

.....

## 9 STROOMLOZE METAALAFSCHEIDING

### 9.1 Soorten stroomloze metaalafscheiding

- 9.1.1 Dompelneerslag
- 9.1.2 Contactproces
- 9.1.3 Autokatalytische metaalafscheiding
  - 9.1.3.1 Procesgang bij autokatalytische metaalafscheiding
  - 9.1.3.2 Bepalende factoren bij autokatalytische metaalafscheiding

### 9.2 Stroomloze zinkafscheiding

- 9.2.1 Zinkaatbeitsen op aluminium
- 9.2.2 Stroomloos verzinken van ijzer
- 9.2.3 Contactverzinken van magnesium
- 9.2.4 Verzinken van beryllium

### 9.3 Stroomloos verkoperen

- 9.3.1 Stroomloos uitwisselingsverkoperen (dompelverkoperen)
  - 9.3.1.1 Uitwisselingsverkoperen op staal
  - 9.3.1.2 Uitwisselingsverkoperen van zink
  - 9.3.1.3 Uitwisselingsverkoperen van aluminium in een alkalisch bad
    - 9.3.1.4 Zuur uitwisselingsverkoperen van aluminium
- 9.3.2 Stroomloos contactverkoperen
- 9.3.3 Autokatalytisch verkoperen
- 9.3.4 Stroomloos vermessen van aluminium
- 9.3.5 Stroomloos verbronzen van staal
- 9.3.6 Autokatalytisch verkoperen van niet-geleiders
  - 9.3.6.1 Galvaniseren van kunststoffen
  - 9.3.6.2 Stroomloos verkoperen bij de printplaatfabricage
  - 9.3.6.3 Afschermen van elektromagnetische straling

### 9.4 Stroomloos vernikkelen

- 9.4.1 Stroomloze nikkelprocessen
- 9.4.2 Hypofosfietprocessen
  - 9.4.2.1 Zure hypofosfietprocessen
  - 9.4.2.2 Alkalische hypofosfietprocessen
- 9.4.3 Processen met boriumhoudende reductiemiddelen
  - 9.4.3.1 Boriumhydrideprocessen
  - 9.4.3.2 Aminoboraanprocessen
- 9.4.4 Andere stroomloze nikkelbaden
- 9.4.5 Praktische uitvoering van stroomloze nikkelafscheiding
  - 9.4.5.1 Voorbehandelen van metalen voor stroomloos vernikkelen
  - 9.4.5.2 Voorbehandelen van staal
  - 9.4.5.3 Voorbehandelen van roestvast staal
  - 9.4.5.4 Voorbehandelen van koper en koperlegeringen
  - 9.4.5.5 Voorbehandelen van aluminium
- 9.4.6 Voorbehandelen van niet-metalen
  - 9.4.6.1 Kunststoffen
  - 9.4.6.2 Glas, kwarts, keramiek
- 9.4.7 Installaties voor stroomloos vernikkelen
- 9.4.8 Afscheidingsnelheid en laagdikte



- 9.4.9 Eigenschappen van stroomloos verkregen nikkellagen
- 9.4.9.1 Mechanische eigenschappen
- 9.4.9.2 Elasticiteitsmodulus
- 9.4.9.3 Treksterkte
- 9.4.9.4 Vervormbaarheid
- 9.4.9.5 Hardheid
- 9.4.9.6 Wrijvingscoëfficiënt en slijtvastheid
- 9.4.9.7 Fysische eigenschappen
- 9.4.9.8 Dichtheid
- 9.4.9.9 Smeltpunt
- 9.4.9.10 Thermische uitzettingscoëfficiënt
- 9.4.9.11 Warmtegeleiding
- 9.4.9.12 Elektrische eigenschappen
- 9.4.9.13 Magnetische eigenschappen
- 9.4.9.14 Chemische eigenschappen
- 9.4.9.15 Langs stroomloze weg verkregen nikkellegeringslagen
- 9.4.9.16 Stroomloos verkregen nikkelcomposieten
- 9.4.9.17 Toepassingen van stroomloos vernikkelen
- 9.4.9.18 Uitwisselingsvernikkelen

**9.5 Stroomloos kobalt neerslaan**

**9.6 Stroomloos verwijzen**

**9.7 Stroomloos vertinnen**

- 9.7.1 Stroomloos uitwisselingsvertinnen
- 9.7.2 Stannaatproces voor aluminium
- 9.7.3 Weisskochen van koper en messing
- 9.7.4 Stroomloos dompelvertinnen van staal en zink
- 9.7.5 Stroomloos contactvertinnen
- 9.7.6 Autokatalytisch vertinnen op koper

**9.8 Stroomloos verloten**

**9.9 Stroomloos verzilveren**

- 9.9.1 Stroomloos uitwisselingsverzilveren
- 9.9.2 Stroomloos pastaverzilveren
- 9.9.3 Reductieverzilveren
- 9.9.4 Verzilveren van spiegels

**9.10 Stroomloos vergulden**

- 9.10.1 Stroomloos uitwisselingsvergulden
- 9.10.2 Stroomloos contactvergulden
- 9.10.3 Stroomloos reductievergulden

**9.11 Stroomloos palladineren**



9 **STROOMLOZE METAALAFSCHEIDING**

Naast de galvanotechniek, waarbij een stroombron wordt gebruikt, zijn er diverse andere manieren om metaal op een ondergrond aan te brengen. Slechts die processen, waarbij zonder stroombron uit een (meestal waterige) vloeistof metaalafscheiding plaatsvindt reket men tot de stroomloze metaalafscheiding. Niet daartoe behoren derhalve het aanbrengen van thermische deklagen (dompelen in gesmolten metaal), thermisch spuiten, opdampen, tribo-applicatie (opwrijven), plateren (opwalsen of explosief plateren) en thermisch ontleden.

TABEL 9.1 Metalen, waarbij stroomloze metaalafscheiding mogelijk is. <sup>1)</sup>

<u>Alle processen</u>	<u>Autokatalytisch</u>	<u>Niet-katalytisch</u>	<u>Contact</u>
Be <sup>2)</sup>	-	-	-
Ti	Ti	-	Ti
V	V	-	-
Cr	Cr	Cr	Cr
Mn	-	-	Mn
Fe	Fe	Fe	Fe
Co	Co	-	Co
Ni	Ni	Ni	Ni
Cu	Cu	Cu	-
Zn	Zn	Zn	Zn
Ga	-	-	Ga
As	-	As	-
Se	Se	-	-
Zr <sup>2)</sup>	-	-	-
Nb	Nb	Nb	-
Mo	Mo	-	Mo
Ru	Ru	Ru	-
Rh	Rh	Rh	-
Pd	Pd	Pd	-
Ag	Ag	Ag	Ag
Cd	Cd	-	Cd
In	In	In	-
Sn	Sn	Sn	Sn
Sb	Sb	-	Sb
W	W	-	-
Re	Re	-	-
Os	Os	-	-
Ir	Ir	-	-
Pt	Pt	Pt	-
Au	Au	Au	Au
Hg	-	-	Hg
Pb	Pb	Pb	Pb
Bi	-	-	Bi

<sup>1)</sup> De elementen zijn vermeld in volgorde van het periodiek systeem

<sup>2)</sup> Geen nadere aanduiding in de literatuur.



## 9.1 SOORTEN STROOMLOZE METAALAFSCHEIDING

De naamgeving van chemische, niet-elektrolytische metaalafscheidingsprocessen, geeft nogal eens aanleiding tot misverstanden, die bijvoorbeeld op internationale congressen tot verwarring en discussies kunnen leiden.

Wij geven daarom de Nederlandse vertaling van de in ISO 2080 (1991) omschreven definities. Daarna volgt, indien nog nodig, een nadere toelichting.

Chemische metaalafscheiding: afscheiden van een metaallaag door een chemisch, niet elektrolytisch proces. Voorbeelden zijn het dompelproces, het contactproces, het autokatalytisch proces en het niet-autokatalytisch proces.

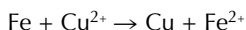
Men onderscheidt de volgende vormen van stroomloze metaalafscheiding:

- vorming van een dompelneerslag in een uitwisselingsproces
- contactproces voor metaalafscheiding
- autokatalytische metaalafscheiding
- niet-katalytische metaalafscheiding
- reductiemetaalafscheiding op niet-metalen.

Voor tal van metalen is stroomloze afscheiding mogelijk gebleken, zie tabel 9.1. Wij vermelden in de tekst slechts die processen welke praktische toepassing hebben gekregen.

### 9.1.1 DOMPELNEERSLAG

*Dompelneerslag*: een metallische deklaag gevormd door een verdringingsproces, waarbij één metaal een ander metaal uit een oplossing verdringt, bijvoorbeeld:



In het algemeen is dit een uitwisselingsproces, waarbij een edeler metaal door een onedeler metaal uit zijn verbindingen wordt verdreven, bijvoorbeeld het verkoperen van ijzer of het verzilveren van koper door een eenvoudige onderdompeling.

Hierbij ontstaat een (soms minder goed hechtend) dompelneerslag.

Toch vindt dit proces enige toepassing, bijvoorbeeld bij draadtrekken. Ook de vorming van een zinkneerslag op aluminium door een zinkaatsbeits als voorbehandeling voor een verder galvanisch neerslag, zoals vernikkelen behoort tot deze categorie.

Een uitwisselingsproces van nikkel op staal vindt als 'nikkeldip' plaats als voorbehandeling voor het emaileren.

.....

## 9.1.2 CONTACTPROCES

*Contactproces:* Afscheiden van een metaalneerslag door de galvanische werking op een metaalsubstraat, waarbij dit in contact met een ander metaal in een oplossing wordt gedompeld die een verbinding van het af te scheiden metaal bevat.

Als 'ander metaal' wordt als regel een zeer onedel metaal gekozen: magnesium, aluminium of zink. Het contactmetaal gaat daarbij in oplossing. Het contactmetaal geeft zijn onedeler potentiaal door aan het substraat waarmee het in elektrisch contact is.

Op het contactmetaal wordt het af te scheiden metaal ook neergeslagen en wel twee- à driemaal zoveel als op het substraat. Voorbeeld: contactvertinnen van koper.

Het contactproces voor metaalaf scheiding is voor veel metalen mogelijk, maar in de praktijk wordt het slechts uitgevoerd met de volgende metalen:

- koper
- goud
- tin
- zink.

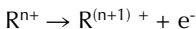
Doordat zoveel neerslag wordt gevormd op het contactmetaal gaat daarvan ook relatief veel in oplossing. Dit kan in een aantal gevallen storend werken, waardoor ruwe neerslagen ontstaan. Verwijderen van de opgeloste contactmetalen is meestal moeilijk, zodat het dan noodzakelijk is het bad te vernieuwen.

## 9.1.3 AUTOKATALYTISCHE METAALAFSCHEIDING

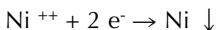
*Autokatalytische metaalaf scheiding:* Afscheiding van een metaallaag door gecontroleerde chemische reductie, die door het afgescheiden metaal of de afgescheiden legering gekatalyseerd wordt.

Opmerking: de autokatalytische metaalaf scheiding wordt vaak aangeduid als stroomloze metaalaf scheiding, doch deze term wordt door de norm-commissie afgeraden.

Bij dit proces wordt een hechtend metaalneerslag verkregen door een chemisch reductieproces in de vloeibare fase op een katalytisch substraat (ondergrond) of op een substraat dat geactiveerd of gesensibiliseerd (gevoelig gemaakt) is. Het reductiemiddel staat elektronen af en wordt daarbij zelf geoxideerd:



Bij nikkel wordt het nikkelion in de badvloeistof door elektronenopname tot metaal gereduceerd:



Nikkel is katalytisch actief voor de stroomloze nikkelafscheiding. Als eenmaal nikkel is neergeslagen vindt het proces voortgang.

Sommige andere metalen zijn ook katalytisch actief, zoals ijzer en de platina-metalen. Hierop vindt ook spontane stroomloze nikkelafscheiding plaats.

De meeste metalen zijn niet katalytisch actief, bijvoorbeeld koper. Om hierop stroomloos te kunnen vernikkelen moet het metaal eerst door een palladium-dip katalytisch worden gemaakt of er moet langs galvanische weg een dunne nikkelstrieke op worden aangebracht.

Stroomloos vernikkelen op metalen die onedeler zijn dan nikkel is altijd mogelijk. Bij onderdompeling in de nikkelhoudende vloeistof ontstaat een uitwisselingsneerslag van nikkel, dat het oppervlak katalytisch actief maakt. Niet altijd heeft dit uitwisselingsneerslag een goede hechting. Soms wordt voor katalytisch actief maken de term 'activeren' gebruikt. Deze term is minder juist en dient te worden vermeden.

De naamgeving van deze processen in buitenlandse talen worden weergegeven in tabel 9.2.

TABEL 9.2 Stroomloze metaalafscheidingsprocessen in diverse talen

<u>Nederlands</u>	<u>Engels</u>	<u>Duits</u>	<u>Frans</u>
stroomloze metaalafscheiding (algemene term, die alle processen omvat)	electroless plating (niet aanbevolen: chemical plating)	(aussen)stromlose Metallabscheidung	déposition des métaux sans courant
autokatalytische metaalafscheiding	autocatalytic plating (niet aanbevolen: electroless plating)	autokatalytisches Metallabscheiden (niet aanbevolen: stromlose Metallabscheidung)	dépôt autocatalique (niet aanbevolen: dépôt sans courant)
niet-katalytische metaalafscheiding (op een metalen substraat) ook: dompelneerslag	non-catalytic displacement plating ook: immersion plating (niet aanbevolen: cementation process, displacement process)	nicht-katalytisches auswechlungs Metallabscheiden ook: Tauchüberzug	dépôt d'échange non-catalytique dépôt au trempé
reductie metaalafscheiding	non-catalytic reduction plating	nicht katalytisches Reduktionsmetallabscheiden	dépôt de réduction non-catalytique
contactproces voor metaalafscheiding	contact plating	Kontaktverfahren für Metallabscheidung	déposition par contact

.....

### 9.1.3.1 PROCESGANG BIJ AUTOKATALYTISCHE METAALAFSCHEIDING

Autokatalytische metaalafscheiding omvat de volgende processtappen:

#### *Voorbehandelen*

De voorbehandeling van het metalen substraat bij autokatalytische metaalafscheiding geschiedt op overeenkomstige manier als voor het verkrijgen van hechtende metaalneerslagen in de galvanotechniek:

- voorreinigen
- verwijderen van oxiden of andere lagen (indien nodig)
- eindontvetten (elektrolytisch, ultrasoon of door puimen)
- activeren.

*Katalytisch maken* (ook, verwarrend, activeren genoemd) voor een niet-katalytisch substraat.

*Stroomloze metaalafscheiding* uit een waterig of een niet-waterig bad dat bevat of kan bevatten:

- een chemische verbinding van het metaal dat moet worden neergeslagen
- een reductiemiddel, waarvan soms een deel in het neerslag wordt opgenomen
- een complexeermiddel voor het metaal
- bufferstoffen voor de instandhouding van de pH
- een stabilisator om spontane metaalafscheiding te voorkomen
- andere toevoegingen, zoals glansmiddelen, gelateermiddelen en versnellers.

*Nabehandelingen*, waartoe kunnen behoren:

- spoelen en drogen
- passiveren of conserveren
- verwarmen voor het verbeteren van de mechanische eigenschappen van het neerslag.

Het resultaat van het proces van autokatalytische metaalafscheiding is afhankelijk van een aantal factoren, zoals:

- de ondergrond en zijn gladheid
- de badsamenstelling
- de werkomstandigheden, zoals:
  - temperatuur
  - pH
  - agitatie (meestal erg belangrijk).

### 9.1.3.2 BEPERKENDE FACTOREN BIJ AUTOKATALYTISCHE METAALAFSCHEIDING

Bij autokatalytische metaalafscheiding krijgt men te maken met een aantal beperkende factoren, die overigens niet voor alle metalen gelden. De voorname zijn:

- .....
- De processen zijn maar voor een beperkt aantal metalen goed uitgewerkt.
  - Bij een aantal processen gaat de badvloeistof na verloop van tijd minder goed werken door de stijgende concentratie van afbraakproducten van de reductiemiddelen en/of toevoegingen.  
Het bad moet dan worden vernieuwd, waarbij ook de metaalverbindingen verloren gaan of tegen extra kosten moeten worden teruggewonnen.
  - De processen zijn niet geschikt voor substraten, die gevoelig zijn voor de mee-afgescheiden bestanddelen van het reductiemiddel, zoals fosfor of borium.

## 9.2 STROOMLOZE ZINKAFSCHEIDING

Van de diverse processen die bestaan om stroomloos zink op een ander metaal af te scheiden is de zinkaatbeits op aluminium het bekendst. Stroomloze zinkafscheiding is ook mogelijk op staal, op messing, op magnesium en op beryllium.

### 9.2.1 ZINKAATBEITSEN OP ALUMINIUM

Door de bijzondere eigenschappen van aluminium is het moeilijk hierop langs galvanische weg een metaal neer te slaan.

De meest toegepaste voorbehandeling om deze moeilijkheden op te heffen is de zinkaatbeits.

Wanneer men zinkoxide oplost in natronloog krijgt men een oplossing van natriumzinkaat (evenals aluminium is ook zink een amfooteer metaal).

Door het te behandelen aluminium werkstuk in deze oplossing onder te dompelen wordt het oppervlak door de sterke alkaliteit van de vloeistof aangetast, waardoor de oxidefilm verdwijnt. Tegelijk wordt er aluminium uitgewisseld tegen zink, omdat zink een edeler metaal is dan aluminium. Daardoor ontstaat een dun zinklaagje op het zuivere aluminiumoppervlak.

Dit zinkneerslag kan vervolgens in een cyanidisch of in een pyrofosfaat koperbad van een koperlaag worden voorzien en op deze koperlaag kan men met de normale galvanotechnische methoden elk gewenst metaal neerslaan.

De genoemde zinkaatbeits, bestaande uit natriumhydroxide en zinkoxide, geeft een tamelijk grofkorrelig zinkneerslag. Er zijn diverse varianten van de eenvoudige zinkaatbeits ontwikkeld, die bijvoorbeeld ijzerzouten bevatten, Rochelinzout en nitraten, tabel 9.3. Hiermee verkrijgt men neerslagen die veel fijnkorreliger zijn. Er zijn momenteel ook nitraatvrije processen.

Het verkoperen na het zinkaatbeitsen moet direct plaatsvinden, omdat het zink door oxidatie spoedig een verontreinigd oppervlak krijgt, waardoor de koperlaag niet meer hecht.

Bovendien past men vaak tijdens de eerste seconden van het verkoperen een dekstroom toe, die ongeveer tweemaal zo hoog is als de normale stroomdichtheid.



TABEL 9.3 Zinkaatprocessen

1. ZnO	g/l	40-50
NaOH	g/l	400-450
temp., °C		20-25
tijd Al-Si		5-10 s
Al-Cu		1-5 min
zuiver A		10 s
2. NaOH	g/l	500
ZnO	g/l	100
FeCl <sub>3</sub>	g/l	1
Rochellezout (= Seignettezout = natriumkaliumtartraat), g/l		10
temp., °C		25
tijd		30-60 s
3. NaOH	g/l	120
ZnO	g/l	120
FeCl <sub>3</sub>	g/l	2
Rochellezout	g/l	50
NaNO <sub>3</sub>	g/l	1
temp., °C		20-25
tijd		15-30 s

Voor men een zinkaatbeits kan toepassen moet een goede voorbehandeling worden uitgevoerd, om tot de meest ideale ondergrond voor galvanische bedekkingen te kunnen komen. De werkwijze die gevolgd wordt is bijvoorbeeld:

- polijsten
  - dampontvetten
  - alkalisch ontvetten
  - spoelen
  - etsen in salpeterzuur-waterstoffluoride
  - spoelen
  - zinkaatbeits
  - spoelen
  - etsen t/m spoelen na zinkaatbeits herhalen
  - (eventueel) deze bewerkingen nóg eens herhalen
  - cyanidisch verkoperen.
- Er zijn momenteel ook salpeterzuurvrije etsmiddelen.

Om een goede hechting te krijgen moet men afhankelijk van de legering, die men verwerkt, de zinkaatbehandeling herhalen, nadat het afgescheiden zink eerst door salpeterzuur-waterstoffluoride is verwijderd. In bepaalde hardnekkige gevallen, in het bijzonder bij legeringen, die zware metalen bevatten, kan het nodig zijn deze bewerking nog eens te herhalen. Door toepassing van deze drievoudige zinkaatbehandeling krijgt men een veel zekerder hechting. Na de zinkaatbehandeling brengt men direct (om oxideren te voorkomen) een koperlaag aan uit een cyanidisch koperbad, dat verschillende samenstellingen

.....

kan hebben en waarin men de voorwerpen meestal 'onder stroom' inhangt. In veel gevallen kan het nodig zijn eerst een dekstroom te geven en daarna pas met de gewone stroomdichtheid verder te behandelen.

TABEL 9.4 Voorverkoperen voor aluminium

(eerst zinkaatbeits toepassen)

	1	2
Kopercyanide	40 g/l	12-21 g/l
Totaal cyanide (als NaCN)	50 g/l	17-26 g/l
Natriumcarbonaat	30 g/l	12-25 g/l
Rochellezout	60 g/l	31-50 g/l
Vrij cyanide (als NaCN)	max 4 g/l	3-6 g/l
pH	10,2-10,5	
‘Onder stroom’ inhangen		
Dekstroom	2,5 A/dm <sup>2</sup>	
Daarna	1,2 A/dm <sup>2</sup>	
Tijd	5-7 min	

Naast een cyanidisch koperbad kan voor dit doel ook een pyrofosfaatkoperbad worden gebruikt.

Pyrofosfaat voorverkoperbad

Cu <sup>++</sup>	30 g/l
P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>++++</sup>	210 g/l
NH <sub>3</sub>	3 g/l
pH	7,5-8,5
Temp., °C	50
Stroomdichtheid, A/dm <sup>2</sup>	2-4
Luchttagitatie	

Niet alleen koper, maar ook messing, zink en enige andere metalen kunnen direct op de uit een zinkaatbeits verkregen zinklaag worden neergeslagen.

Voorvermessingbad

Kopercyanide	26,3 g/l
Zinkcyanide	11,3 g/l
Natriumcyanide	45,0 g/l
Natriumcarbonaat	7,5 g/l
Temp., °C	25-30
Stroomdichtheid, A/dm <sup>2</sup>	1
Anoden	75 Cu 25 Zn

.....

### Voorverzinkbad

Zinkcyanide	60 g/l
Natriumcyanide	42 g/l
Natriumhydroxide	79 g/l
Temp., °C	20-30
Stroomdichtheid, A/dm <sup>2</sup>	0,5-5

Ook bij het messingbad en het zinkbad moet men 'onder stroom' inhangen. Voor het vernikkelen en verchromen verdient het aanbeveling eerst op de galvanisch afgescheiden zinklaag een koperlaag neer te slaan en daarna pas te vernikkelen en te verchromen.

Ook andere galvanische lagen, zoals zilver, kunnen op deze wijze gemakkelijk op aluminium in een goede kwaliteit worden neergeslagen.

TABEL 9.5 Salpeterzuur-fluorwaterstofzuur beitsbad voor aluminium

HF, 40 gew%	10 vol%
HNO <sub>3</sub> , (d=1,42)	10 vol%
water	80 vol%
dompelen	
kamertemperatuur	
1 tot maximaal 10 min	

1 liter fluorwaterstofzuur (waterstoffluoride) van 40 gew% komt overeen met 570 gram ammonium-bifluoride, NH<sub>4</sub>F, HF.

## **9.2.2 STROOMLOOS VERZINKEN VAN IJZER**

Om een zinkneerslag op ijzer te verkrijgen is het nodig het ijzer in de badvloei-stof in contact te brengen met metalen als zink, bijvoorbeeld door een mand van zink te gebruiken of het in contact te brengen met stukjes zink. Tabel 9.6 geeft de badsamenstelling.

TABEL 9.6 Dompelverzinken van ijzer

ZnCl <sub>2</sub>	g/l	60
NH <sub>4</sub> Cl	g/l	30
temp., °C		20

Het proces wordt weinig toegepast omdat er zoveel andere goede verzinkprocessen zijn.

## **9.2.3 CONTACTVERZINKEN VAN MAGNESIUM**

Omdat magnesium onedeler is dan zink is een uitwisselingsproces mogelijk. Magnesium is niet amfoteer en dus alkalibestendig. Het gaat hier om een zuiver uitwisselingsproces. De methode wordt toegepast als voorbehandeling van een galvanisch proces.

.....

Het bad bevat:		
ZnSO <sub>4</sub>	g/l	30
Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	g/l	120
KF	g/l	7
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	g/l	5
pH		10,2-10,4
temp., °C		80-85
tijd		3-10 min

## 9.2.4 VERZINKEN VAN BERYLLIUM

Op beryllium wordt soms een zinkaatbeits toegepast bij een pH van 3,0-7,7. Daarna wordt cyanidisch verkoperd.

## 9.3 STROOMLOOS VERKOPEREN

Stroomloos verkoperen kan op diverse manieren worden uitgevoerd. Voor sommige processen bestaat maar weinig belangstelling omdat koper ook langs galvanische weg goed kan worden aangebracht.

De stroomloze koperprocessen kunnen worden onderverdeeld in:

- dompelverkoperen door een uitwisselingsproces
- als contactproces
- als autokatalytisch proces. Dit proces vindt weinig toepassing op metalen maar het is het geschikte proces voor het stroomloos verkoperen van niet geleiders, met name in de elektronica.

### 9.3.1 STROOMLOOS UITWISSELINGSVERKOPEREN (DOMPELVERKOPEREN)

Het bekende, meestal niet-hechtende 'contactkoper' op onedele metalen is een uitwisselingsneerslag.

Door de badsamenstelling gunstig te kiezen kan voor dunne lagen wèl een goede hechting worden verkregen. Tabel 9.7 geeft daarvoor een samenstelling. Bij dikkere lagen hechten de neerslagen niet meer en ze worden poederig.

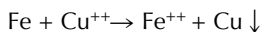
Het is echter niet per definitie zo, dat een uitwisselingsneerslag altijd een slechte hechting vertoont. Dit is alleen het geval, wanneer de neerslagvorming onder ongecontroleerde omstandigheden plaatsvindt en in het bijzonder wanneer, zoals bij veel galvanische processen, de metaal-ionenconcentratie hoog is, waardoor een te grote reactiesnelheid optreedt, en een sponsachtig of zelfs poederig metaalneerslag ontstaat met een geringere dichtheid dan normaal. Ditzelfde verschijnsel doet zich ook voor als de edelheid van de twee metalen te ver uiteenloopt.

Het proces van stroomloze metaalafscheiding is voor het verkrijgen van goede neerslagen afhankelijk van de juiste badsamenstelling en van de gekozen procesomstandigheden, zoals temperatuur en agitatie.

.....

### 9.3.1.1 UITWISSELINGSVERKOPEREN OP STAAL

Het proces dat zich bij dompel (=uitwisselings)verkoperen op staal afspeelt is



TABEL 9.7 Bad voor koperuitwisselingsproces

CuSO <sub>4</sub> ·7 H <sub>2</sub> O	g/l	7
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	g/l	4
citroenzuur	g/l	8
temp., °C		20
tijd		5 s

### 9.3.1.2 UITWISSELINGSVERKOPEREN VAN ZINK

Voor het verkrijgen van een uitwisselingsneerslag op zink wordt het bad van tabel 9.8 gebruikt.

TABEL 9.8 Uitwisselingsverkoperen van zink

CuSO <sub>4</sub> ·7 H <sub>2</sub> O	g/l	30
Wijnsteenzuur	g/l	52,5
NH <sub>4</sub> OH	g/l	50 ml/l
temp., °C		20

### 9.3.1.3 UITWISSELINGSVERKOPEREN VAN ALUMINIUM IN EEN ALKALISCH BAD

CuSO <sub>4</sub> ·7 H <sub>2</sub> O	g/l	100
Etheendiamine	g/l	100
temp., °C		20

Bij sommige aluminiumlegeringen kan dit bad moeilijkheden geven. Dan kan men beter het zure bad van 9.3.1.4 gebruiken.

### 9.3.1.4 ZUUR UITWISSELINGSVERKOPEREN VAN ALUMINIUM

CuSO <sub>4</sub> ·7 H <sub>2</sub> O	g/l	200
HF (70 gew%)		7 ml/l
temp., °C		20

### 9.3.2 STROOMLOOS CONTACTVERKOPEREN

Stroomloos contactverkoperen wordt uitgevoerd op de achterzijde van verzilverde spiegels. De zilverlaag wordt door de koperlaag beschermd. Het hulpmetaal is zink. Dit verkoperen kan ook elektrolytisch worden uitgevoerd.

.....  
Aluminium kan contactverkoperd worden met ijzer als hulpmetaal.

Contactproces voor aluminium

CuSO <sub>4</sub> 10% opl.	250 ml
gelatine 5% heet	250 ml
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (d=1,84)	30

### 9.3.3 AUTOKATALYTISCH VERKOPEREN

Het autokatalytisch verkoperen is goed mogelijk op metalen, maar het wordt hierop weinig toegepast, vooral omdat er zoveel stroomloze en galvanische koperafscheidingsprocessen beschikbaar zijn. Het proces, indien uitgevoerd op niet-geleiders, wordt uitvoerig besproken onder 9.3.6.

### 9.3.4 STROOMLOOS VERMESSINGEN VAN ALUMINIUM

Op aluminium kan een messinglaag worden verkregen in een bad van de volgende samenstelling:

ZnO	g/l	112,5
NaOH	g/l	315
CuCN	g/l	13,1
NaCN	g/l	22,5
[Pb(OH)] <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	g/l	0,14
temp., °C		46

### 9.3.5 VERBRONZEN VAN STAAL

Staal kan worden verbronsd met de volgende baden:

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
SnSO <sub>4</sub>	g/l 3,8	45	7,5
CuSO <sub>4</sub> · 5 HO	g/l 1,5	20	7,5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (d=1,84)	11,0 ml/l	20	20
temp., °C	20	20	20
		0,5-2 min	0,5-2 min

Dit is het meer dan 120 jaar oude Liquor Finish proces.

### 9.3.6 AUTOKATALYTISCH VERKOPEREN VAN NIET-GELEIDERS

Autokatalytisch (stroomloos) verkoperen wordt vooral veel uitgevoerd in de elektronica bij de vervaardiging van printplaten. Deze lagen vinden ook toepassing voor het afschermen van elektromagnetische straling.

.....

Daarnaast vindt het toepassing bij het galvaniseren van kunststoffen.

Naast de basisbestanddelen ( $\text{CuSO}_4$  en  $\text{CuCl}_2$ ) complexeermiddelen, NaOH, en het reductiemiddel formaline, HCHO, bevat het bad nog:

- stabilisatoren
- bevochtigers.

Deze stoffen werken samen met de basisbestanddelen en ondersteunen elkaars werking. Zij zorgen er bijvoorbeeld voor dat het afgescheiden koper ductiel (vervormbaar) is.

Deze toevoegingen bepalen ook de werkomstandigheden en de afscheidings-snelheid van het bad.

Formaline wordt bij het reductieproces omgezet in mierenzuur, HCOOH, waardoor de pH daalt. (Andere reductiemiddelen, zoals hypofosfiet, worden in de literatuur genoemd, maar ze worden vrijwel niet gebruikt.)

Eén van de belangrijkste badcorrecties is dan ook het voldoende alkalisch houden van het bad door loogtoevoegingen.

Er zijn drie *badtypen* bij het stroomloos verkoperen in gebruik:

<u>Type</u>	<u>Maximale laag- dikte in <math>\mu\text{m}</math></u>	<u>Temperatuur in <math>^\circ\text{C}</math></u>	<u>Afscheidings- snelheid in <math>\mu\text{m/h}</math></u>
Rektechniek	0,5	20	1-2
Korftechniek	3-5	20-55	4-7
Additiefbaden	70	65-70	1-5

Bij gebruik van deze baden verarmen ze aan koper. Daardoor gaan ze langzamer werken.

Er is bij stroomloze koperbaden eigenlijk maar een smal werktraject tussen passiviteit (geen koperafscheiding) en spontane afscheiding, waarbij het koper zich overal, ook op niet-gekatalyseerde oppervlakken afzet.

Daarom moeten de badsamenstelling en de werkomstandigheden voortdurend bewaakt en -indien nodig- gecorrigeerd worden.

Corrigeren met de hand is mogelijk, maar moeilijk. Daarom verdient voor grotere producties automatische badregeling de voorkeur.

Moderne apparatuur voor badbewaking bij stroomloos verkoperen meet de :

- pH tot 0,02 pH nauwkeurig
- de koperconcentratie (colorimetrisch) op 0,1 g/l  $\text{CuSO}_4$
- cyanide op 5 mg/l
- de concentratie aan reductiemiddel op 0,5 mg/l
- afscheidingsnelheid
- de temperatuur.

De pH moet de juiste waarde hebben voordat men de koperconcentratie kan meten.

De doseerpompen, die de ontbrekende bestanddelen aanvullen, moeten ontstoord zijn om de gevoelige metingen niet te beïnvloeden.

De badbeweging moet kalm zijn; in een te sterk bewegend bad daalt de afscheidingsnelheid.

De werkomstandigheden en de afscheidingsnelheid bepalen voor een groot deel de ductiliteit van het verkregen neerslag.

De activeringsprocessen die bij het stroomloos verkoperen van niet-metalen nodig zijn, worden besproken in de hoofdstukken 2 en 3.

TABEL 9.9 Stroomloos verkoperen

		<u>Geconcentreerd</u>	<u>Verdund</u>
CuSO <sub>4</sub> · 5 H <sub>2</sub> O	g/l	30	5
seignettezout	g/l	100	20
NaOH	g/l	50	4
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	g/l	30	5
formaldehyde (37 gew%)		30 ml/l	10 ml/l
stabilisator, thioureum		5 ppm	5 ppm

*Baden voor de elektronica*

CuSO <sub>4</sub> · 5 H <sub>2</sub> O	g/l	7	10,5
NaCN	g/l	0,06	0,026
EDTA	g/l	25-30	17,5
formaldehyde (37 gew%)		6,5 ml/l	3,5 ml/l
pH (NaOH)		12,65	12,6
dichtheid		9-10 °Bé	-
temp., °C		68 ± 1	53 ± 1
snelheid *)		1,5 µm/h	2,5 µm/h

\*) Er zijn momenteel ook veel snellere baden met een afscheidingsnelheid tussen 5 en 30 µm/h (handelsproducten).



.....

*Andere stroomloze koperbaden*

	1	2	3	4	5	6
CuSO <sub>4</sub> 5 H <sub>2</sub> O g/l	3,6	5	30	29	13	20
Seignettezout g/l	25	25	99	142	66	-
NaOH g/l	3,8	7	50	42	19,3	10
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> g/l	-	32	25	-	-	-
Versene T (EDTA triethanolamine) g/l	-	-	-	17	-	-
MBT (mercaptobenzo-thiazol)	-	-	-	0,013 <sup>1)</sup>	-	-
Formaldehyde (37 gew %) cm <sup>3</sup> /l	10	10	29	167	38 <sup>2)</sup>	20,3
Methyldichlorosilaan g/l	-	-	-	-	-	0,25
EDTA, tetranatrium g/l	-	-	-	-	-	20
temp., °C	22	20	25	25	25	63
afscheidingsnelheid $\mu\text{m}/\text{h}$	0,5	0,75	2,5	20	2,5	6,3

<sup>1)</sup> oplossing van 10 g/l MBT in 0,2 M NaOH

<sup>2)</sup> oplossing met 12,5% methanol als stabilisator

pH tussen 11,5 en 12,5; beslist niet lager, max. pH 13  
zwakke badbeweging wordt aanbevolen.

Er zijn diverse varianten op deze badsamenstellingen.

Als koperzout kunnen worden gebruikt sulfaat, acetaat, carbonaat, formiaat en nitraat.

Als reductiemiddel naast formaldehyde een formiaat, DMAB (dimethylamino-boraan) en natriumhypofosfiet.

Als complexeermiddelen vinden toepassing seignettezout, EDTA, ammonia, pyridine-3-sulfonzuur, kaliumtartraat en quadrol.

Diverse stabilisatoren zijn thiodiglycol, MBT (2-mercaptobenzo-thiazol), thioureum, NaCN, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en K<sub>4</sub>Fe (CN)<sub>6</sub>.

De pH wordt ingesteld met HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH en KOH.

### 9.3.6.1 GALVANISEREN VAN KUNSTSTOFFEN

Galvaniseren van kunststoffen en andere niet-geleiders, zoals leer (kinder-schoentjes) en plantendelen (sieraden) begint als dit nodig is met het opheffen van de poreusheid van de ondergrond door impregneren met was.

Daarna moet het oppervlak geleidend worden gemaakt.

Daarvoor zijn diverse methoden in gebruik:

- grafiteren, inborstelen met fijn grafietpoeder, gevolgd door elektrolytisch verkoperen
- lakken met geleidende laksoorten, die een hoog gehalte aan metaalpigment bevatten.

- De nog kleverige lak wordt daarna bestoven met metaalpigmentpoeder.  
Daarna wordt elektrolytisch verkoperd.
- opdampen van metaallagen in vacuüm, gevolgd door elektrolytisch verkoperen.
  - thermisch metaalspuiten, gevolgd door verkoperen.
  - stroomloze metaalafscheiding; zowel verkoperen als vernikkelen vindt toe-passing.

Het verkrijgen van een goede hechting van metaallagen op kunststoffen, in het bijzonder de poly-olefinen, zoals polyetheen en polypropreen gaf vroeger veel problemen.

Deze zijn het eerst opgelost voor ABS kunststof.

#### *Galvaniseren van ABS kunststof*

ABS is de afkorting van acrylonitril-butadien-styreen, een copolymeer dat uit de drie genoemde monomeren (dat zijn enkelvoudige moleculen) is opgebouwd. De polymerisatie van dit gegalvaniseerbare ABS wordt zó geleid, dat een deel van de butadienmoleculen niet in lange ketens, maar loodrecht op deze ketens als zijtakken polymeriseren. Een dergelijk polymeer noemt men een ent-polymeer (Engels: graft-polymer, Duits: Astpolymer).

Door een chemische etsing, een zeer belangrijke voorbehandelingsstap, kan men aan het oppervlak de butadienmoleculen verwijderen, waardoor flesvormige holten in het oppervlak van kunststof ontstaan, waarin later de zogenaamde drukknoophechting mogelijk is.

Aanvankelijk werd op ABS een ingewikkelde behandelingsreeks uitgevoerd bestaande uit:

- oprekken
- beitsen in chroomzuur-zwavelzuur
- spoelen
- gevoelig maken met tin(II)chloride
- spoelen
- activeren met een zilver- of palladiumdip
- spoelen
- stroomloos verkoperen (of vernikkelen)
- spoelen
- overrekken (kans op beschadigingen, maar nodig om de metaalafscheiding op de rekken te voorkomen)
- galvaniseren op de normale manier:
  - elektrolytisch verkoperen
  - glansvernikkelen
  - sierverchromen.

Het overrekken in deze procesreeks was storend. Daarom zijn andere processen ontwikkeld, die bovendien minder handelingen omvatten, zie tabel 9.10. Bij de laagopbouw van de galvanische deklagen op ABS kunststof moet men, vooral als de voorwerpen aan wisselende temperaturen blootstaan (auto-industrie) rekening houden met de grote verschillen in uitzettingscoëfficiënt tussen kunststof en nikkel. Om deze verschillen enigszins te compenseren gebruikt men een dikke onderlaag van koper, die twee derde van de dikte van het totale systeem uit-

.....

maakt.

De keuringsmethoden bij gegalvaniseerde ABS kunststof hebben vooral betrekking op hechting op de ondergrond.

In de auto-industrie zijn daarvoor twee proeven ontwikkeld:

- de temperatuurwisselproef
- de afscheurproef over een breedte van 1 inch.

Ook voor andere kunststoffen, zoals polypropreen, zijn goede galvaniseersystemen ontwikkeld.

TABEL 9.10 De drie voornaamste processen voor het galvaniseren van ABS kunststof

<u>Proces met overrekken</u>	<u>Proces zonder overrekken</u>	<u>Proces met beitsactiveren</u>
oprekken	oprekken	oprekken
beitsen	beitsen	beitsactiveren
gevoelig maken	palladiumdip	-
activeren Ag of Pd	-	-
stroomloos Cu of Ni	stroomloos Cu of Ni	stroomloos Ni
overrekken	-	-
galvaniseren Cu-Ni-Cr	galvaniseren Cu-Ni-Cr	galvaniseren Cu-Ni-Cr

### 9.3.6.2 STROOMLOOS VERKOPEREN BIJ DE PRINTPLAATFABRICAGE

Bij de vervaardiging van printplaten is stroomloos verkoperen tot een volwaardige techniek ontwikkeld.

Stroomloos verkoperen bij de printplaatfabricage heeft drie taken:

- aanbrengen van een gelijkmatige geleidende koperlaag in de boorgaten (through hole verkoperen)
- voldoende laagdikte om de erna volgende reinigings- en galvaniseerprocessen te doorstaan
- goede hechting op de ondergrond (meestal epoxy-glasvezel), zodat de laag bij thermische belasting (solderen) niet scheurt of breekt.

De samenstelling van de moderne, snel werkende baden wordt door de leveranciers geheim gehouden.

Bij de vervaardiging van printplaten en multilayers heeft men vaak te maken met een groot aantal processen, die in één behandelingsreeks zijn bijeengebracht. Er zijn intussen veel van die behandelingsreeksen opgesteld, die soms maar op één punt van elkaar verschillen, maar ook geheel verschillend kunnen zijn, al naar men werkt volgens de subtractieve, de additieve of de semi-additieve methode in één van de varianten, die daarvan bestaan.

Wij bespreken hier uitsluitend de stroomloze metaalafscheidingsprocessen en

.....

de daarbij behorende noodzakelijke voorbehandelingen.

Bij de *subtractieve methode* voor het vervaardigen van printplaten is een gebruikelijke volgorde van bewerken:

- reinigen voor het verwijderen van olie en vet van de koperfolie en uit de boringen
- aanetsen, om het koperlaminaat te bevrijden van oxide en de hechting te verbeteren
- activeren, om een goede, stroomloze koperafscheiding mogelijk te maken
- stroomloos verkoperen.

Bij de *semi-additieve* en de *voladditieve werkwijze* gaat men uit van een plaatmateriaal dat geen koperfolie bevat. Men werkt als volgt:

- hechtlaag aanbrengen, waarop het stroomloze koper zich goed kan verankeren
- activeren
- stroomloos verkoperen.

### *Reinigen*

Reinigen van het oppervlak wordt meestal uitgevoerd met zure reinigingsmiddelen.

Vaak voert men het reinigen en aanetsen in één bewerking uit.

Na het reinigen moet men spoelen met demiwater.

### *Aanetsen*

Bij het aanetsen van met koper gelamineerde plaat moet men alleen het koperoxide, dat aanwezig is, verwijderen en de koperlaag zelf zoveel mogelijk ongemoeid laten.

Voor dit doel gebruikt men:

- natriumpersulfaat (volledige naam: peroxidisulfaat) of een -ammoniumpersulfaat in een 5-10% oplossing in verdund (5-10 vol%) zwavelzuur en ook wel alléén in
- zwavelzuur 10-15% of
- zoutzuur 10-15% (werken langzamer).

Na deze bewerking moet men weer spoelen in demiwater.

De etsvloeistof gaat koper bevatten. Daarom kan men beter geen ammoniumpersulfaat gebruiken, omdat men dan afvalwaterproblemen kan krijgen door de vorming van het kopertetraminecomplex.

Er zijn voor dit doel ook speciale producten in de handel, 'cleaner/deoxidizer' gebracht.

Deze producten ontvetten ook en zijn in staat vingerafdrukken te verwijderen. Dit soort cleaners is vaak samengesteld op basis van organische zuren.

### *Hechtlaag aanbrengen en beitsen*

Op de niet met koper gelamineerde platen, die voor de semi-additieve en voor

.....

de additieve werkwijze worden gebruikt, brengt men na reinigen eerst een hechtlaag aan, daarna worden de platen gesneden en geboord, vervolgens gereinigd met borstels en hogedruk water, gebeitst en daarna pas geactiveerd. De hechtlaag wordt verkregen uit een speciale lakachtige oplossing door tweezijdig gieten. Eerst wordt de ene zijde behandeld, deze wordt in een infraroodoven voorgepolymeeriseerd, de plaat wordt omgekeerd en de andere zijde wordt begoten, waarna het geheel door moffelen wordt uitgehard. Deze hechtlaag kan ook worden aangebracht door dompelen en als transfer. Na snijden en boren wordt geborsteld en gesproeid en vervolgens wordt geëst in een chroomzuurbeits. Deze bevat:

6,5-9,5 g/l zeswaardig chroom  
700 ml 50 g/l zwavelzuur  
36 ± 2 °C  
10 minuten

Na goed spoelen in demiwater is de plaat dan gereed voor activeren.

#### *Activeren*

Activeren is een zeer belangrijke bewerking, want de kwaliteit van de verkregen stroomloze koperlaag hangt hier voor een groot deel van af.

Er zijn diverse activeerprocessen bekend:

- tin-oplossing gevolgd door palladiumoplossing; twee fasen
- Pd-Sn-activering met beschermcolloïd
- Pd-activering met organisch reductiemiddel, ook met beschermcolloïd
- Pd-vrije Cu activering
- in de hars en in de hechtlaag opgenomen activeringsmiddel.

De *twee fasen tin-palladiumactivering* wordt niet veel meer toegepast. Deze oplossingen hadden een hoog zoutzuurgehalte, hetgeen corrosie veroorzaakte. De elektrische weerstand tussen de geleiderbanen was tamelijk hoog en de stroomloze koperafscheiding verliep niet altijd vlekkeloos.

Wel heeft men met deze vloeistoffen veel ervaring opgedaan en inzicht verworven in het activeringsproces zelf.

Door recente verbeteringen zijn ook vloeistoffen met een veel lagere zoutzuurconcentratie beschikbaar.

De *palladium-tinactivering met beschermcolloïd* bevat tin als reductiemiddel. De Pd-Sn verhouding moet binnen bepaalde grenzen worden gehouden en omdat Sn(II) voortdurend wordt geoxideerd naar Sn(IV) moet Sn(II) regelmatig worden aangevuld.

Resten van tinverbindingen moeten zeer zorgvuldig en volledig van het oppervlak worden verwijderd, omdat ze de hechting van het stroomloze koperneerslag storen. Daarvoor gebruikt men 'accelerator', die alle Sn-verbindingen verwijdert en alleen colloïdaal Pd achterlaat.

.....

De *palladiumactivering met beschermcolloïd* bevat geen tin als reductiemiddel, maar een organisch reductiemiddel.

De koperneerslagen, die op een dergelijk geactiveerd oppervlak worden gevormd, zijn fijnkorreliger dan van de andere typen activeringen, hetgeen gunstig is voor een goede, gesloten bedekking.

De '*palladiumvrije*' *koperactivering* is nog tamelijk nieuw. Deze bevat nog een uiterst geringe hoeveelheid palladium.

Volgens de leverancier ontstaat ook hiermee een fijnkorrelig stroomloos koperneerslag.

In de *kern geactiveerd plaatmateriaal* bevat een activeringsmiddel zowel in het plaatmateriaal als in de later aan te brengen hechtingslaag. Deze producten worden maar weinig toegepast.

### *Stroomloos verkoperen*

Er zijn twee belangrijke factoren, die het goed verlopen van het stroomloos verkoperproces bepalen:

- voorbehandeling van de ondergrond
- samenstelling en werkomstandigheden van het koperbad.

Stroomloos verkoperen heeft drie taken te vervullen (zie ook 9.3.6):

- aanbrengen van een gelijkmatige, geleidende koperlaag in de wanden van de boorgaten (through hole verkoperen)
- de laagdikte moet voldoende groot zijn om de erna komende reinigings- en galvaniseer- processen te doorstaan
- er moet een goede hechting ontstaan tussen de plaat met de hechtlaag, die bij thermische belasting (solderen) niet scheurt of breekt.

## **9.3.6.3 AFSCHERMEN VAN ELEKTROMAGNETISCHE STRALING**

Kunststoffen, waarvan momenteel de meeste huizen voor elektronische apparatuur worden vervaardigd, laten elektromagnetische straling vrijwel ongehinderd passeren. Dit veroorzaakt storingen in elektronische apparatuur, die zich op kleinere of grotere afstand bevindt. Als men -wat vroeger wel gebeurde- deze apparatuur in een elektrisch geleidend metalen huis plaatste traden geen storingen op.

Telecommunicatie-apparatuur in lucht- en ruimtevaart, in militaire apparatuur en in het dagelijks gebruik moet daarom tegen deze stoorstraling beschermd worden. Hiervoor zijn overheidsvoorschriften uitgegeven.

Er zijn diverse methoden om kunststof huizen storingsvrij te maken:

- kunststof geleidend maken door er metaalvezels of koolstof in op te nemen
- oppervlakken voorzien van metaalfolie (zilverpapier)
- metaallaag in vacuüm opdampen
- magnetron sputteren van een metaallaag

- .....
- kalthodisch verstuiven van metaal
  - contactmateriaal opspuiten (verspiegelen met zilver)
  - thermisch spuiten van metaal (vlamsputten)
  - metaalhoudende verf opbrengen
  - stroomloos metalliseren, meestal met koper, soms ook wel met een dunne laag nikkel ter verbetering van de corrosieweerstand
  - lakken van het stroomloos aangebrachte metaal.

Er bestaan geijkte meetmethoden om de vermindering van de stoorstraling te meten.

Men meet de vermindering van de straling in dB.

Diverse kunststoffen worden momenteel gebruikt, zoals ABS, PP, PA 6 en PA 6-6, maar ook diverse nieuwere kunststoffen.

Het is gebruikelijk het dempend effect bij diverse frequenties te meten: 1 MHz, 100 MHz, 300 MHz en 1000 MHz.

Globaal beoordeelt men de dempingswaarde als volgt:

- 0-10 dB zeer gering
- 10-20 dB gering
- 20-40 dB gemiddeld
- 40-60 dB goed
- 60-90 dB zeer goed
- boven 90 dB extreem goed.

Men meet bij een laagdikte van 2,5  $\mu\text{m}$  stroomloos koper met daarop 0,075  $\mu\text{m}$  stroomloos nikkel de volgende dempingswaarden:

- 85 dB bij 1 MHz
- 120 dB bij 100 MHz.

## 9.4 STROOMLOOS VERNIKKELEN

Stroomloos vernikdelen is een proces, waarbij zonder uitwendige stroombron nikkel op een ondergrond, metaal of niet-metaal wordt neergeslagen. Het proces wordt in de Duitse literatuur vaak aangeduid als 'ausstromlose Nickel-abscheidung'.

Stroomloos nikkel dient voor talrijke technische doeleinden.

Stroomloos nikkel kan ook in legeringen en als composiet worden afgescheiden.

Stroomloos nikkel kan dienen voor de afscherming van elektromagnetische straling, waarvoor het op kunststoffen kan worden afgescheiden.

Het ruime, en nog steeds groeiende toepassingsgebied van stroomloos nikkel kan, ondanks de hogere prijs dan van galvanisch nikkel, door dit ruime toepassingsgebied worden verklaard, figuur 9.1.

.....

## 9.4.1 STROOMLOZE NIKKELPROCESSEN

Stroomloze nikkelbaden bevatten als regel:

- een nikkelzout, in water opgelost: nikkelsulfaat, nikkelchloride, nikkelacetaat
- het nikkelgehalte is laag: 2-8 g/l
- een reductiemiddel.

*Complexeer middelen* vormen nikkelcomplexen en verhinderen een te hoge concentratie aan vrije nikkelionen. Ze houden in alkalische baden nikkel in oplossing. Ze stabiliseren de oplossing en ze voorkomen het neerslaan van onoplosbaar nikkelfosfiet. Ze kunnen ook als buffer werken. Voorbeelden zijn:

- monocarboxylzuren
- dicarboxylzuren
- hydrocarboxylzuren
- ammonia
- alkanolaminen.

*Versnellers* activeren de hypofosfietionen en versnellen de afscheiding van nikkel. Deze snelheid kan worden opgevoerd van 10-30  $\mu\text{m/h}$ . De temperatuur speelt daarbij ook een belangrijke rol, maar om spontane ontleding van de badvloeistof te voorkomen zijn stabilisatoren nodig. Als versnellers kunnen dienst doen:

- anionen van sommige mono- en dicarboxylzuren
- fluoriden
- boraten.

*Stabilisatoren* zijn nodig om in versnelde baden, die bij hoge temperatuur werken, spontane ontleding te voorkomen. Hierbij wordt onder heftige gasontwikkeling al het nikkel als zwart poeder afgescheiden. Als stabilisatoren om dit te voorkomen dienen ionen van:

- lood
- tin
- arseen
- antimoon
- molybdeen
- cadmium
- thallium
- thiureum.

*Buffers* die dienen om de pH van de badvloeistof gedurende langere tijd stabiel te houden. Hiervoor dienen natriumzouten van complexeer middelen.

*Bevochtigers* dienen evenals in galvanische baden voor een goed contact van de badvloeistof met het te behandelen oppervlak en ter voorkoming van waterstofpitting.



.....

## 9.4.2 HYPOFOSFIETPROCESSEN

In het algemeen moet de reductiepotentiaal van een *reductiemiddel* onedeler zijn dan van het af te scheiden metaal.

In een alkalische oplossing is de normaalpotentiaal voor:

- hypofosfiet- 1,65 V
- formaldehyde- 1,07 V

Het reductiemiddel formaldehyde, dat voor stroomloos verkoperen wordt gebruikt, is voor nikkel niet geschikt; daarvoor moet men een sterker reductiemiddel gebruiken, zoals hypofosfiet.

Een *katalysator* is nodig omdat spontane nikkelaafscheiding bij een goed geregeld stroomloos nikkelproces alleen plaatsvindt op katalytisch actieve plaatsen. In het algemeen zijn de metalen uit de achtste groep van het periodiek systeem: ijzer, nikkel, kobalt en de platinametalen katalytisch werkzaam.

Op staal begint de nikkelaafscheiding spontaan en het proces vindt voortgang als nikkel is afgescheiden, omdat ook nikkel katalytisch actief is. Men spreekt daarom van een autokatalytisch proces.

Op koper vindt geen spontane nikkelaafscheiding plaats. Men kan het koper activeren door een palladiumdip, een oplossing van palladiumchloride, waardoor voldoende palladiumkiemen worden afgescheiden om de nikkelaafscheiding te kunnen starten. Daarna vindt het proces automatisch voortgang. Men geeft koper ook wel eens een nikkelstrike uit een elektrolytisch bad.

Stroomloze nikkelbaden kunnen werken zonder *stabilisator*, maar dan krijgt men een geringe afscheidingssnelheid. Door temperatuurverhoging wordt de afscheidingssnelheid groter, maar men bereikt dan spoedig het punt van spontane ontleding, waarbij het bad onder heftige gasontwikkeling (waterstof) alle nikkel als zwart poeder afscheidt.

Om dit te voorkomen voegt men stabilisatoren toe, zoals antimoon of molybdeen en ook vele andere producten, waaronder organische stoffen, die in handelsbaden worden gebruikt. Veel van deze producten zijn door patenten beschermd.

De meeste stroomloze nikkelbaden gebruiken natriumhypofosfiet,  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , als reductiemiddel. Het reductiemiddel natriumhypofosfiet vormt kleurloze, water aantrekkende kristallen, die gemakkelijk vervloeien. Deze stof is giftig.

De belangrijkste voordelen van deze baden ten opzichte van de baden met boriumverbindingen of hydrazine als reductiemiddel zijn:

- lagere kosten
- beter in de hand te houden
- betere corrosieweerstand van het neerslag.

Als regel is 5 kg natriumhypofosfiet nodig om 1 kg nikkel te reduceren, hetgeen een rendement inhoudt van circa 37%.  
 Er zijn alkalische en zure stroomloze nikkelbaden. De zure zijn stabiel en geven betere neerslagen. Ook de afscheidingsnelheid is groter.  
 De neerslagen verkregen uit hypofosfietbaden bevatten 6-12% fosfor en ze hebben een hardheid van 500 à 600 Vickers.  
 Door een warmtebehandeling ontstaan structuurveranderingen in het aanvankelijk bijna amorfe neerslag.  
 Daarbij vindt een grote hardheidstoename plaats, die een maximum van circa 1000 Vickers bereikt bij verhitten op 400 °C.  
 De neerslagen zijn goed soldeerbaar met harsvloeiemiddel (RMA flux = rosin mildly activated).

### 9.4.2.1 ZURE HYPOFOSFIETPROCESSEN

De zure baden zijn in het algemeen wat gemakkelijker in gebruik dan de alkalische en ammoniakale baden:

- grotere afscheidingsnelheid, 10-30 µm/h
- stabiel
- eenvoudiger in de hand te houden
- neerslagen met wat gunstiger eigenschappen
- fosforgehalte tussen 5 en 14 gew% in het neerslag
- ze werken bij 85-95 °C
- en een pH van 4,6-5,0.

Er zijn meer dan 200 zure stroomloze nikkelprocédés op de markt gebracht; tabel 9.11 geeft enige voorbeelden.

TABEL 9.11 Enige zure stroomloze nikkelbaden met hypofosfiet als reductiemiddel

	1	2	3	4
NiCl <sub>2</sub> .6 H <sub>2</sub> O g/l	26	-	30	23,8
NiSO <sub>4</sub> .7 H <sub>2</sub> O g/l	-	17	-	-
NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> g/l	24	30	10	29,7
Melkzuur g/l	35	-	-	-
Azijnzuur g/l	-	-	50	34,4
Propionzuur g/l	2,2	-	-	-
NaOH	tot pH	tot pH	tot pH	tot pH
Stabilisator	Pb(2)	MoO <sub>3</sub> (10)	Pb(1,5)	thioureum
pH	4,6	5,2-5,6	4-6	5,0
Temp., °C	93	93-95	90	90

De volledige badsamenstellingen worden in het algemeen niet in de literatuur vermeld. Hoewel veel patenten reeds zijn verlopen behoren de stroomloos nikkelprocessen tot de best beschermde metaalafscheidingsprocessen, zodat men er als gebruiker goed aan doet deze te betrekken van een betrouwbare leverancier met veel ervaring en zijn werkinstructie nauwkeurig op te volgen.

### 9.4.2.2 ALKALISCHE HYPOFOSFIETBADEN

Alkalische stroomloze nikkelbaden met hypofosfiet als reductiemiddel worden als regel alkalisch gemaakt door ammonia, dat de nikkeliionen complex in oplossing houdt, tabel 9.12.

TABEL 9.12 Alkalische stroomloze nikkelbaden met hypofosfiet als reductiemiddel

		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
NiCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	g/l	30	30	45	21
NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	g/l	10	10	11	24
NH <sub>4</sub> citraat	g/l	65	-	-	-
Na citraat	g/l	-	100	100	45
NH <sub>4</sub> OH		tot pH 4	tot pH 4	tot pH 4	tot pH 4
NH <sub>4</sub> Cl	g/l	50	50	50	30
pH		8-10	8-10	8,5-10	9
Temp., °C		80-90	90	90-95	40

Andere complexeermiddelen, met uitzondering van citroenzuur, dat enige toepassing vindt, worden praktisch niet gebruikt.

Ammonia verdampst bij de hoge temperatuur snel uit het bad, zodat het gebruikelijk is dit in geconcentreerde vorm en onder voortdurend roeren toe te voegen. De ontwikkelde ammoniakdampen moeten worden afgezogen.

De niet al te sterke alkalische pH van deze baden maakt het mogelijk ook op aluminium stroomloos te vernikkelen.

De belangrijkste verschillen met zure hypofosfietbaden zijn:

- een iets geringere afscheidingsnelheid
- een iets poreuzer neerslag
- soms een glanzend neerslag
- veel stabiel, zelfs zonder speciale toevoegingen
- gemakkelijk om mee te werken
- een lager P-gehalte in het neerslag
- sommige typen werken bij 65 °C en zijn daardoor geschikt voor kunststoffen.

### 9.4.3 PROCESSEN MET BORIUMHOUDENDE REDUCTIEMIDDELEN

De stroomloze nikkelbaden met boriumwaterstofverbindingen als reductiemiddel zijn in Europa onder andere bekend onder de handelsnaam Nibodur.

De meest gebruikte reductiemiddelen zijn:

- natriumborohydride,  $\text{NaBH}_4$
- dimethylaminoboraan (DMAB),  $(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$ , voornamelijk in de USA
- diethylaminoboraan (DEAB),  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NHBH}_3$ , voornamelijk in Europa.

*Natriumborohydride* is het krachtigste reductiemiddel voor stroomloos vernikelen. In zure of neutrale oplossingen werkt het zeer snel en er kan dan nikkelboride worden gevormd. Bij pH 12-14 ontstaat alleen nikkel.

Voor het reduceren van 1 kg nikkel is 0,6 kg  $\text{NaBH}_4$  nodig. De neerslagen bevatten 3-8% borium, zie tabel 9.13.

TABEL 9.13 Enige alkalische stroomloze nikkelbaden met natriumborohydride als reductiemiddel

		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
$\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	g/l	30	30	30	20
$\text{NaBH}_4$	g/l	0,6	0,8	0,7	0,4
Etheendiamine	g/l	60	15	60	90
Na-K tartraat	g/l	-	40	-	-
Stabilisator		$\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (1)	cystine (0,01)	$\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ (0,04-4)
pH		14	13	13	14
Temp., °C		90-95	50	95	95

De twee *aminoborane*n verschillen voornamelijk in de oplosbaarheid. DMAB lost vlot op in water, maar DEAB moet eerst in alcohol worden opgelost, voordat het aan een stroomloos nikkelbad kan worden toegevoegd.

Meestal gebruikt men deze baden bij een pH tussen 6 en 9 en bij temperaturen van 50-80 °C, soms nog lager.

Daarom zijn deze baden zeer geschikt voor het galvaniseren van kunststoffen. Daar ligt ook het voornaamste toepassingsgebied.

Het boriumgehalte van deze neerslagen ligt tussen 0,4 en 0,5%.

TABEL 9.14 Boriumwaterstofbaden

<u>Samenstelling</u> <u>Werkomstandigheden</u>		<u>Aminoboraan</u>		<u>Boriumhydride</u>	
		1	2	3	4
NiCl <sub>2</sub>	g/l	30	24-28	20	NiSO <sub>4</sub> 50
DMAB	g/l	-	3,4-8	-	3
DEAB	g/l	3	-	-	-
isopropanol	ml/l	50	-	-	-
Na-citraat	g/l	10	-	-	-
Na-succinaat	g/l	20	-	-	-
K-acetaat	g/l	-	18-37	-	-
NaBH <sub>4</sub>	g/l	-	-	0,4	Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 100
NaOH	g/l	-	90	-	-
etheendiamine	g/l	-	-	90	-
Tl <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	g/l	-	-	0,4	-
pH			5-7	5,5	14
temp., °C			65	70	95
neerslagsnelheid	µm/h	7-12	7-12	15-20	-

In afgescheiden toestand zijn nikkelboriumlagen harder dan nikkelfosforlagen en door een warmtebehandeling worden ze ook iets harder, tot 1200 Vickers. Een langdurige warmtebehandeling (30-40 weken) geeft hardheden tot 1700 à 2000 Vickers. Daaruit resulteert ook een zeer goede slijtvastheid.

Behalve natriumborohydride, DMAB en DEAB, worden als reductiemiddelen ook genoemd:

- monomethylaminoboraan, MMAB, CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub>
- trimethylaminoboraan, TMAB, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NBH<sub>3</sub>.

Over de vijf genoemde reductiemiddelen kunnen nog de volgende bijzonderheden worden vermeld.

NHBH<sub>4</sub> is een wit, gemakkelijk, oplosbaar zout, dat stabiel is in alkalische oplossing.

De DEAB is een heldere vloeistof, slecht oplosbaar in water maar oplosbaar in een water-alcoholmengsel met methanol, ethanol of propanol-2. Deze stof is stabiel in neutrale en zwak zure oplossing.

MMAB is een viskeuze, heldere vloeistof.

DMAB is een gemakkelijk in water oplosbare vaste stof.

TMAB vormt hexagonale kristallen.

Animoborane zijn zwakkere reduceermiddelen dan natriumborohydride.

Deze laatste stof wordt het best gebruikt in een hete alkalische oplossing bij 90 tot 95 °C.

De animoborane doen dienst in een neutrale of zwak zure oplossing bij lage temperaturen.

.....

### 9.4.3.1 **BORIUMHYDRIDEPROCESSEN**

De reactie met boriumhydride treedt op bij hoge temperatuur op een actief oppervlak.  
Boriumhydride zelf is niet stabiel in neutrale en zwak zure oplossingen.

### 9.4.3.2 **AMINOBORAANPROCESSEN**

Van de borium-stikstofverbindingen worden de aminoborane het meest gebruikt als reductiemiddel voor stroomloze nikkelprocessen.

Deze verbindingen vormen een donor-acceptorcomplex ( $R_3N^+-BH_3$ ). Ze zijn duidelijk asymmetrisch en daardoor sterk polair.

Hun stabiliteit neemt toe naarmate de koolstofketen, R, langer is en ook naarmate deze keten meer vertakt is.

Het zijn niet zulke krachtige reductiemiddelen als de boriumhydrideverbindingen. Daarom worden ze hoofdzakelijk gebruikt voor het afscheiden van dunnere nikkellagen, bijvoorbeeld als eerste laag voor het galvaniseren van kunststoffen en minder voor harde slijtvaste lagen.

Voor nikkel- (en kobalt-)afscheiding geeft men de voorkeur aan secundaire aminobore van het type  $R_2NHBH_4$ , waarin R een methyl- of een ethylgroep voorstelt. Alleen die zijn voldoende oplosbaar in water.

De eigenschappen van de aminoboraanbaden kunnen als volgt worden samengevat:

- bruikbaar over een breed temperatuur- en pH-traject
- de baden kunnen steeds weer geregenereerd worden en ze hebben daardoor vrijwel een onbeperkte levensduur
- de afscheidingsnelheid van 0,1 tot 0,15  $\mu\text{m}/\text{min}$  is afhankelijk van de nikkelconcentratie
- de baden zijn stabiel en geschikt voor gebruik in platingautomaten
- het neerslag is vrijwel zuiver nikkel en het is goed elektrisch geleidend, een voordeel bij het galvaniseren van kunststoffen.

### 9.4.4 **ANDERE STROOMLOZE NIKKELBADEN**

Van de andere stroomloze nikkelbaden zijn die met hydrazine als reductiemiddel het bekendst.

Hydrazine als zout, zoals hydrazinesulfaat  $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ , dihydrochloride of als hydroxide is in alkalisch milieu een krachtig reductiemiddel.

Het afgescheiden nikkel heeft een zuiverheid van 97-99%.

Hydrazine is een kankerverwekkende stof en moet met de vereiste zorgvuldigheid worden gebruikt. De ontledingsproducten, stikstof en water zijn uiteraard volledig onschadelijk.

Niet altijd verloopt de nikkelafscheiding probleemloos. De neerslagen kunnen bros zijn en donker van kleur, terwijl ze hoge inwendige spanningen kunnen bezitten. Dit wordt veroorzaakt door kleine hoeveelheden ingesloten stikstof, waterstof en zuurstof in gehalten van enige duizendste tot enige honderdste procenten.

.....

## 9.4.5 PRAKTISCHE UITVOERING VAN STROOMLOZE NIKKELAFSCHEIDING OP METALEN

Evenals bij galvanische metaalafscheiding moet voor stroomloos vernikkelen het te behandelen oppervlak zorgvuldig voorbereid zijn door reinigen, ontvetten en oxide verwijderen. Op deze voorbehandelingen wordt in hoofdstuk 2 nader ingegaan.

In het algemeen moet men aan deze voorbehandelingen meer zorg besteden dan bij galvanische processen, omdat de elektrische spanning om het eerste metaalneerslag te vormen, hier ontbreekt. Bovendien zijn er maar weinig substraten die de afscheiding van nikkel katalytisch bevorderen.

Vaak treedt een uitwisselingsreactie op bij metalen die minder edel zijn dan nikkel. Het afgescheiden contactnikkel dient dan als basis voor het verdere autokatalytische verloop van de afscheidingsreactie.

'Contactnikkel' op een minder edele ondergrond kan een minder goede hechting bezitten, waardoor de gehele afgescheiden laag onthechting vertoont, waarin alleen door een feilloze voorbehandeling verbetering kan worden gebracht.



*Figuur 9.2  
Stroomloos vernikkelde stalen machinedelen*

De meeste stroomloze nikkelbaden hebben een beperkte levensduur. Ze kunnen wel aangevuld worden, maar vaak reeds na 5-10 'turnovers' (het aantal malen dat het nikkelgehalte van het bad na herhaalde aanvullingen is verbruikt) wordt de kwaliteit van het neerslag zo slecht, dat het gehele bad vernieuwd moet worden. Het zijn vooral de afbraakproducten die zich in het bad vormen die hiervoor verantwoordelijk zijn.

Een uitzondering op deze regel vormen de langzame aminoboraanbaden, die in de praktijk veel langer meegaan. De aard van de afbraakproducten (bijvoorbeeld resten van het reductiemiddel of van toegevoegde andere stoffen) is nog niet volledig bekend en er wordt nog steeds gezocht naar maatregelen om ze te verwijderen of onschadelijk te maken. In sommige publikaties wordt wel gewezen op de mogelijkheid van een groter aantal turnovers (30 maal en zelfs 50 maal), maar deze systemen zijn nog niet algemeen beschikbaar. Turnovers van 20-25 maal worden echter steeds gebruikelijker.

De stabiliteit van de baden is een ander punt dat aandacht verdient.

Een te stabiel bad heeft als een regel een te geringe afscheidingsnelheid. Een instabiel bad houdt het gevaar in dat op ongewenste, niet-katalytisch actieve plaatsen nikkel wordt afgescheiden of dat het bad spontaan en onder heftige waterstofgasontwikkeling en de vorming van een grote hoeveelheid zwart nikkelpoeder ontleedt.

### 9.4.5.1 VOORBEHANDELEN VAN METALEN VOOR STROOMLOOS VERNIKKELEN

Bij de voorbehandelingen voor het stroomloos vernikkelen krijgt men te maken met twee typen ondergronden:

- metalen
- niet-metalen.

De voorbehandeling van metalen vertoont sterke gelijkenis met de voorbehandelingen die in de galvanotechniek gebruikelijk zijn, met dit verschil, dat reinigingsbaden worden gebruikt die geen speciale toevoegingen, zoals detergenten of complexeermiddelen bevatten, omdat deze, indien overgebracht in het stroomloze nikkelbad, mogelijk storingen veroorzaken. Vaak wordt ook in een behandelingsreeks een aantal stappen herhaald.

### 9.4.5.2 VOORBEHANDELEN VAN STAAL

Koolstofstaal en licht gelegeerd staal worden als volgt voorbehandeld:

- 1 alkalisch ontvetten
- 2 spoelen
- 3 elektrolytisch ontvetten (kathodisch)
- 4 spoelen
- 5 zuurdip (10 vol% HCl d=1,18)
- 6 spoelen
- 7 elektrolytisch ontvetten (kathodisch-anodisch)
- 8 spoelen in demiwater en direct daarna
- 9 stroomloos vernikkelen
- 10 spoelen
- 11 drogen.

### 9.4.5.3 VOORBEHANDELEN VAN ROESTVAST STAAL

- 1 alkalisch reinigen
- 2 spoelen
- 3 elektrolytisch ontvetten
- 4 spoelen
- 5 Woods' nikkelstrike  
200-400 g/l  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$   
75-200 ml HCl (d=1,18)  
2-3 A/dm<sup>2</sup>  
2-6 min  
kamertemperatuur
- 6 spoelen
- 7 stroomloos vernikkelen
- 8 spoelen
- 9 drogen.



*Figuur 9.3  
Aluminium extrusiedelen,  
stroomloos vernikkeld*



.....

#### 9.4.5.4 VOORBEHANDELEN VAN KOPER EN KOPERLEGERINGEN

Koper is niet katalytisch ten opzichte van stroomloze nikkelbaden. Het moet daarom een katalytisch oppervlak verkrijgen, een bewerking die soms active-ren wordt genoemd.

Het meest wordt toegepast:

- palladiumchloridedip 0,01-0,1 g/l PdCl<sub>2</sub> of een
- nikkelstrike:

NiCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	24 g/l
HCl (d=1,18)	110 ml/l
3,5-7,5 A/dm <sup>2</sup>	
2-4 min	
kamertemperatuur.	

Voorafgaand aan deze beide bewerkingen moet zorgvuldig ontvet worden. Bij de palladiumdip vormen zich palladiumkiemen op het koperoppervlak, waarop de eerste nikkelafscheiding in het stroomloze nikkelbad plaatsvindt. Na de palladiumdip moet zeer zorgvuldig gespoeld worden, zodat geen losse palladiumdeeltjes in het stroomloze nikkelbad terechtkomen. Deze veroorzaken een spontane nikkelafscheiding die tot grote plakken of knobbels kan uitgroeien en al het nikkel uit het bad verbruikt.

Andere methoden die men in de literatuur aantreft, maar die nauwelijks worden gebruikt, zijn:

- een ijzerstrike
- een contactmethode door het koper onder het vloeistofoppervlak met ijzer of een ander onedel metaal in aanraking te brengen.

#### 9.4.5.5 VOORBEHANDELEN VAN ALUMINIUM

Het feit dat aluminium aan de lucht blootgesteld een oxidefilm vormt, die bij de galvanotechniek hechtingsmoeilijkheden kan geven, geldt ook voor stroomloze metaalafscheidingsprocessen.

Van de voorbehandelingen, die gebruikt worden om hiervoor een oplossing te geven, behoort vooral het zinkaatproces en daarnaast één van de stannaatprocessen. Andere in de literatuur vermelde voorbehandelingen worden vrijwel niet toegepast.

Bij het zinkaatproces maakt men gebruik van een oplossing van zinkoxide in natriumhydroxide, met bepaalde toevoegingen. Naarmate het aluminium meer legeringselementen bevat moet de voorbehandeling zorgvuldiger worden uitgevoerd. De zinkaatbeitsbewerking moet dan herhaald en soms zelfs tweemaal herhaald worden met tussenbeitsen in salpeterzuur-bifluoride. (Er zijn momenteel ook nitraat- of salpeterzuurvrije processen beschikbaar.)

De bewerkingsvolgorde wordt dan:

- 1 warm, zwak alkalisch ontvetten, 60 °C, 5-10 min
- 2 spoelen
- 3 beitsen in salpeterzuur-bifluoride

- .....
- |   |   |
|---|---|
| HNO <sub>3</sub> (d=1,4)  | 500-700 ml/l  |
| NH <sub>4</sub> F.HF<br>(minder gevaarlijk dan HF)  | 30-12 g/l   |
| 20-25 °C  |   |
| 30 s  |   |
| 4 spoelen   |   |
| 5 zinkaatbeits  |   |
| NaOH  | 120 g/l   |
| ZnO   | 20 g/l  |
| FeCl  | 2 g/l   |
| Rochellezout (natriumkaliumtartraat)  | 50 g/l  |
| NaNO <sub>3</sub>   | 1 g/l   |
| geeft een zeer fijnkorrelig neerslag  |   |
| 6 spoelen   |   |
| 7 de stappen 3 t/m 6 herhalen   |   |
| 8 eventueel de stappen 3 t/m 6 nog eens uitvoeren (verwijdert onzuiverheden uit het oppervlak, geeft een zekerder hechting)     |   |
| 9 verkoperen  |   |
| CuCN  | 42 g/l  |
| totaal cyanide (als NaCN)   | 50-55 g/l   |
| vrij cyanide (als NaCN)   | 5,5-10,5 g/l  |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>   | 30 g/l  |
| Rochellezout  | 60 g/l  |
| temp., °C   | 40-55   |
| pH  | 10,2-10,5   |
| A/dm <sup>2</sup>   | 2,6   |
| tijd  | 2 min   |
| 'onder stroom' inhangen   | 2 min bij 1,3 A/dm <sup>2</sup> ,<br>daarna 3-5 min bij 2,6 A/dm <sup>2</sup> . |
| 10 spoelen  |   |
| 11 activeren van koper door palladiumdip of door nikkelstrike   |   |
| De stappen 9 t/m 11 zijn ouderwets en worden alleen op speciaal verzoek uitgevoerd. Nog gebruikelijk op Zamak (= zinklegering). |   |
| 12 spoelen  |   |
| 13 stroomloos vernikkelen   |   |
| 14 spoelen  |   |
| 15 drogen.  |   |

## 9.4.6 VOORBEHANDELEN VAN NIET-METALEN

Stroomloos vernikkelen wordt op grote schaal toegepast als ondergrond voor het galvaniseren van niet-metalen, omdat door de nikkellaag een elektrisch geleidend oppervlak wordt verkregen.

### 9.4.6.1 KUNSTSTOFFEN

Voor veel typen kunststoffen zijn voorbehandelingen ontwikkeld om ze te kunnen stroomloos vernikkelen. Tot deze kunststoffen behoren:

- .....
- ABS (acrylonitril-butadieen-styreen)
  - ABS/PC (ABS-polycarbonaat)
  - PPO (polypropeenoxide)
  - PP (polypropeen)
  - EP (epoxy)
  - PI (polyimide)
  - PA (polyamide)
  - PS (polysulfon)
  - PES (polyester)
  - PES-PI (polyester-polyimide).

De algemene voorbehandelingsreeks voor kunststoffen, die per type verschilt, omvat (de spoelbaden na elke bewerking zijn weggelaten):

- 1 reinigen
- 2 vooretsen voor bevochtigen
- 3 etsen
- 4 neutraliseren
- 5 activeren (palladiumdip of tin(II)chloride plus palladiumdip)
- 6 reductie (bijvoorbeeld zilver)
- 7 stroomloos verkoperen
- 8 koper activeren
- 9 stroomloos vernikkelen (eventueel volgt na stap 6 direct stap 9).

Voor het geleidend maken van kunststofoppervlakken worden vooral de aminoboraan-processen gebruikt (bekende handelsnaam Nibodur).

#### **9.4.6.2 GLAS, KWARTS, KERAMIEK**

De voorbehandeling van glas, kwarts en keramiek omvat in het algemeen de volgende stappen (spoelbewerkingen weggelaten):

- 1 reinigen
- 2 etsen in HF-bevattend beitsmiddel
- 3 activeren (tin(II) plus palladium)
- 4 stroomloos vernikkelen.

#### **9.4.7 INSTALLATIES VOOR STROOMLOOS VERNIKKELEN**

Installaties voor stroomloos vernikkelen kunnen sterk uiteenlopen in aard en uitvoering. Voor kleine, enkelstuksbehandelingen kan een bekerglas van 5 of 10 liter voldoende zijn dat op een -bij voorkeur thermostatisch gestuurde- elektrische kookplaat wordt verhit.

Voor kleine series zijn de eenvoudige, handbediende baden geschikt. Voor grotere hoeveelheden werk kan stroomloos vernikkelen geautomatiseerd worden, niet alleen het transport van bad tot bad en de behandelingsduur daarin, maar ook de automatische temperatuurregeling en de aanvulling van verbruikte badbestanddelen.

Elektronisch gestuurde analyse- en doseerunits worden daarvoor gebruikt en in grotere installaties, die 50 tot 100 m<sup>2</sup> per uur behandelen, worden in afzonderlijke regeneratietanks ook afbraakstoffen uit de badvloeistoffen verwijderd. Om plaatselijke temperatuur- en concentratieverschillen te voorkomen is bij stroomloos vernikkelen een intensieve badbeweging noodzakelijk. Continu filtreren om fijne nikkel- of ijzerdeeltjes te verwijderen (met een magneet in de pompslang) is eveneens noodzakelijk. De ophanging van de werkstukken moet zodanig zijn dat de tegelijk met het nikkel ontwikkelde waterstof kan ontwijken. Op die manier werkend is een continu proces mogelijk.

#### 9.4.8 AFSCHIEDINGSSNELHEID EN LAAGDIKTE

Wanneer de eerste nikkellaag is afgescheiden verloopt de afscheidingsnelheid lineair met de tijd.  
De laagdikte volgt uit:

$$\text{laagdikte} = \text{afscheidingsnelheid} \times \text{behandelingstijd.}$$

De afscheidingsnelheid is afhankelijk van een groot aantal factoren:

Een hogere temperatuur veroorzaakt een hogere afscheidingsnelheid:  
50 °C : 2 µm/h, 95 °C : 20 µm/h  
zowel in een zwak zuur als in een alkalisch hypofosfietbad.

De *pH* is eveneens van invloed.

pH 5 : 10 µm/h, pH 4 : 8 µm/h  
bij overigens gelijkblijvende omstandigheden.

Het nikkelgehalte heeft invloed:

$$10 \text{ g/l NiCl}_2 : 15 \text{ µm/h, } 30 \text{ g/l NiCl}_2 : 35 \text{ µm/h.}$$

Andere complexeermiddelen, met uitzondering van citroenzuur, dat enige toepassing vindt, worden praktisch niet gebruikt. Veel andere factoren zijn eveneens van invloed, zoals de concentratie aan hypofosfiet, van de organische zuren en van bepaalde verontreinigingen en afbraakproducten van badcomponenten. Omdat deze factoren nooit afzonderlijk, maar altijd in combinatie werken is het moeilijk de afscheidingsnelheid van te voren te voorspellen. Praktijkmetingen moeten meestal uitsluitel geven.

#### 9.4.9 EIGENSCHAPPEN VAN STROOMLOOS VERKREGEN NIKKELLAGEN

De eigenschappen van stroomloos verkregen nikkellagen verschillen sterk van galvanisch verkregen nikkelneerslagen. Dit heeft zowel te maken met de andere afscheidingsmethode als met de aanwezigheid van fosfor of borium in het

.....

neerslag.

Deze verschillen in eigenschappen ontstaan zowel door de badsamenstelling als door de afscheidingsomstandigheden. Ook de aard van het substraat en van zijn voorbehandeling kunnen een belangrijke rol spelen.

Vooraf de 100% spreiding van stroomloos nikkel is een bijzonder voordeel.

#### **9.4.9.1 MECHANISCHE EIGENSCHAPPEN**

Een aantal belangrijke mechanische eigenschappen, dat zijn de elasticiteitsmodulus, de rekgrens en de treksterkte kunnen worden ondergebracht in het trekdiagram, vaak ook trekkromme genoemd.

De meeste gegevens zijn verzameld voor de nikkel-fosforlegeringen die uit een hypofosfietbad worden verkregen.

Het blijkt dat voor veel mechanische eigenschappen het fosforgehalte in de bedekking van grote invloed is.

#### **9.4.9.2 ELASTICITEITSMODULUS**

De elasticiteitsmodulus is een eigenschap die niet sterk afhankelijk is van het fosforgehalte of van het boriumgehalte.

Ook na een warmtebehandeling treden maar geringe veranderingen op.

Diverse onderzoekers vermelden voor de elasticiteitsmodulus waarden die tussen  $1,2$  en  $2,0 \times 10^5$  N/mm<sup>2</sup> (120-200 Gpa) liggen.

#### **9.4.9.3 TREKSTERKTE**

Gemiddelde waarden voor de treksterkte van stroomloos verkregen nikkelneerslagen zijn 450-500 N/mm<sup>2</sup> (0,45-0,50 Gpa).

Na een warmtebehandeling bij 300-600 °C daalt deze tot 200-320 N/mm<sup>2</sup> (0,20-0,32 Gpa).

Voor Ni-B neerslagen worden zulke uiteenlopende waarden gerapporteerd (de één wel 10 maal zo groot als de andere) dat vermelding daarvan geen zin heeft.

#### **9.4.9.4 VERVORMBAARHEID**

De vervormbaarheid van stroomloos nikkel is veel geringer dan van gegoten nikkel. Met gestandaardiseerde methoden werd 1-2% vervormbaarheid gemeten in afgescheiden toestand, terwijl na verhitting de vervormbaarheid nog maar 0,2% is. Ni-B legeringen halen ongeveer de helft van de vermelde waarden.

#### **9.4.9.5 HARDHEID**

De hardheid en de veranderingen van die hardheid door warmtebehandelingen zijn de uitvoerigst onderzochte mechanische eigenschappen van stroomloze nikkellagen.

.....

De hardheid, bepaald volgens de micro Vickers- of de Knoopmethode, bedraagt voor stroomloos nikkel 450-750 Vickers. Galvanisch afgescheiden nikkel heeft een Vickershardheid van 150 (voor hard nikkel) - 500 Vickers. Bij warmtebehandelingen van fosforhoudend stroomloos nikkel moet men onderscheid maken tussen lage temperaturen tot circa 200 °C en hogere temperaturen van 280-400 °C en hoger.

Bij verhitting tot circa 200 °C treden geen belangrijke veranderingen in de hardheid op. Alleen bij een laag fosforgehalte van 1-3% neemt de hardheid toe tot 500 à 600 Vickers. Geheel anders gedraagt zich fosforhoudend nikkel bij verhitting tot 400 °C. Daarbij wordt een toename in de hardheid verkregen van rond 500 Vickers tot 1000 à 1100 Vickers. Galvanisch afgescheiden nikkel-fosforlegeringen vertonen hetzelfde gedrag. Galvanisch nikkel wordt bij zulk een warmtebehandeling 100 Vickerseenheden zachter.

Als men nikkel-boriumlegeringen zeer lange tijd (tot 40 weken) verhit op een matige temperatuur van 200-300 °C ontstaat een hardheid van 1800-2000 Vickers.

#### **9.4.9.6 WRIJVINGSCOËFFICIËNT EN SLIJTVASTHEID**

De hardheid van stroomloze nikkelneerslagen hangt nauw samen met de wrijvingscoëfficiënt en vooral de slijtvastheid. Slijtage is een gecompliceerd verschijnsel dat meestal opgebouwd is uit verschillende verschijnselen die tegelijk optreden, zoals verspanen, oppervlaktevermoeiing, vreten (koud lassen) en tribochemische reacties. De wrijvingscoëfficiënt bepaalt de weerstand die een stroomloos nikkeloppervlak biedt aan wrijving ten opzichte van stroomloos nikkel of een ander materiaal. Hiervoor bestaat een grote verscheidenheid aan gestandaardiseerde meetmethoden. Stroomloos nikkel heeft meestal een lage wrijvingscoëfficiënt, het heeft goede glij-eigenschappen.

.....

#### 9.4.9.7 FYSISCHE EIGENSCHAPPEN

Wij bespreken hier de algemene fysische eigenschappen:

- dichtheid
- smeltpunt
- thermische uitzettingscoëfficiënt
- thermische geleidbaarheid.

De elektrische en magnetische eigenschappen worden besproken onder 9.4.9.12 en 9.4.9.13.

#### 9.4.9.8 DICHTHEID

De dichtheidsmetingen van stroomloos nikkel zijn het meest uitgevoerd voor Ni-P neerslagen, tabel 9.15.

TABEL 9.15 Dichtheid van stroomloze nikkelneerslagen

% legeringselement	Ni-P	Ni-B
0	8,9	8,9
4	8,5	
5	-	8,25*)
1	8,3	
8	8,1	
10	7,9	
1	7,8	
12,5	7,68	

\*) Na een warmtebehandeling op 760 °C verminderd tot 7,9.

#### 9.4.9.9 SMELTPUNT

Zuiver nikkel smelt bij 1455 °C.

Hoe meer legeringsbestanddelen het stroomloze nikkel bevat, hoe lager het smeltpunt.

Uit een hydrazinebad verkregen is het smeltpunt 1440 °C.

Ni-P met 8% P heeft een smeltpunt van 890 °C.

Ni-B legeringen met 4,3% B smelten bij 1350 °C en met 5% B bij 1080 °C.

#### 9.4.9.10 THERMISCHE UITZETTINGSCOËFFICIËNT

De uitzetting door warmte van zuiver nikkel is  $13,3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ . Voor Ni-P met 8% P is dit  $13 \times 10^{-6}$  en voor Ni-B met 5% B  $10 \times 10^{-6}$ .

Deze waarden verschillen dus niet veel van zuiver nikkel.

.....

#### 9.4.9.11 WARMTEGELEIDING

Het warmtegeleidingsvermogen van stroomloos nikkel is sterk afhankelijk van het gehalte aan legeringselement.

Voor zuiver nikkel bedraagt dit 0,909 W/cmK.

Voor stroomloos nikkel met 8 à 10% P vindt men waarden van 0,06-0,09 W/cmK.

#### 9.4.9.12 ELEKTRISCHE EIGENSCHAPPEN

De voornaamste elektrische eigenschappen die voor stroomloos nikkel van belang zijn, zijn de elektrische weerstand (of zijn reciproke waarde, de geleidbaarheid) en de oppervlakteweerstand.

Zuiver nikkel heeft een elektrische weerstand van  $6,103 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}$ .

Voor Ni-P met 3% P werd gevonden  $30 \mu\Omega$ , bij 5% P is dit  $72 \mu\Omega$  en bij 8% P  $110 \mu\Omega$ .

Na een warmtebehandeling veranderen deze waarden aanzienlijk; na verhitting op  $600^\circ\text{C}$  was de waarde voor 5% Ni-P nog maar  $20 \mu\Omega$ .

Voor Ni-B legeringen worden soortgelijke waarden gevonden, zoals  $90 \mu\Omega$  voor 5% Ni-B. Ook deze waarde daalt tot ongeveer de helft na een warmtebehandeling.

Over de oppervlakteweerstand van stroomloos nikkel is niet zoveel bekend. De gevonden waarden lopen sterk uiteen. Dit kan het gevolg zijn van oppervlakte-effecten.

Gemeld zijn  $30 \mu\Omega$  voor Ni-P met 10% P en  $15 \mu\Omega$  voor 7% Ni-B.

#### 9.4.9.13 MAGNETISCHE EIGENSCHAPPEN

De zuivere metalen ijzer, nikkel en kobalt zijn samen met enige metalen uit de groep van de zeldzame aardmetalen (gadolinium en terbium) ferromagnetisch. Ze worden door een magneet aangetrokken en ze kunnen zelf ook tot magneten worden gemaakt. Deze magnetische eigenschappen kunnen al naar de samenstelling van legeringen van deze metalen en de behandeling die ze hebben ondergaan sterk uiteenlopen.

Stroomloos nikkel en nikkel-kobaltlegeringen zijn zeer belangrijk geworden voor de vervaardiging van magnetische geheugenelementen. De nikkel-kobaltfosforlegeringen voor magnetische geheugens kunnen niet alleen stroomloos worden verkregen, maar ook galvanotechnisch en door toepassing van PVD-technieken.

Magnetisatie,  $M$ , is de invloed van een uitwendig magneetveld op een medium. Deze is meestal evenredig met de sterkte van het magnetisch veld. Ferromagnetische materialen ondergaan een tamelijk sterke magnetisatie in een zwak magneetveld.

Men kan de magnetische eigenschappen van een ferro-magnetisch materiaal beschrijven aan de hand van een hysteresisdiagram.

Een niet-magnetisch stuk van een ferromagnetisch materiaal wordt onder invloed van de magnetische inductie of fluxdichtheid,  $B$ , veroorzaakt door een geleidelijk groeiend magnetisch veld,  $H$ , zelf magnetisch. Deze magnetisatie



.....

bereikt een maximum, de verzadigingsmagnetisatie,  $B_S$ , die ook bij een toenemende magnetische inductie niet verder groeit.

De eenheid van magnetische inductie is de Gauss,  $G$  of  $G_S$ .

Het aardmagnetisch veld heeft een sterkte van circa 0,5 Gauss. Een grotere eenheid van magnetische inductie is de Tesla,  $T_C$ .

1 Tesla is 10 000 Gauss.

Heft men de magnetische inductie op dan verdwijnt het magnetisme van het proefstuk niet geheel, maar er blijft een stuk remanent magnetisme over met de waarde van  $B_R$ .

Pas door een tegengestelde magnetische inductie kan men dit remanent magnetisme naar nul terugbrengen.

De kracht, die daarvoor nodig is, heet de coërcitiefkracht,  $H_C$ , die gemeten wordt in Oersted,  $Oe$ .

Afhankelijk van de waarde van  $H_C$  noemt men een ferromagnetisch materiaal 'hard' of 'zacht'. Zacht magnetische materialen zijn gemakkelijk magnetiseerbaar, maar verliezen deze magnetisatie ook weer snel. Hard magnetische materialen zijn moeilijker magnetiseerbaar, ze hebben veelal een hoger verzadigingspunt en ze zijn moeilijker te demagnetiseren.

Het opnemen van andere elementen in stroomloze nikkelneerslagen kan de magnetische eigenschappen in sterke mate veranderen. Deze toevoegingen zijn vooral fosfor, borium en kobalt.

Stroomloze nikkelneerslagen met 8 tot 10 à 11% fosfor zijn ferromagnetisch en met meer dan 12% fosfor zijn ze niet magnetisch.

Door een warmtebehandeling kunnen zwak magnetische materialen met 6% fosfor een veel sterker magnetisme krijgen.

De coërcitiefkracht wordt daardoor groter, het materiaal wordt magnetisch harder.

Stroomloos nikkel met 3-6% P heeft een coërcitiefkracht van 20-80  $Oe$ ; met 7-9% is dat 1-2  $Oe$ , maar na een warmtebehandeling wordt dit 100-300  $Oe$ .

Nikkel-boriumlegeringen zijn slechts zwak ferromagnetisch. Dit ferromagnetisme wordt groter door een warmtebehandeling.

Stroomloos nikkel dat met hydrazine als reductiemiddel is verkregen heeft de ferromagnetische eigenschappen van zuiver nikkel.

In het bijzonder Ni-P legeringen met kobalt erin ondervinden een sterke invloed van hun magnetisch gedrag. Dit verklaart de grote toepassing van Ni-Co-P legeringen voor magnetische geheugens.

Bij de warmtebehandeling ontstaan nikkelfosfiden, zoals  $Ni_3P_7$ ,  $Ni_7P_3$  en  $Ni_5P_2$ .

Over de magnetische eigenschappen van stroomloos nikkel is een grote hoeveelheid gespecialiseerde literatuur verschenen.

Een andere toepassing van stroomloos nikkel is het aanbrengen van elektromagnetische afscherming (shielding) op kunststof huizen van elektronische apparatuur, waardoor straling naar buiten wordt voorkomen en ook storende straling, die soms zeer gevoelige apparatuur kan beschadigen, wordt tegengehouden.

.....

#### 9.4.9.14 CHEMISCHE EIGENSCHAPPEN

De chemische eigenschappen van stroomloze nikkelneerslagen, en in het bijzonder de chemische weerstand tegen invloeden van buiten bepalen -vaak in combinatie met hardheid, slijtvastheid en wrijvingscoëfficiënt- de toepassing voor tal van doeleinden.

Corrosieweerstand is een belangrijke eigenschap die zowel dient voor de bescherming van elektronische componenten als voor tal van onderdelen in de machinebouw, de textielindustrie, de auto-industrie en nog vele andere bedrijfstakken.

Belangrijk is daarbij de poreusheid, die volgens een logaritmische schaal afneemt met toenemende laagdikte. In het algemeen is bij stroomloze nikkel een laagdikte van 30  $\mu\text{m}$  nodig voor een porievrij neerslag. (Galvanisch verkregen nikkellagen zijn pas porievrij bij een laagdikte van 50  $\mu\text{m}$ .)

#### 9.4.9.15 LANGS STROOMLOZE WEG VERKREGEN NIKKELLEGERINGSLAGEN

In het voorgaande zijn reeds enige nikkellegeringen ter sprake gekomen, zoals de nikkel-fosforlegeringen met uiteenlopende fosforgehalten, de nikkel-boriumlegeringen en bij de bespreking van geheugenelementen de nikkel-kobalt-fosforlegeringen.

Veel andere stroomloos verkregen nikkellegeringen zijn ontwikkeld. Van veel daarvan zijn de technische mogelijkheden van de legeringsafscheiding onderzocht, maar er zijn voor deze legeringen nog geen praktische toepassingen gevonden. Met enige oudere legeringen is dat wel het geval.

Van de binaire legeringen, vaak met fosfor of borium als legeringsbestanddeel noemen we:

Ni-Sn, Ni-Zn, Ni-Re, Ni-Fe, Ni-W.

Ternaire legeringen zijn:

Ni-P-B, Ni-Cu-P.

Een belangrijke toepassing is het afscheiden van nikkel-wolfram-fosforlagen op eenlingkristallen van galliumarsenide, een belangrijk halfgeleidermateriaal. Het verkrijgen van een goede hechting, vaak een grote moeilijkheid, kan door een geschikte voorbehandeling worden gerealiseerd.

#### 9.4.9.16 STROOMLOOS VERKREGEN NIKKELCOMPOSITIEN

Compositien zijn vooral verkregen met stroomloos nikkel. De toegepaste gedispergeerde materialen zijn hoofdzakelijk:

- siliciumcarbide
  - diamant
  - chroomcarbide
  - molybdeendisulfide
  - aluminiumoxide
- Teflon (PTFE) en andere fluorkoolstofverbindingen ( $\text{CF}_x$ ).

.....

#### 9.4.9.17 TOEPASSINGEN VAN STROOMLOOS VERNIKKELEN

Het aantal toepassingen van stroomloos vernikkelen is groot en het is in de loop der jaren steeds groter geworden. Wij noemen hier slechts enige toepassingen van stroomloze nikkellagen die in het voorgaande nog niet besproken zijn.

In de auto-industrie wordt vooral gebruik gemaakt van de slijtvaste eigenschappen van stroomloos nikkel. Typische toepassingen zijn onderdelen van versnellingsbakken, carburateurs, nokkenassen en onderdelen van de air-conditioningapparatuur.

In de chemische industrie treft men stroomloos nikkel aan in filters, compressoren, kleppen en warmtewisselaars.

In de elektronica vindt men stroomloos nikkel voor afschermingen van straling, bij de vervaardiging van printplaten, connectors en halfgeleider-elementen, radarantennes en golfpijpen van radar, alsmede harde schijven voor computers.

In de elektrotechniek treft men aan bedieningsknoppen, contactmaterialen en schakelaars.

Bij de gaswinning en -distributie vindt men vooral slijtvaste en corrosievaste toepassingen zoals kleppen, afsluiters en meetinstrumenten.

In de grafische industrie ziet men stroomloos nikkel toegepast op plaatsen waar men ook vaak hardchromium gebruikt. Op drukwalsen kan men zeer gladde oppervlakken verkrijgen.

Bij hydraulische apparatuur gebruikt men stroomloos nikkel op kleppen in cilinders en op zuigers. Vooral de slijtvastheid is hier van belang.

In de kunststoffenindustrie zijn het walsen, kleppen, molens, extruders, diverse matrijzen en onderdelen van poederspuitapparatuur.

In de levensmiddelenindustrie treft men aan molens, afsluiters, pompen, walsen en afvalapparatuur met chemisch nikkel.

Talrijke toepassingen zijn er in de luchtvaart: flenzen, bouten, onderdelen van gyroscopen, kleppen, turbine-assen en tal van andere toepassingen.

In de algemene machinebouw treft men aan onderdelen van draaibanken, hefboomen, roterende assen, meetapparatuur, bouten en moeren.

In de mijnbouwindustrie is het zowel de corrosievastheid als de slijtvastheid van stroomloos nikkel die van belang zijn. Onderdelen van graaf- en boormachines, kleppen, tandwielen en afsluiters.

.....

Bij de chemische en de off-shore industrie is vooral de corrosievastheid gecombineerd met de slijtvastheid van belang. Huizen, flenzen, kleppen, pompen, afsluiters en koppelingen met schroefdraad zijn daar voorbeelden van.

In de ruimtevaart heeft men te maken met instrumentonderdelen, koppelingen, schroefdraadartikelen en optische spiegels.

In de textielindustrie treft men aan spoelen, draadgeleiders, hefbomen, assen, bouten en verbindingen.

#### 9.4.9.18 UITWISSELINGSVERNIKKELLEN

Uitwisselingsvernikkelen treft men aan in de emailindustrie. Bij éénlaagemaileren wordt het vers gebeitste staal vernikkeld in een nikkeldip of nikkelflash. Dit gebeurt in een oplossing van 10-20 g/l nikkelsulfaat bij 80 °C. Er wordt 0,2-0,4 g nikkel per m<sup>2</sup> afgescheiden (eenzijdig). Het nikkelbad moet worden vervangen als het 10 g/l ijzer bevat.

#### 9.5 STROOMLOOS KOBALT NEERSLAAN

Stroomloos afgescheiden kobaltneerslagen worden hoofdzakelijk in de elektronica gebruikt voor magnetische geheugenelementen. Het neerslag kan op de meeste metalen worden verkregen. De hypofosfiet kobaltbaden zijn alkalisch, één bad met aminoboraan als reductiemiddel werkt bij een zwak zure pH. Het neerslag is tamelijk hard, 400 Vickers, maar de hardheid kan door een warmtebehandeling gedurende één uur op 500 °C tot 800 Vickers toenemen. De wrijvingscoëfficiënt tussen twee vlakken is 0,08.

TABEL 9.16 Stroomloze kobaltbaden

	1	2	3	4	5	6	7	8
CoCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	g/l 30	30	7,5	27,1	30	30	-	-
CoSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	g/l -	-	-	-	-	-	24	25
NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	g/l 20	20	3,5	9	20	20	20	-
dimethylaminoboraan	g/l -	-	-	-	-	-	-	4
Na-citraat · 2 H <sub>2</sub> O	g/l 84,5	29,6	27,4	90	35	35	70	-
NH <sub>4</sub> Cl	g/l 50	50	12,5	45,3	50	50	-	-
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	g/l -	-	-	-	-	-	40	-
NH <sub>4</sub> OH	-	-	-	-	tot pH 10	-	-	-
Na laurylsulfonaat	g/l -	-	0,015	-	-	-	0,1	-
Na succinaat *)	g/l -	-	-	-	-	-	-	2,5
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	g/l -	-	-	-	-	-	-	15
pH	9,5	9,5	8,2	8,4	9-10	9,5	8,5	5,0
temp., °C	92	92	80	75	-	95	92	70
afsch. snelh., µm/min	113	250	-	-	18	-	30	215

\*) het zout van barnsteenzuur.

.....

## 9.6 STROOMLOOS VERIJZEREN

Voor stroomloze ijzerneslagen bestaat niet veel belangstelling. Voor de legeringsneslagen nikkel-ijzer en kobalt-ijzer zijn er enige toepassingen voor magnetische geheugenelementen.

Een ijzerbadsamenstelling is de volgende:

FeSO <sub>4</sub>	g/l	30
Seignettezout	g/l	50
NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	g/l	10
pH		8-10
temp., °C		95

## 9.7 STROOMLOOS VERTINNEN

Tin kan op drie manieren stroomloos op een metalen ondergrond worden neergeslagen:

- door een uitwisselingsproces
- door contactvertinnen
- door een autokatalytisch vertinproces.

### 9.7.1 STROOMLOOS UITWISSELINGSVERTINNEN

Stroomloos uitwisselingsvertinnen wordt reeds jaren toegepast voor het aanbrengen van een dun tinlaagje op zuigers van automotoren om de wrijving te verminderen en de inlooptijd van de motoren te verkorten, tabel 9.17.

TABEL 9.17 Stroomloos uitwisselingsvertinnen

Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	g/l	10
NaOH	g/l	20
KCN	g/l	40
SnCl <sub>2</sub>	g/l	20
temp., °C		40-80
SnCl <sub>2</sub>	g/l	8-16
thio-ureum	g/l	80-90
zoutzuur (d=1,19)		10-20 ml
temp., °C		50-100
duur		5 min
K <sub>2</sub> Sn(OH) <sub>6</sub>	g/l	60
KCN	g/l	120
KOH	g/l	7,5
temp., °C		60

.....

## 9.7.2 STANNAATPROCES VOOR ALUMINIUM

Onder de handelsnaam Alstan wordt een proces op de markt gebracht, dat nauw verwant is aan de zinkaatprocessen, maar dat enige duidelijke voordelen heeft. Hierbij wordt een gelijkmatig oppervlak verkregen door onderdompeling in een zure vloeistof, bijvoorbeeld salpeterzuur-fosforzuur, die het gehele oppervlak bedekt met een dunne laag aluminiumoxide.

Vervolgens vindt onderdompeling plaats in een stannaatbad, waarna direct (zonder spoelen) een dunne galvanische laag uit een speciaal bronsbad wordt neergeslagen. Omdat dit bad naast complex kopercyanide ook stannaat bevat is een tussenspoeling niet nodig en zelfs ongewenst, want men verkleint door direct doorwerken de kans op tussentijdse oxidatie.

De gecombineerde dompel- en elektrolytische voorbehandeling geeft een goede hechting tussen het aluminium en de daarop aangebrachte galvanische laag. Het stannaatproces wordt toegepast voor keukenartikelen, beslagdelen voor de meubel-industrie, gietstukken voor auto's, sierstrippen voor het in- en uitwendige van auto's, druk- en kalenderwalsen en -cilinders, elektrische contacten, elektronische chassis en producten uit plaatmateriaal.

De voornaamste voordelen boven het zinkaatproces zijn een betere corrosie-weerstand, een betere hechting van de galvanische lagen en een betere thermische stabiliteit, terwijl bovendien een goede soldeerbaarheid wordt verkregen.

In vergelijking met een anodiseerproces als voorbehandeling van aluminium voor het galvaniseren, zijn de belangrijkste voordelen van het stannaatproces de minder kritische temperatuur- en stroomdichtheidseisen, terwijl een betere vervormbaarheid en een beter elektrisch geleidingsvermogen worden verkregen.

Het stannaatproces is geschikt om op grote verscheidenheid van aluminiumlegeringen te worden toegepast. Zowel bij de zinkaatbehandeling als bij het fosforzuuranodiseren moet men namelijk in veel gevallen de badsamenstelling van het voorbehandelingsbad aanpassen aan de legering die wordt behandeld.

Het stannaatproces, bekend als Alstan 70 omvat de volgende stappen:

- ultrasoon dampontvetten of emulsiereinigen
- mild alkalisch reinigen
- spoelen
- zuurdip in salpeterzuur-waterstoffluoride
- spoelen
- stannaatbehandeling 30 s bij 30 °C
- zonder spoelen elektrolytisch verbronzen
- spoelen.

## 9.7.3 WEISSKOCHEN VAN KOPER EN MESSING

Door het koken van voorwerpen van koper of messing in een oplossing van een tinzout (Weisskochen) ontstaat een dunne tinlaag, die het onderliggende

.....

metaal tegen verkleuring beschermt en eventueel een decoratieve functie kan vervullen. Het proces is verouderd en het wordt nog maar weinig toegepast. Bij ionenuitwisseling gaat een onedeler metaal in oplossing om het edeler tin neer te slaan (het principe van de verkoperde spijker). Koper en koperlegeringen zijn edeler dan tin, zodat daarop geen stroomloze vertinning door ionenuitwisseling zou kunnen plaatsvinden.

Als men echter aan een alkalische stannaatoplossing ook nog cyanide toevoegt, wordt het koper door complexvorming 'verstopt'. Het te bedekken metaal wordt daardoor onedeler en tinafscheiding is mogelijk. Hoewel met stannietbaden (met tweewaardig tin) dit proces ook mogelijk is, wordt als regel met stannaatbaden (vierwaardig tin) gewerkt, omdat die stabiel zijn.

Ook zijn baden op kaliumbasis stabielere dan die op natriumbasis.

#### **9.7.4 STROOMLOOS DOMPELVERTINNEN OP STAAL EN ZINK**

Met een tin(II)sulfaatoplossing kan men een witte finish op staaldraad verkrijgen.

SnSO <sub>4</sub> g/l	1,5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , ml/l	7
temp., °C	82-kokend

Op zink kan men met een tin(II)sulfaatoplossing van 90 g/l bij kamertemperatuur een dun tinneerslag krijgen.

#### **9.7.5 STROOMLOOS CONTACTVERTINNEN**

Bij het contactproces wordt een onedeler metaal, meestal aluminium, maar ook wel zink, met het te vertinnen voorwerp in contact gebracht. Men kan dezelfde vertinoplossingen gebruiken als bij het uitwisselingsproces. Op het aluminium of zink wordt twee- à driemaal zoveel tin neergeslagen als op het te behandelen metaal zelf.

Dit tin moet bij stannaatbaden regelmatig worden verwijderd, omdat het Sn(VI) reduceert tot Sn(II), met als gevolg donkere neerslagen.

Gedeelten van het werkstuk, die zich ver van het contactmetaal bevinden, krijgen minder of in het geheel geen tinneerslag. Daarom werkt men wel met aluminiumkorrels, die een gelijkmatiger bedekking geven.

.....

## 9.7.6 AUTOKATALYTISCH VERTINNEN OP KOPER

Als men een tin(II)chloride-oplossing in een warme oplossing op koper laat inwerken ontstaat een tinneerslag volgens de reactie



Deze reactie is belangrijk bij het vervaardigen van printplaten.

In drie uur tijd ontstaat een laagdikte van 8  $\mu\text{m}$ .

Eventueel kan men op deze tinlaag nog stroomloos een dunne loodlaag aanbrengen om betere soldeereigenschappen te verkrijgen.

## 9.8 STROOMLOOS VERLODEN

Stroomloos verladen van staal is mogelijk door een uitwisselingsproces waarvan tabel 9.18 het recept geeft.

Het doel van de fluoridetoevoeging is ijzer, na oxidatie aan de lucht, tot Fe(III) als  $\text{FeF}_3$  neer te slaan. Het kan dan niet meer storen.

TABEL 9.18 Stroomloos uitwisselingsverladen

Pb	g/l	15
Na-citraat	g/l	135
$\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$	g/l	10
lijm	g/l	1
temp., °C		90
pH		5,0

Op koper kan lood stroomloos worden afgescheiden uit het bad vermeld in tabel 9.19.

TABEL 9.19 Stroomloos verladen van koper

$\text{PbO}$	g/l	3,8
NaCN	g/l	26,3
NaOH	g/l	105
temp., °C		82-93

## 9.9 STROOMLOOS VERZILVEREN

Het edele metaal zilver kan gemakkelijk uit zijn verbindingen worden vrijgemaakt.

Op onedeler metalen ontstaat uit een zilveroplossing door uitwisseling gemakkelijk een zilverneerslag.



.....

### 9.9.1 STROOMLOOS UITWISSELINGSVERZILVEREN

Praktisch elke zilveroplossing kan worden gebruikt om op een ander onedeler metaal een zilverneerslag te vormen door ionenuitwisseling. Het proces stopt als het gehele oppervlak met zilver bedekt is, hetgeen meestal het geval is bij een laagdikte van omstreeks 0,1  $\mu\text{m}$ . Het gaat hier dus meer om kleuren dan om echt verzilveren.

Soms voegt men aan de oplossingen zinkpoeder toe om een soort contactverzilvering te verkrijgen.

Dit proces verloopt alleen in zeer verdunde oplossing bevredigend. In een hoger geconcentreerd bad ontstaat gemakkelijk een los of poedervormig 'contactzilver' dat een slechte hechting heeft en in de galvanotechniek wordt dit voorkomen door het gebruik van een zilverstrike, zie 8.3.13.2.

### 9.9.2 STROOMLOOS PASTAVERZILVEREN

Het wrijf- of pastaverzilveren vindt plaats met een penseel, doekje of zelfs met de vingers (handschoenen!). Nadat de pasta is aangebracht worden de voorwerpen vaak verwarmd om de afscheidingsnelheid te vergroten. Het is een typisch ambachtelijk proces, dat nauwelijks nog wordt toegepast.

Een samenstelling van verzilverpasta geeft tabel 9.20.

TABEL 9.20 Verzilverpasta

$\text{AgNO}_3$	g/l	6
$\text{NH}_4\text{Cl}$	g/l	6
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	g/l	10
$\text{CaCO}_3$	g/l	10
water		tot pasta

### 9.9.3 REDUCTIEVERZILVEREN

Tal van reductiemiddelen kunnen worden gebruikt om uit een zilveroplossing zilver neer te slaan, ook op niet-metalen. Hiertoe behoren de krachtige reductiemiddelen hypofosfiet of aminoboraan, tabel 9.21.

TABEL 9.21 Reductie verzilveren met aminoboraan

$\text{Na Ag(CN)}_2$	g/l	1,83
$\text{NaCN}$	g/l	1
$\text{NaOH}$	g/l	0,75
dimethylaminoboraan	g/l	2
stabilisator thiureum	ml/l	0,75-1
temp., °C		50-70

Ook andere stabilisatoren kunnen worden gebruikt, zoals thiosulfaat en mercaptobenzothiazol, waardoor wordt voorkomen dat in het gehele bad spontane zilverafscheiding optreedt.

De afscheidingsnelheid is circa 7  $\mu\text{m}/\text{uur}$ .

.....

De oppervlakken, zowel metaal als niet-metaal moeten worden gesensibiliseerd door tin(II)chloride.

#### 9.9.4 VERZILVEREN VAN SPIEGELS

Voor het vervaardigen van spiegels wordt het zeer goed gereinigde glas eerst behandeld met een tin(II)chlorideoplossing, gespoeld en vervolgens bespoten met een zilveroplossing en tegelijk met een reductiemiddel. Dit gebeurt met een spuit met twee spuitkoppen. De nog aan het glas hechtende sporen van gehydrolyseerd tinchloride zorgen voor de afscheiding van zilver, tabel 9.22.

TABEL 9.22 Verzilveren van spiegels

SnCl <sub>2</sub>	g/l	100
HCl, ml/l		10-100
kamertemperatuur		
<i>Verzilveren</i>		
AgNO <sub>3</sub>	g/l	50
NH <sub>4</sub> OH		tot troebeling is opgelost
AgNO <sub>3</sub>		toedruppelen tot juist weer troebeling optreedt
<i>Reductiemiddel</i>		
dextrose	g/l	100
salpeterzuur		5 ml/l
ethanol, ml		200
water		tot 1 liter
twee weken in het donker laten staan.		

Ook reductiemiddelen op basis van formaldehyde en hydrazine (kankerverwekkend) worden gebruikt. Het mengsel van zilvernitraat en ammonia mag niet indrogen. Het dan ontstaane knalzilver is zeer explosief.

De spiegel moet na grondig spoelen en drogen door een aantal laklagen worden beschermd. Soms wordt eerst nog stroomloos verkoperd.

Opmerking: een soortgelijke techniek als bij het verzilveren van spiegels kan ook worden gebruikt voor het vervaardigen van koperspiegels en goudspiegels.

#### 9.10 STROOMLOOS VERGULDEN

Goud is nog edeler dan zilver, zodat het eenvoudiger uit zijn oplossingen wordt vrijgemaakt. Onder bepaalde omstandigheden moet men zelfs oppassen dat niet alle goud spontaan wordt afgescheiden.

Stroomloos vergulden kan plaatsvinden door ionenuitwisseling, door het contactproces en door een reductieproces.



### **9.10.1 STROOMLOOS UITWISSELINGSVERGULDEN**

Voor het stroomloos ionenuitwisselingsvergulden kan praktisch elke badvloei-stof worden gebruikt die ook voor het elektrolytisch vergulden wordt gebruikt. Vaak zijn de samenstellingen echter veel eenvoudiger en ze bevatten goud-chloride of goudcyanide.

De dunne uitwisselingsneerslagen, die met goud kunnen worden verkregen, brengt men meestal aan op koper of messing. De literatuur geeft echter ook wel enige aanwijzingen voor het uitwisselingsvergulden op moeilijker metalen, zoals wolfram en molybdeen.

In het Duits wordt het uitwisselingsproces vaak aangeduid als Sudvergulden, afgeleid van Sieden = koken. In het Nederlands is deze uitdrukking verbasterd tot het onbegrijpelijke zoetvergulden.

### **9.10.2 STROOMLOOS CONTACTVERGULDEN**

Het contactproces voor vergulden is in de literatuur vaak beschreven. Men gaat uit van een verdunde goudoplossing die nog verschillende andere zouten bevat. Er wordt een galvanische stroom opgewekt door zink onder te dompelen in een natriumchlorideoplossing, die met de goudoplossing in verbinding staat. Het zink wordt elektrisch geleidend met het te vergulden voorwerp verbonden. Het proces zakt zo nu en dan in betekenis terug, om dan plotseling voor nieuwe toepassingen, zoals vulpen en horloge-onderdelen weer op te duiken.

### **9.10.3 STROOMLOOS REDUCTIEVERGULDEN**

Omdat goud zo'n edel metaal is liggen de reductieprocessen voor goudaf-scheiding voor de hand. Diverse reductiemiddelen zijn daarvoor beproefd, zoals natriumhyposofiet, hydrazinehydraat en andere. Toch schijnt het dat men hier niet te maken heeft met een zuiver reductieproces, maar dat ionenwisseling ook een rol speelt.

Tabel 9.23 geeft een doorsnede van de vele recepten voor stroomloos vergulden die in de literatuur worden genoemd.

TABEL 9.23 Stroomloos vergulden

Swan en Gostin, hypofosfiet

KAu(CN) <sub>2</sub>	g/l	2
NH <sub>4</sub> Cl	g/l	75
Na-citraat	g/l	50
NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	g/l	10
pH		7-7,5
temp., °C		93 ± 1

Brookshire

		<u>1</u>	<u>2</u>
AuCN	g/l	2,0	20,0
NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	g/l	10,0	100,0
KCN	g/l	0,2	80,0
pH		7,5	13,5
temp., °C		96	96

Ewaza en Ito

		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
KAu(CN) <sub>2</sub>	g/l	2	1	1	3
KCN	g/l	5	3	1	5
Na-acetaat	g/l	5	5	1	1
NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	g/l	15	12	9	15
sulfaminezuur	g/l	5	3	2	3
pH		3	4	3-4	3-4
temp., °C		75	70	70	80

Ewaza en ito, goud-nikkel

		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
KAu(CN) <sub>2</sub>	g/l	1	2	3
glycine	g/l	10	5	20
etheendiaminetartraat	g/l	50	50	50
NiCl <sub>2</sub>	g/l	0,13	1,3	0,7
NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	g/l	5	5	3
pH (met NaOH)		8,0	8,0	8,0
temp., °C		85	85	85

Gostin en Swan, hydrazine

KAu(CN) <sub>2</sub>	g/l	3
NH <sub>4</sub> -citraat	g/l	90
hydrazinehydraat	g/l	0,0002
pH (met NH <sub>4</sub> OH)		7-7,5
temp., °C		92-95

.....

Luce

		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
HAuCl <sub>4</sub>	g/l	9,9	5,1	19,7
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	g/l	202	-	-
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	g/l	-	190	-
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	g/l	-	-	201
NH <sub>4</sub> Cl	g/l	80	80	80
cyclohexamine	g/l	129	129	-
hydrazine	g/l	58	58	-
hydroxylamine	g/l	-	-	66
pH (met NH <sub>4</sub> OH)		>10	>10	>10
temp., °C		85	85	85

Walton

		<u>1</u>	<u>2</u>
KAu(CN) <sub>2</sub>	g/l	28,0	28,0
citroenzuur	g/l	60,0	-
wijnsteenzuur	g/l	-	60,0
HWO <sub>4</sub>	g/l	45,0	45,0
NaOH	g/l	16,0	16,0
N, N diglycine, Na-zout	g/l	3,75	11,25
ftaalzuur, mono K-zout	g/l	25,0	35,0
pH		5,0-5,5	5,0-5,5
temp., °C		88-93	88-93
agglatie		snel	snel

Ammoniabad

		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
KAu (CN) <sub>2</sub>	g/l	6,5	6,5	6,5	6,5
Na-citraat	g/l	-	30	30	30
PdCl <sub>2</sub>	g/l	5	2	2	2
NH <sub>4</sub> OH (28 gew%)		500 ml	500 ml	500 ml	500 ml
formaldehyde (37 gew%)		-	10	-	-
NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	g/l	-	-	-	10

Thioureumbad

		<u>1</u>	<u>2</u>
KAu (CN) <sub>2</sub>	g/l	5	5
thioureum	g/l	25	20
NH <sub>4</sub> -citraat	g/l	20	30
CoCl <sub>2</sub>	g/l	30	15
pH		6,5	7,0
temp., °C		83-87	85-90

.....

Borohydridebad

		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
KAu (CN) <sub>2</sub>	g/l	5,8	1,45	0,86
KCN	g/l	13,0	13,0	6,5
KOH	g/l	11,2	11,2	11,2
KBH <sub>4</sub>	g/l	21,6	21,6	10,8
temp., °C		75	75	75

## 9.11 STROOMLOOS PALLADINEREN

Stroomloos verkregen palladiumlagen zijn vervormbaar en geschikt voor contacten, contactplaatsen op printplaten en elektronische schakelapparatuur. Ze werden gebruikt als een minder kostbare vervanging voor goud of rodium. Palladium is inmiddels sterk in prijs gestegen tot circa 4x de goudprijs. Met speciale baden kan een zeer sterke hechting, op een onderlaag van nikkel worden verkregen. Ook roestvast staal kan direct met stroomloos palladium worden bedekt.

Voor koper en koperlegeringen is een tussenlaag van nikkel nodig. Ook stroomloos nikkel is daarvoor geschikt. Tabel 9.24 geeft een badsamenstelling.

TABEL 9.24 Stroomloos palladiumbad

PdCl <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	g/l	10
seignettezout	g/l	19
etheendiamine	g/l	25,6
koel de vloeistof tot 20 °C en voeg dan toe		
NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	g/l	4,1
pH corrigeren met HCl		0,5
temp., °C		60-73

In de literatuur worden ook stroomloze baden genoemd voor platina, rodium en ruthenium. Die vinden echter geen technische toepassing.