

Chemische Metallisierung – Außenstromlose Verfahren (ChemMet)

1 Einführung

Die Studierenden lernen die Prinzipien der chemischen Metallisierung kennen. Sie führen die außenstromlose Verkupferung, Verzinnung und Vernickelung von verschiedenen Substraten durch und sind in der Lage die Systeme und Prozesse zu beschreiben.

2 Grundlagen der außenstromlosen Abscheidung von Metallen

Bei der stromlosen Metallabscheidung handelt es sich streng genommen nur um eine „nach außen“ strom-lose Abscheidung. Zur Reduktion der in den Lösungen vorhandenen Metallionen ist wie bei jeder elektrolytischen Abscheidung eine „Quelle“ bzw. ein „Elektronenspender“ (Reduktionsmittel) erforderlich.

Die verschiedenen Möglichkeiten der „stromlosen Abscheidung“ unterscheiden sich in der Art und Weise der verschiedenen Reduktionsmittel.

Wesentlich für technische Anwendungen ist vor allem die Tatsache, dass die Existenz dieser Verfahren die Voraussetzung für die Metallisierung von Plasten bzw. anderen nichtleitenden Substraten schafft.

2.1 Zementation, Ionenaustauschverfahren

Eintauchen des zu beschichtenden Metalls in die Salzlösung eines edleren Metalls (z.B. Fe in Cu- oder Au-Salzlösung), Ausbildung von Lokalelementen an der Oberfläche des Metalls, Verfahren nur begrenzt anwendbar, dünne, oft schlecht haftende Schichten.

2.2 Kontaktabscheidung

Das zu überziehende Metall wird mit einem „Hilfsmetall“ leitend (Draht, direkter Kontakt) verbunden. Hilfsmetall und zu überziehendes Metall bilden ein galvanisches Element. Das Hilfsmetall fungiert als Anode und ist unedler als das zu beschichtende und abzuscheidende Metall. Dadurch sind auch stärkere Überzüge möglich.

2.3 Reduktive Metallabscheidung

Die reduktive Metallabscheidung ist die wichtigste Methode zur stromlosen Metallabscheidung von Nickel, Kupfer, Silber und Gold.

Die Abscheidung des Metalls erfolgt durch chemische Reduktion. Folgende Komponenten sind in den Elektrolyten zur reduktiven Metallabscheidung enthalten:

1. Metallsalz in geringer Konzentration
2. Reduktionsmittel (Natriumhypophosphit: NaH_2PO_2 ; Formaldehyd: HCHO ; Natriumborhydrid: NaBH_4 ; Hydrazin: $\text{H}_2\text{N-NH}_2$) u.a.
3. Puffersubstanzen zur pH-Wert-Einstellung;

4. Komplexbildner (z.B. zur Verhinderung der Hydroxidausfällung im alkalischen Gebiet sowie schwer löslicher Reaktionsprodukte wie z.B. NiHPO_3)
5. Stabilisatoren zur Verzögerung der Spontanzerersetzung (in homogener Lösung), im einfachsten Fall Metallionen, z.B. für die Nickelabscheidung Pb^{2+} oder Cd^{2+} in niedriger Konzentration von ca. 1 mg/l. Da die Stabilisatoren mit in den Nickelniederschlag eingebaut werden (maximal erlaubt sind z.Z. 0,01 % Cd oder 0,1 % Pb im Niederschlag), müssen diese Metalle z.B. durch Bismut- oder Antimon-Ionen (Bi^{3+} bzw. Sb^{3+}) ersetzt werden. Für die Kupferabscheidung werden S- und Se-Verbindungen verwendet: z.B. SCN^- und SeCN^- .
6. Glanzbildner
7. Abscheidungsbeschleuniger, z.B. zur schnelleren Nickelabscheidung werden Fluoride bzw. Succinate (Salze der Bernsteinsäure) zugegeben.

Bemerkungen und Reaktionsgleichungen

Bei der reduktiven Metallabscheidung handelt es sich um chemische Reaktionen, die thermodynamisch erlaubt sind, aber erst in Gegenwart eines Katalysators schnell verlaufen. Als Katalysator fungiert das abzuscheidende Metall selber, bzw. am Anfang das Grundmetall und/oder Edelmetallkeime, die zur Aktivierung aufgebracht wurden. Vollzieht sich die Metallabscheidung unerwünschterweise auch innerhalb der Lösung, so spricht man von Spontanzer- \rightarrow setzung (typisch z.B. für Versilberungslösungen).

Neben den gewünschten Reduktionsreaktionen laufen auch Parallelreaktionen ab, die ebenfalls das Reduk-tionsmittel verbrauchen und die „Ausbeute“ verringern (Metallmenge, die theoretisch mit der eingesetzten Reduktionsmittelmenge abgeschieden werden könnte).

Die Abscheidungsreaktionen verlaufen bei Zimmertemperatur oft zu langsam, so dass bei höheren Tempe-raturen gearbeitet werden muss.

Reaktionsbeispiele

Chemische Kupferabscheidung (alkalische Lösung)

Bruttoreaktion:



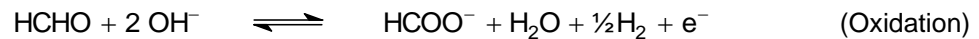
An Hand der Reaktionsgleichungen erkennt man, dass die Grundkomponenten Kupfersulfat, Formaldehyd, und Natriumhydroxid ständig ergänzt werden müssen, um die Konzentration dieser Stoffe annähernd konstant zu halten. Andererseits verändert sich der Elektrolyt dadurch, dass die Konzentrationen der Umsetzungsprodukte Natriumformiat und Natriumsulfat kontinuierlich ansteigen. Die Einsatzdauer eines Elektrolyten wird mit dem MTO-Wert (metal turn over) charakterisiert, der angibt, wie oft die im Elektrolyten vorhandene Metallmenge komplett ausgetauscht bzw. ergänzt wurde.

Teilreaktionen:

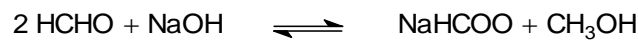
1. Katodische Reduktion der Kupferionen nach Abspaltung der Komplexbildner



2. Anodische Oxidation des Formaldehyds

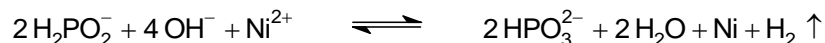


Nebenreaktion: Disproportionierung von Formaldehyd zu Natriumformiat und Methylalkohol (Cannizzaro-Reaktion)

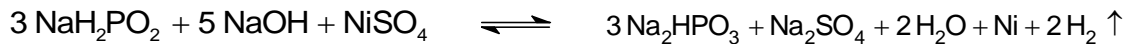


Chemische Nickelabscheidung (saure Lösung)

Bruttoreaktion:

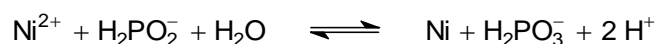
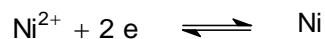


bzw. da wesentlich mehr Wasserstoff als Nickel abgeschieden wird



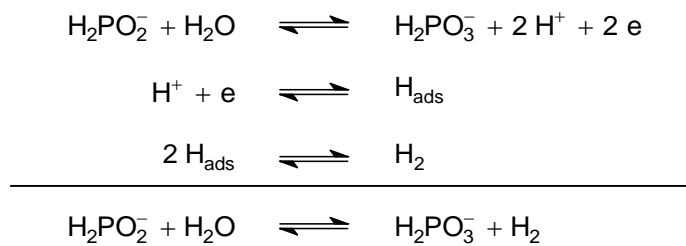
Bei Chemisch-Nickel-Elektrolyten nehmen entsprechend diesen Gleichungen die Konzentrationen an Natriumhydrogenphosphit bzw. -dihydrogenphosphit (je nach pH-Wert) und Natriumsulfat zu. Insbesondere die Phosphit-Konzentration hat einen entscheidenden Einfluss auf die Schichteigenschaften der Nickel-Phosphor-Schichten.

Hauptreaktionen: Metallabscheidung

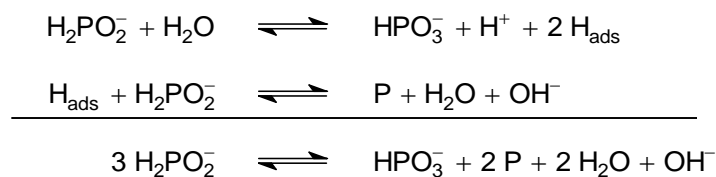


Dadurch sinkt der pH-Wert während der Nickelabscheidung.

Nebenreaktionen: Wasserstoffentwicklung



Einbau von Phosphor in die Nickelschicht (direkter Mechanismus)



Bei der chemischen Vernicklung mit Hypophosphit entsteht eine Nickel-Phosphor-Legierung. Der P-Gehalt ist insbesondere vom pH-Wert abhängig, mit sinkendem pH-Wert steigt der Phosphor-Gehalt. Parallel dazu sinkt die Abscheidungs-geschwindigkeit. Auch aus alkalischen Lösungen kann Nickel mit Hypophosphit abgeschieden werden. Als weitere Reduktionsmittel können Hydrazin oder Alkylaminborane (Bor-Wasserstoff-Verbindungen) eingesetzt werden. Mit letzteren entstehen Nickel-Bor-Legierungen.

Zur Elektrochemie der stromlosen Metallabscheidung

Im folgenden Bild aus [3] sind die katodischen und anodischen Stromdichte-Potential-Kurven abgebildet. Am Mischpotential sind katodischer und anodischer Strom gleich groß [3].

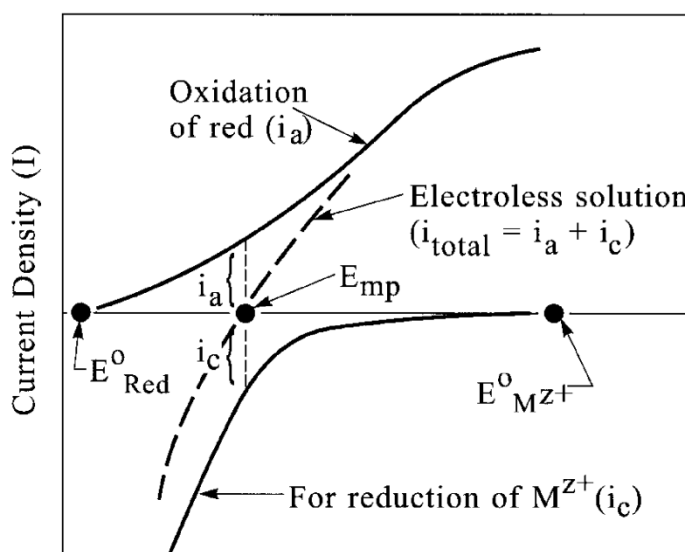
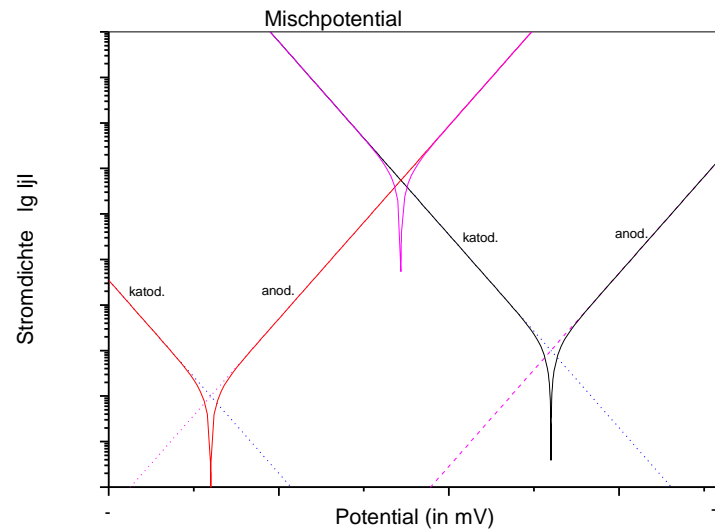


Fig. 1. Current-potential curves for a generalized electroless deposition reaction. The dashed line indicates the curve for the complete electroless solution. The partial anodic and cathodic currents are represented by i_a and i_c , respectively. Adapted from ref. 28.

Im nächsten Bild ist dieser Stromdichte-Potential-Verlauf in halblogarithmischer Form dargestellt.



2.4 Aufdampfverfahren

Verdampfen von Metall im Hochvakuum und Niederschlägen auf der Unterlage (Metall, Nichtmetall) „PVD-Verfahren“

Ferner: Verdampfen metallhaltiger chemischer Verbindungen, die sich an der Oberfläche des zu überziehenden Materials unter Metallabscheidung zersetzen (thermisch, analoges Prinzip: Halogenlampen) „CVD-Verfahren“. PEVD und PECVD sind obige Verfahren mit Plasmaunterstützung.

2.5 Thermisches Spritzen (Flammen-, Lichtbogen- und Plasmaspritzen)

Siehe Praktikum zum Teilgebiet „Physikalische Verfahren der Oberflächentechnik“ FG Plasma- und Oberflächentechnik zur reduktiven Metallabscheidung.

3 Durchführung

3.1 Verkupfern eines Eisenstabes durch Zementation

Eisenstäbe sind entsprechend vorzubehandeln (Entfetten und Beizen, mit Tri und HCl 1:1) und in einem 1 M sauren Kupfersulfatelektrolyten durch Tauchabscheidung (Ladungsaustausch) zu beschichten (Zeit 2-10 min).

Auf welche Weise kann eine haftfeste Kupferbeschichtung auf Eisen erreicht werden?

3.2 Stromlose Verzinnung von Cu-Stäben

Vorbehandelte Kupferproben (Entfetten und Beizen, mit Tri und HNO₃ 1:1) sind in einem Elektrolyten geeigneter Zusammensetzung zu verzinnen. Elektrolytzusammensetzung und Arbeitsbedingungen:

12 ml/l HCl (konz.)	T = 80 °C (nicht kritisch)
80 g/l Thioharnstoff	t = 10 bis 15 min
18 g/l SnCl ₂	Rührung nicht erforderlich

Hinweis: zunächst ungelöste bzw. ausgefallene Elektrolytbestandteile, hauptsächlich Thioharnstoff, gehen beim Erwärmen zum größten Teil in Lösung.

Warum scheidet sich Kupfer auf dem unedleren Zinn ab?

3.3 Vernickeln eines Kupferstabes mit Hilfe eines Hilfsmetalls (s. Pkt. 2.2)

Ein Kupfer- und ein Eisenstab werden nach einer HNO₃-Beize mit anschließender Spülung in eine 2 M NiCl₂-Lösung getaucht und außerhalb der Lösung miteinander verbunden. Die NiCl₂-Lösung ist auf 60 °C zu erwärmen, Zeit: 15-30 min.

Welches Stromdichte-Potential-Diagramm können Sie analog verwenden?

3.4 Stromlose Vernicklung von Aluminium und seinen Legierungen

Al-Stäbe sind nach folgender Technologie zu beschichten:

1. Entfetten und Beizen in 20 %iger NaOH; T = 60 °C, t = 20-30 s
2. Spülen
3. Zn-Ni-Tetrafluoroborat-Lösung

}	T: RT
}	fertige Lösung
}	t=0,5 -1 min

 - 325 ml/l 40 %ige HBF₄
 - 103 g/l NiCO₃
 - 14 g/l ZnO
 - 40 g/l NH₄BF₄
 - mit Ammoniak auf pH 4 einstellen
4. Spülen
5. Vernickeln in

}	T = 85-90 °C
---	--------------

 - 30 g/l NiSO₄·7H₂O
 - 20 g/l NaH₂PO₂·H₂O
 - 25 g/l Milchsäure
 - 5 g/l Propionsäure
 - 1 mg/l Pb²⁺ als Pb(NO₃)₂
 - pH = 4,8
6. Spülen

3.5 Beschichten von ABS-Teilen

Variante I (ionogene Aktivierung)

Eine ABS-Probe ist wie folgt zu galvanisieren: 1 µm Cu – reduktiv und 10 µm Ni – galvanisch

Einige Angaben zur Technologie:

1. Chrom-Schwefelsäure-Beize

280 g/l H ₂ SO ₄	T = 65 ± 2 °C
450 ml/l H ₂ O	t = 10 ... 20 min
220 g/l CrO ₃	
2. Intensives Spülen!
3. Sensibilisierung (neu ansetzen; keine eingetrübten Lösungen verwenden!)

10 ... 20 g/l SnCl ₂	T = 20 °C
20 ... 30 g/l HCl (konz.)	t = 1 ... 5 min
4. Spülen
5. Ionogene Aktivierung

0,5 ... 2 g/l PdCl ₂	T = 20 °C
10 ... 15 g/l HCl (konz.)	t = 1 ... 5 min
pH = 2,2	
6. Spülen

7. Reduktive Verkupferung (kommerzieller Elektrolyt Enthone 872)

Cu ²⁺ (als CuSO ₄)	0,05 mol/l	
Quadrol:	0,07 mol/l	
OH ⁻ (als NaOH)	0,2 mol/l	pH > 12
Formaldehyd (37 %ige Lösung)	10 ml/l	

(Einarbeitung ist notwendig) T = 43 °C; Stabilisatoren S- und Se-Verbindungen mit Konzentrationen im Bereich von einigen mg/l

8. Spülen

9. Galvanische Vernicklung (WATTS-Nickelelektrolyt mit Glanzzusätzen)

Schichtdicke 10 µm
 j = 2 A/dm² T = 55 °C

Variante II (kolloidale Aktivierung):

Eine weitere ABS-Probe ist mit 1 µm Nickel reduktiv und 20 µm Kupfer galvanisch zu beschichten. Angaben zu den zur Verfügung stehenden Lösungen:

1. ABS-Beize: Siehe Variante I, Pkt. 1

2. Intensives Spülen

3. Salzsäure 10 %ig

T = 25 °C
 t = 2 min

(ohne nachträgliches Spülen, Achtung bei Teilen mit Schöpfwirkung!)

4. Kolloidale Aktivierung

120 g/l HCl	T = 25 ... 30 °C
0,1 g/l PdCl ₂	t = 3 ... 5 min
2 g/l SnCl ₂	

5. Spülen

 6. Beschleunigungslösung (7 %ige HBF₄)

175 g/l 40 %ige HBF ₄	T = 25 ... 30 °C
	t = 2 ... 5 min

7. Spülen

8. Chemische Vernicklung

21 g/l NiCl ₂ · 6 H ₂ O	T: 40 °C
24 g/l Na ₂ PO ₂ · H ₂ O	t: 10 min
45 g/l Na-citrat	
30 g/l NH ₄ Cl	
0,5 mg/l Bi ³⁺ (z.B. als Bi(acetat) ₃)	
pH 9	

9. Spülen

10. Galvanisch Verkupfern

Schichtdicke 20 µm
 Schwefelsaurer Kupferelektrolyt
 j = 4 A/dm² T = 20 °C

4 Vorbereitungsfragen

Zu Praktikumsbeginn sind die vollständigen, detaillierten technologischen Schritte für die galvanische Glanzverkupferung bzw. –vernicklung von ABS-Plasteteilen schriftlich vorzulegen (s.o.).

Schichtdicken:

1. Probe: chem. Kupfer 1 μm ; galv. Nickel 10 μm

2. Probe: chem. Nickel 1 μm , galv. Kupfer 20 μm

Berechnen Sie die Expositionszeiten für die galvanische Nickel- bzw. Kupferabscheidung zur Verstärkung der stromlos aufgetragenen Schichten!

Das Versuchsprotokoll besteht neben diesen Technologien aus einer kurzen Einschätzung der Versuchsergebnisse (was passiert?) und ist spätestens 2 Wochen nach Durchführung des Versuchs abzugeben. Die angefertigten Proben sind beizulegen.

Beantworten Sie die folgenden Fragen:

1. Erklären Sie mittels der Redoxpotentiale von Kupfer und Eisen sowie von Kupfer und Zinn die Vorgänge bei den Aufgaben 3.1 und 3.2. Wie kann Stahl galvanisch vercupfert werden (s. Pkt. 3.1)?
2. Welche Prozessschritte sind notwendig, um Aluminium zu beschichten? Erläutern Sie das Zinkat-Verfahren! Welche Reaktion findet mit dem Aluminium statt (Reaktionsgleichung)?
3. Welche Rolle spielt die Autokatalyse bei der chemischen Metallisierung?
4. Welche Vorteile hat die ansonsten teurere stromlose Metallisierung gegenüber der galvanischen Metallabscheidung?
5. Geben Sie die Lewis-Formeln für Hypophosphorige und Phosphorige Säure sowie für Formaldehyd an!
6. Welche Eigenschaften haben die Nickel-Phosphor-Legierungen? Wie wirkt sich ein unterschiedlicher Phosphorgehalt aus (niedrigere P-Gehalt 3-5 m-%, mittlerer P-Gehalt 5-10 m-%, hoher P-Gehalt 10-15 m-%)?
7. Um welchen Kunststoff handelt es sich beim ABS und warum wird insbesondere ABS zur Metallisierung verwendet?
8. Für welche Prozesse wird die stromlose Verkupferung bzw. Vernicklung angewandt?
9. Wie kann Kupfer chemisch vernickelt werden?
10. Schreiben Sie die Reaktionsgleichungen für die ionogene Aktivierung auf!
11. Suchen Sie sich jeder eine Redoxreaktion aus, zur Darstellung in einem Stromdichte-Potential-Diagramm.

5 Literatur

- [1] Kunststoff-Galvanisierung, Handbuch für Theorie und Praxis
 Eugen G. Leuze Verlag Saulgau/Württ.
- [2] C. Petrow, Galvanisieren von Kunststoffen, Lehrheft: Textteil und Bildteil 1984
 (erhältlich beim Betreuer des Versuches)
- [3] Eugene J. O'Sullivan
 Fundamental and Practical Aspects of the Electroless Deposition Reaction
 In Advances in Electrochemical Science and Engineering, Volume 7.
 Edited by Richard C. Alkire, and Dieter M. Kolb; 2001 Wiley-VCH Verlag GmbH:
 ISBNs: 3-527-29830-4 (Hardcover); 3-527-60026-4 (Electronic)

6 Anhang

Tabelle 1: Eigenschaften und Merkmale der Chemisch-Nickel-Verfahren:

Phosphorgehalt in %	niedrig 2 - 4	mittel 6 - 8	hoch 10,5 - 12
Härte HV ₁₀₀			
wie abgeschieden	650 - 750	550 - 550	450 - 500
wärmebehandelt bei 200 °C	600 - 800	550 - 650	550 - 600
wärmebehandelt bei 400 °C	950 - 1050*	900 - 1000	900 - 950
wärmebehandelt bei 600 °C	900 - 1000	800 - 850	850 - 900
Bruchdehnung (%)	0,1	0,1 - 0,4	0,5 - 1,5
Dichte (g/cm ³)	8,28	8,12 - 7,95	7,85 - 7,65
lineare Wärmeausdehnungszahl (10 ⁻⁶ /K)	9	9 - 13	14
Elektrischer Widerstand (μΩ·cm)	20 - 30	40 - 70	120
reines Nickel 7 μΩ·cm			
Taber Abraser Index Abrieb (mg/100 cyc.) wie abgeschieden	12 - 16	18 - 28	20 - 25
wärmebehandelt bei 400 °C	8 - 12	12 - 16	12 - 18
Korrosionsbeständigkeit:			
Porosität Ferroxyd	schlecht	gut	Sehr gut
Salzsprühnebelttest DIN 50 021 SS	schlecht	schwach	Sehr gut
Alkalisalze	schwach	gut	Sehr gut
Erdöl	schlecht	gut	Sehr gut
Saure Salze	schlecht	schwach	gut
Mineralsäure	schlecht	schlecht	schlecht
	* bei 340 °C		

