergangswiderstandes bei

Schichten, die nicht vollständig aus Feinsilber bestehen, zu erwarten ist. Vor der Wärmeauslagerung haben die Schichten generell vergleichbare Kontaktübergangswiderstandswerte, aber nach der Temperaturbelastung verbessern sich die Ergebnisse bei Feinsilber- und AgC-Schich-

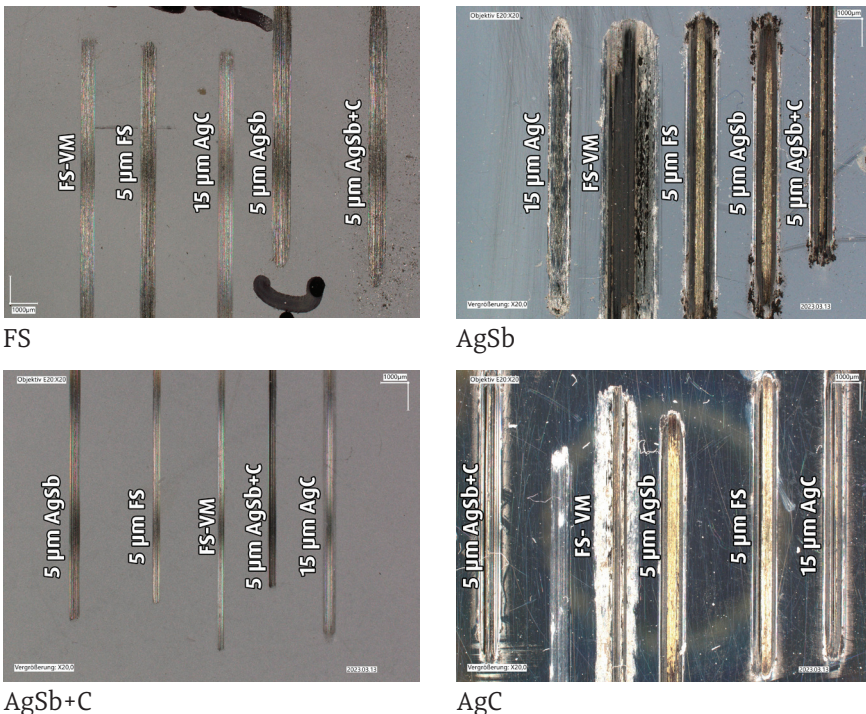


Abb. 15: Reibtiefe unterschiedlicher Reibsysteme. Unterschiedliche Nieten gegen Proben mit FS, AgSb, AgSb+C und AgC beschichtet



ten, während bei AgSb- und AgSb+Graphit-Schichten eine Verschlechterung eintritt (Abb. 14).

#### 4.4 Verschleißbetrachtung

Für einen optimalen Vergleich wurden verschiedene Typen von Silberschichten mit unterschiedlich beschichteten Nieten als Gegenkörper tribologisch geprüft. Die Reibspuren wurden lichtmikroskopisch untersucht (Abb. 15).

Für die Versuche wurden Proben mit Feinsilber (FS), AgSb, und AgSb+Graphit (AgSb+C) in Schichtdicken von 5 µm beschichtet. Diese wurden auch mit einer Probe mit einer zuvor abgeschiedenen AgC-Schicht von 10 µm verglichen. Die untersuchten Schichten wurden jeweils tribologisch einerseits gegen ein Silberniet-Vollmaterial (FS-VM) und andererseits gegen Kupfernieten untersucht, die mit 5 µm-Feinsilber, 15 µm-AgC, 5 µm-AgSb und 5 µm-AgSb+C beschichtet waren.

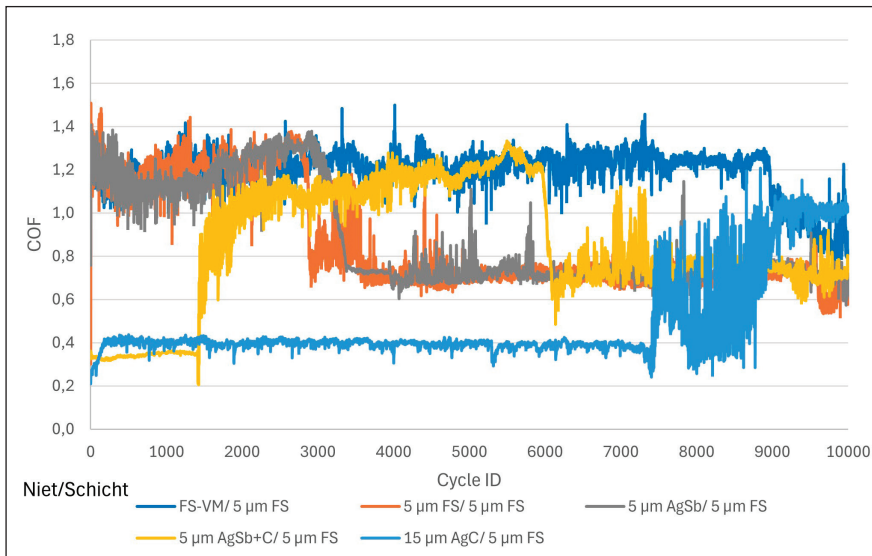


Abb. 16: Reibungskoeffizienten einer Probe mit einer Feinsilberschicht gegen unterschiedliche Reibpartner. Prüfparameter: 2 N, Ag-Niet

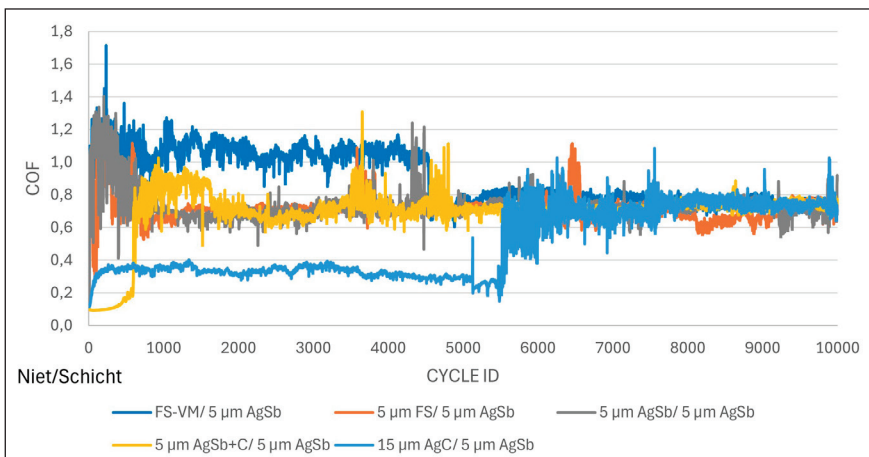


Abb. 17: Reibungskoeffizienten einer Probe mit einer AgSb-Schicht gegen unterschiedliche Reibpartner. Prüfparameter: 2 N, Ag-Niet



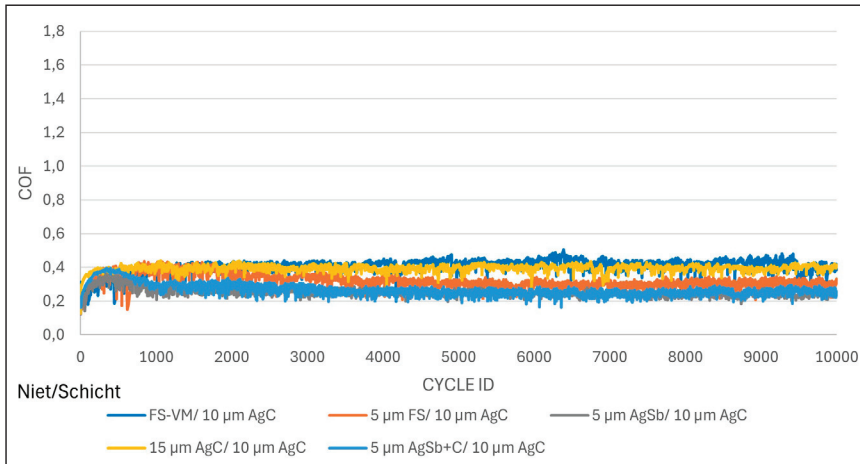


Abb. 18: Reibungskoeffizienten einer Probe mit einer AgC-Schicht gegen unterschiedliche Reibpartner. Prüfparameter: 2 N, Ag-Niet

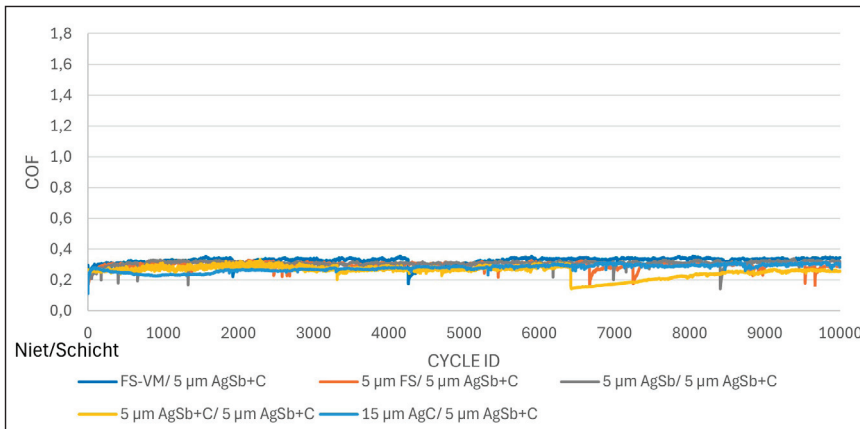


Abb. 19: Reibungskoeffizienten einer Probe mit einer AgSb+Graphit-Schicht gegen unterschiedliche Reibpartner. Prüfparameter: 2 N, Ag-Niet

Alle Versuche wurden über 10.000 Zyklen durchgeführt. Steigende bzw. sinkende Reibungskoeffizienten sind ein Indikator dafür, dass entweder die Nietschicht oder die Hauptschicht sowie die Zwischenschicht der Probe durchgerieben wurden (Abb. 16 und 17).

Eine Feinsilberschicht (Reinsilber) wurde getestet. Die Ergebnisse zeigen, dass diese Schicht Reibungskoeffizienten von 0,2 bis 0,4 nur dann ergibt, wenn die Gegenkörper (Cu-Niete) mit Silbergraphit oder Hartsilbergraphit beschichtet sind (gelbe und hellblaue Kurve in Abb. 16). Die Schicht

aus Silbergraphit hielt länger bis zum Durchrieb, weil diese 15 µm dick war. Nach Durchrieb der Nietschicht kommt es zu einem Kontakt zwischen dem Kupfer und der Silberoberfläche und die Reibungskoeffizienten steigen auf ca. 1. Zudem reibt der Niet nach dem Durchrieb der Proben-schicht weiter auf der Nickelsperrschicht mit Reibkoeffizienten von ca. 0,8 (Abb. 16).

Eine solche Untersuchung an einer Hartsilberschicht aus AgSb-Legierung ohne Graphit hat ergeben, dass die Schichten auf den Nieten stärker durch harte Schichten belastet werden,

so dass diese schneller durchgerieben werden. Nach dem Durchreiben der Probenschichten ergeben sich Reibungskoeffizienten von ca. 0,8 (Abb. 17).

Die Betrachtung einer Silbergraphitschicht zeigt konstante Reibungskoeffizienten zwischen 0,2 und 0,4. Das bedeutet, dass weder die Niet-schicht noch die Probenschicht durchgerieben wurden (Abb. 18).

Die AgC- und AgSb+C-Schichten weisen gegen alle Variationen der Gegenkörper vergleichbare Reibungskoeffizienten auf. Unabhängig vom verwendeten Gegenkörper liegen die Reibungskoeffizienten zwischen 0,2 und 0,4 (Abb. 18 und 19). Bei der AgC-Schicht gibt es mehr Einbrüche im Reibungskoeffizientenverlauf als bei der AgSb+C-Schicht. Grund dafür ist der höhere Graphitgehalt in der AgC-Schicht (ca. 2 Gew.% Graphit in der Schicht gegenüber ca. 1 Gew.% Graphit bei AgSb+C) (Abb.18). Nachdem die Proben mit den unterschiedlichen Nieten gerieben wurden, wurde der Verschleiß der jeweiligen Schicht an jeder Reibstelle betrachtet (Abb. 20).

3D-Profile der geprüften Schichten wurden durch das Laserscanningmikroskop erstellt und die Reibtiefen gemessen. Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass Feinsilber- und AgSb-Schichten sowie auch de-

ren Zwischenschichten vollständig durchgerieben wurden. Bei der AgC-Probe wurde kein Durchrieb festgestellt, da die geprüfte Schicht 10 µm dick war. Die AgSb+C-Schicht zeigte die geringste Reibtiefe. Diese weist durch ihre Härte und ihre gute Gleiteigenschaften eine sehr gute Verschleißbeständigkeit (Abb. 20). Abbildung 21 zeigt Beispiele von 3D-Profilen, die durch ein Laserscanningmikroskop aufgenommen wurden.

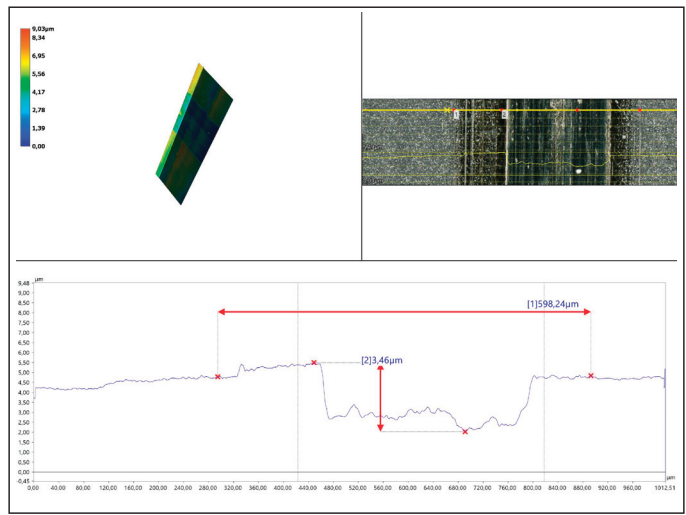


Abb. 20: Reibspurtiefe unterschiedlicher tribologischer Systeme. Prüfparameter: 2 N, Ag-Niet (A)

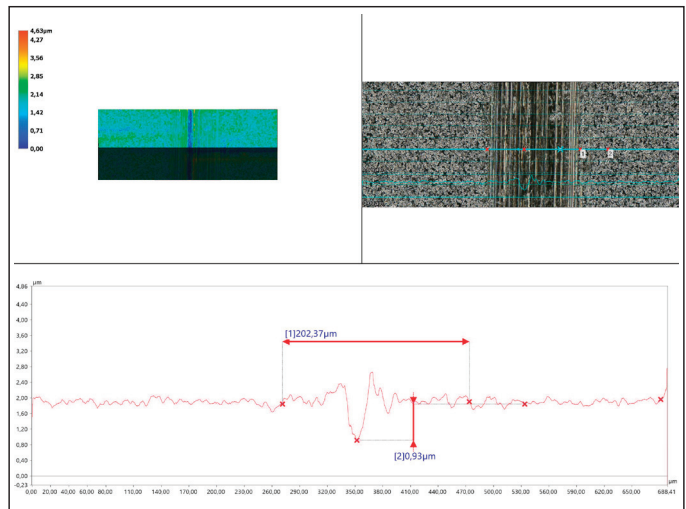


Abb. 21: Reibtiefe von 3,46 µm (A) und 0,93 µm (B) nach 10.000 Zyklen (B)

## 5 Fazit

Es wurden galvanische Dispersionsschichten aus einem cyanidischen Silber-Antimon-, einem cyanidischen Silber-Bismut- und einem cyanidfreien Silber-Antimon-Elektrolyten mit Graphit abgeschieden und deren Eigenschaften untersucht.

Es wurde bestätigt, dass die Abscheidung einer Schicht mit gleichzeitig erhöhter Härte und guten Gleiteigenschaften erreicht werden kann. Diese Schichten kombinieren die hohe Härte von Hartsilber mit den sehr guten Gleiteigenschaften und der Abriebbeständigkeit von Silbergraphit.

In dieser Studie standen die Silber-Antimon-Graphit-Schichten aus dem cyanidischen Elektrolyten im Vordergrund. Diese Schichten haben eine verbesserte Verschleißbeständigkeit im Vergleich zu Feinsilber, Hartsilber und Silbergraphit gezeigt. Gleichzeitig wurde eine Erhöhung der Kontaktwiderstände festgestellt. Diese ist für die Zielanwendung vernachlässigbar, da sie nur bei geringen Kontaktkräften auftritt (Kontaktübergangswiderstände: vor Tempern  $\rightarrow < 10 \text{ m}\Omega$ , nach Tempern  $\rightarrow > 10 \text{ m}\Omega$  nur bis 60 cN). Ab 60 cN sind die Kontaktübergangswiderstände kleiner als 5 m $\Omega$ . Für die Anwendung ist es nötig, Schichten mit Kontaktübergangswiderständen  $\leq 10 \text{ m}\Omega$  für Kontaktkräfte  $\geq 1 \text{ N}$  zu erzielen.

Die Studie hat noch gezeigt, dass der cyanidfreie Silber-Antimon-Graphit-Elektrolyt und

der cyanidische Silber-Bismut-Graphit-Elektrolyt zusätzliche Möglichkeiten für EV-Charging-Steckverbinder bieten. Schichten aus dem cyanidfreien Silber-Antimon-Graphit-Elektrolyten haben die höchste Härte aller untersuchten Hartsilbergraphit-Schichten, während Schichten aus dem cyanidischen Silber-Bismut-Graphit-Elektrolyten die besten Kontaktübergangswiderstände haben.

In weiterführenden Arbeiten kann der Einfluss weiterer Arbeitsparameter auf den Graphiteinbau, die Härte, den Verschleiß und die elektrischen Eigenschaften untersucht werden. Darüber hinaus können erweiterte tribologische Untersuchungen zur Lebensdauer der Schichten – z. B. bei höheren Kontaktkräften und einer größeren Anzahl von Reibzyklen – durchgeführt werden.

## Hinweis

Diese Versuche wurden bei der Firma Umicore Galvanotechnik GmbH (Abteilung Forschung und Entwicklung) im Rahmen einer Masterarbeit unter der Betreuung von Prof. Dr. rer. nat. habil. Dr. h. c. Andreas Bund von der Technischen Universität Ilmenau (Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik / Fachgebiet Elektrochemie und Galvanotechnik) durchgeführt.

### ▼ Verfasser

#### Ornella Tchimakap

Umicore Galvanotechnik GmbH  
Klarenbergstraße 53-79  
73525 Schwäbisch Gmünd  
+49 (0) 7171 607 - 209  
OrnellaAudrey.TchimakapNana@...  
...eu.umicore.com  
mds.umicore.com



### ▼ Dr. Svetla Nineva

Umicore Galvanotechnik GmbH  
Klarenbergstraße 53-79  
73525 Schwäbisch Gmünd  
+49 (0) 7171 607 - 347  
Svetla.Nineva@eu.umicore.com  
mds.umicore.com





## LITERATUR

- [1] Deutsche Gesellschaft für Galvano- und Oberflächentechnik e.V., Galvanisch abgeschiedene Silber und Silberlegierungsschichten einschließlich Composite (2015).
- [2] E. Vinaricky, K.-H. Schröder and J. Weiser, Elektrische Kontakte, Werkstoffe und Anwendungen. Grundlagen, Technologien, Prüfverfahren, 3. Auflage, 262-265, Springer Vieweg Berlin, Heidelberg (2016).
- [3] U.J. Möller and J. Nassa, Schmierstoffe im Betrieb, 2. Auflage, 26, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Barcelona, Hongkong, London, Mailand, Paris, Tokio (2002).
- [4] G. Khanra, S. Girikummar, D. Gangadhar, D. Mishra, T. Saravanan, S. Dineshraj and S. Sharma, Mater. Sci. Forum, 710, 326(2012).
- [5] R. Arnet, A.-K. Egetenmeyer, H. Kappl and H. Willing, Galvanotechnik, 1, 21(2021).
- [6] A.F. Karam, A. Franchini, D. Comte, A. Torrealba, S. Noël, A. Brézard-Oudot, C. Copper and J. Toran, 31st Int. Conf. Electr. Contacts-ICEC, 150 (2022).
- [7] J. Korpiun and H.-J. Steeg, DE1240715B, 1967.
- [8] I. Waldemar and R. Haemmerling, DE1496741A1, 1966.
- [9] L. Stappers, C. Ntumba Ngoy , W. Zhang , M. Toben and J. Fransaer, J. Electrochem. Soc., 160, D137 (2013).
- [10] K. Helle and F. Walsh, Trans. IMF, 75:2, 53 (1997).
- [11] V. Behrens, T. Honig, A. Kraus, E. Mahle, R. Michal and K. Saeger, IEEE,393 (1995).
- [12] G. Behringer, H.Laub and S. Zijlstra DE2543082A1, 1979.
- [13] H. Schreiner, Pulvermetallurgie elektrischer Kontakte. Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen, Bd. 20, 2, Springer, Berlin, Heidelberg (1964).
- [14] U. Michelsen-Mohammadein, DE4010346A1, 1991.
- [15] P. Hahn-Weinheimer and A. Hirner and K. Weber-Diefenbach, Grundlagen und praktische Anwendung der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), 3-5, Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden (1984).
- [16] U. Ritgen, Analytische Chemie I, 273-279, Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg (2019).
- [17] L. Spieß, G. Teichert and M. Wilke, Die Materialcharakterisierungsverfahren Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) und Glimmentladungsspektroskopie (GDOES) im Alltag eines Werkstoffprüflabors, German Society of NDT - 2010 (DGZfP 2010), NDT.net Issue: 2011-01.
- [18] J. Bauch and R. Rosenkranz, Physikalische Werkstoffdiagnostik, 2-3 & 84-85, Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg (2017).
- [19] S. W. Paddock, Mol. Biotechnol. , 16, 127(2000).
- [20] K. Wetzig, Analytiker Taschenbuch 21, (Hrsg.: H. Günzler et al.), 67, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg (2000).
- [21] E. Macherauch Praktikum in Werkstoffkunde, 9. Auflage, 49-51, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden (1990).