

DURNI-DISP[®] DNC 520 SiC

aussenstromlos abscheidendes NiP-Verfahren mit eingelagertem Siliziumcarbid zur Erzeugung von Schichten mit hohen Haftreibwerten

DNC 520 SiC ist ein Verfahren zur aussenstromlosen Abscheidung von Nickel-Phosphor-Legierungen mit eingelagerten SiC-Partikeln, welches speziell entwickelt wurde zur Abscheidung harter Überzüge mit einer Mischhärte im Abscheidungszustand von 650 HV 0,02 ± 100.

DNC 520 SiC eignet sich für die Beschichtung von metallischen Werkstoffen.

Der Phosphorgehalt der Niederschläge liegt zwischen 9 und 13 %. Die Überzüge besitzen eine hohe Verschleissbeständigkeit, Taber-Abrasertest, Reibrolle CS10:

< 1 mg/ 1000 U min⁻¹
< 8 mg/ 5000 U min⁻¹
<10 mg/ 10000 U min⁻¹

Durch eine Wärmebehandlung (12 h, 280 °C, Schutzgasatmosphäre) kann die Härte der NiP – Matrix auf 1.000 HV 0,02 ± 50 gesteigert werden.

Zur gleichmässigen Beschichtung nach dem **DNC 520 SiC** – Verfahren sollten die Werkstücke auf Trommeldrehgestellen befestigt werden. Die Drehgeschwindigkeit sollte 1 U min⁻¹ betragen. Die Abscheidungsgeschwindigkeit liegt bei einem neu angesetzten Elektrolyten bei 10 – 15 µm/h.

DNC 520 SiC wird in 5 flüssigen Konzentraten geliefert. **DNC 520 SiC Make up** und **DNC 520 SiC Replenisher 1** sowie **DNC SiC Tensid A** und **DNC SiC Tensid B** werden zum Neuansatz benötigt, während **DNC 520 SiC Replenisher 1**, **DNC 520 SiC Replenisher 2** und verdünnter Ammoniak bzw. Natriumcarbonat zum Ergänzen dienen.

Behälter und Ausrüstung

DNC 520 SiC kann in bestehenden Anlagen zur chemischen Vernickelung eingesetzt werden, wobei anodisch geschützte Edelstahlwannen als Behältermaterial eingesetzt werden müssen.

Die Beheizung soll mit anodisch geschützten Edelstahldampfschlangen oder elektrischen Tauchbadwärmern (Mantel: Edelstahl) erfolgen.

Eine Absaugvorrichtung ist zur Entfernung von Sprühnebeln oder Dämpfen notwendig. Während Betriebsstillstandzeiten sollte der Elektrolyt mit einem Deckel verschlossen werden, um bei oder nahe der Arbeitstemperatur Verdunstungsverluste zu vermeiden und das Einschleppen von Schmutzpartikeln aus der Umgebung zu verhindern.

Filtration und Bewegung

Einmal täglich sollte der **DNC 520 SiC** – Elektrolyt (vorzugsweise zum Arbeitsschluss) über einen Beutelfilter in die Reservewanne gepumpt werden. Es ist zu beachten, dass das gesamte Siliziumcarbid aus der Arbeitswanne entfernt wird.

Um eine optimale Durchmischung der z.B. über eine Tropfdosierung zufließenden **DNC 520 SiC Replenisher 1** und **2** zu gewährleisten, ist mindestens eine Umwälzung des 8 – 10 fachen Elektrolytvolumens/h notwendig.

Die Tauchkreiselpumpe und alle Rohrleitungen sowie das Filtergehäuse sollten ebenfalls aus Edelstahl gefertigt sein.

Arbeitsbedingungen

Make up:

destilliertes oder deionisiertes Wasser: 76 Vol.-% (elektrische Leitfähigkeit < 5 µS/cm)

DNC 520 SiC Make up: 18 Vol.-% (enthält 222 g/L Natriumhypophosphit)

DNC 520 SiC Replenisher 1: 4,2 Vol.-%

Der pH-Wert ist nach dem Ansatz auf Sollwert bei ca. 20 °C mittels konz. Ammoniak chemisch rein (Verbrauch ca. 1,5 L/100 L Elektrolyt) oder bei ammoniumfreier Betriebsweise mit Natriumcarbonatlösung (60 – 75 g/L) einzustellen.

Wird nach einem Neuansatz eine Fehlmenge an Natriumhypophosphit bemerkt, so muss diese mittels **DNC 520 SiC Make up** ergänzt werden und nicht mit **DNC 520 SiC Replenisher 2**. Nur damit ist ein optimales Verhältnis der Chemikalien gewährleistet.

Nach Einstellung des pH-Wertes werden **DNC SiC Tensid A** (5 mL/100 Liter Elektrolyt) und **DNC SiC Tensid B** (2,5 mL/100 Liter Elektrolyt) addiert. Zuletzt werden 20 g/Liter gereinigtes Siliziumcarbid (siehe Reinigung S.3) zugegeben und auf das Endvolumen aufgefüllt. Nach einer Durchmischungszeit von 20 Minuten ist der Elektrolyt betriebsbereit.

Regenerierung:	DNC 520 SiC Replenisher 1 DNC 520 SiC Replenisher 2 15%iges Ammoniak	120 g/L Nickel 648 g/L Natriumhypophosphit 600 mL/L Ammoniak
Dosierverhältnis:	mit Ammoniak mit Na ₂ CO ₃ 75 g/L	1 : 1 : 0,44 1 : 1 : 2,4
Arbeitstemperatur:	88 – 92 °C	
pH-Wert:	4,5 – 4,8 (gemessen bei 20 °C, elektrometrisch)	
Nickelgehalt:	5,0 ± 0,5 g/L	
Reduktionsmittel:	40 ± 3 g/L	
Achtung:	Um eine Überstabilisierung zu vermeiden, wird wie folgt regeneriert: Bei einem Reduktionsmittelgehalt < 37 g/L, bis 37 g/L grundsätzlich mit DNC 520 SiC Replenisher 2 (0) stabiliser free. Von 37 g/L bis 40 g/L in der gewohnten Weise mit DNC 520 SiC Replenisher 2.	
Literbelastung:	0,5 – 1,0 dm ² /L	
Abscheidungs- geschwindigkeit:	10 – 15 µm/h (je nach pH-Wert, Temp.)	
Bewegung:	Teilebewegung erforderlich	

Make up

Vor Neuansatz bzw. Erstanatz eines **DNC 520 SiC** – Elektrolyten sind alle Anlagenteile, die mit der **DNC 520 SiC** – Elektrolytlösung in Berührung kommen, mit konzentrierter Salpetersäure zu behandeln. Nach gründlicher Spülung vorgenannter Aggregate mit Wasser und destilliertem Wasser ist die am Filter austretende Wasserqualität zu überprüfen. Sie sollte eine elektrische Leitfähigkeit von 5 µS/cm nicht übersteigen.

Das zum Ansatz benötigte Volumen an destilliertem Wasser wird vorgelegt. Nach Einschalten des Filterkreislaufs gibt man die **DNC 520 SiC** Ansatzchemikalien hinzu und füllt auf das Endvolumen auf. Nach Aufheizen auf Arbeitstemperatur wird der pH-Wert kontrolliert.

Reinigung des Siliziumcarbids (Mengenangaben für ein Volumen von 100 L Elektrolyt)

Verwendet werden können die Siliziumcarbidqualitäten der nachfolgend aufgeführten Hersteller:

Firma	Typ	Korngrösse Ø= ds50-Wert	ds90-Wert
H.C.STARCK	UF-05	Ø 1,4 µm	3,8 µm
H.C.STARCK	UF-10	Ø 0,7 µm	1,8 µm
H.C.STARCK	UF-15	Ø 0,55 µm	1,4 µm
ESK-SiC	NF10	Ø 0,9 µm	2,2 µm
ESK-SiC	NF15	Ø 0,7 µm	1,4 µm.

2 kg Siliziumcarbid werden mit 5 – 6 Liter destilliertem oder deionisiertem Wasser (elektrische Leitfähigkeit $< 5 \mu\text{S/cm}$) und 20 mL **DNC SiC Tensid A** versetzt. Unter Rühren werden vorsichtig 600 mL Schwefelsäure 96 % rein zugegeben und ca. 15 Minuten gerührt. Die Suspension wird nach ca. 1 – 2 Stunden dekantiert, mit destilliertem Wasser (ca. 5 Liter) versetzt, erneut gerührt und dekantiert. Der Waschvorgang wird 2 – 4 mal wiederholt.

Arbeitshinweise

Die stromlos zu vernickelnden Teile werden nach sorgfältiger Vorbehandlung einfach in die **DNC 520 SiC** – Lösung solange eingetaucht, bis die gewünschte Schichtdicke erreicht ist.

Wird im **DNC 520 SiC** nicht gearbeitet, so ist es sinnvoll, das **DNC 520 SiC** abzukühlen ($t < 40 \text{ }^\circ\text{C}$), um eine maximale Lebensdauer und Stabilität der Lösung zu erreichen. Die Lebensdauer beträgt 6 – 8 Metallturnover (30 – 40 g/L Ni).

Basismaterialien

DNC 520 SiC kann verwendet werden für die Beschichtung von metallischen Werkstoffen. Die riag Oberflächentechnik stellt ihnen gerne die für den Anwendungsfall notwendige Vorbehandlungsvorschrift zur Verfügung.

Temperatur

Die normale Arbeitstemperatur liegt zwischen 88 und 92 °C, Optimum für Start: 90 °C. Geringere Temperaturen senken die Abscheidungsrate. Eine Bewegung der **DNC 520 SiC** - Lösung während des Aufheizens und Abkühlens ist notwendig, um lokale Überhitzungen zu vermeiden.

Instandhaltung des Elektrolyten

Zur Erzielung einer optimalen Abscheidungsgeschwindigkeit ist es notwendig, die unter "Arbeitsbedingungen" vorgesehenen Parameter einzuhalten. Unter normalen Arbeitsbedingungen können mit 1 Liter **DNC 520 SiC Replenisher 1** ca. 75 dm² á 25 µm Schichtdicke beschichtet werden. Für eine Volumeneinheit **DNC 520 SiC Replenisher 1** sind 1,0 Volumenteil **DNC 520 SiC Replenisher 2** und 0,44 Volumenteil verdünnter Ammoniak bzw. 2,4 Volumenteile Natriumcarbonatlösung zu ergänzen.

Es sollte darauf geachtet werden, dass die Lösung nicht mehr als 10% vom Grenzmetallgehalt abweicht. Ergänzungen sollten häufiger und in kleinen Mengen langsam zugesetzt werden oder bei grösseren Volumina über z.B. eine Tropfdosierung vorgenommen werden.

Je nach Durchsatz sollte man täglich (morgens und abends) Analysen des Nickelgehaltes und Reduktionsmittelgehaltes durchführen. Ein Metallturnover (MTO) wird erzielt, wenn 5,0 g/L Nickel aus der Lösung abgeschieden wurden; ein Metallturnover wird ebenfalls erzielt nach Verbrauch von 42,0 mL/L **DNC 520 SiC Replenisher 1**.

Bei Elektrolytverlusten infolge Umpumpens, Undichtigkeiten oder Fehlmanipulationen muss die verlorene Menge an Elektrolyt eruiert und durch die entsprechende Menge (siehe auch Make up) an **DNC 520 SiC Make up** und **DNC 520 SiC Replenisher 1** ergänzt werden.

Stabilisatorgehalt

Bei verschiedenen Arbeitsweisen mit dem Elektrolyten, sei es aufgrund der Teile (z.B. Gestell oder Trommel), anlagenbedingt (grosse oder kleine Flächen) oder Kundenwunsch (geringe oder hohe Schichtstärke) kann es notwendig sein, den Stabilisatorgehalt zu erhöhen oder zu erniedrigen. Der Stabilisatorgehalt wird auf der Produktetikette mit der Produkt-Bezeichnung (in Klammer in % der häufigsten Verwendung) angezeigt.

DNC XXX Replenisher 2 (70)

Beispiel: Konzentration Stabilisator: 70 % der Normalvariante. Sollte ein Wechsel notwendig sein, so beraten wir gerne.

pH-Wert

Der pH-Arbeitsbereich liegt bei 4,5 – 4,8. Ein neuangesetzter Elektrolyt sollte mit einem pH-Wert von 4,5 – 4,6 angefahren werden. Die Überwachung sollte elektrometrisch erfolgen (gemessen bei $t = 20\text{ °C}$).

pH-Wert-Korrektur

Zur pH-Senkung verwendet man Schwefelsäure ca. 10 % (60 mL Schwefelsäure 96 % rein/L), zur pH-Erhöhung Ammoniak ca. 15 % (600 mL/L Ammoniak 25 %) oder Natriumcarbonatlösung (60 – 75 g/L).

Achtung! Bei ammoniumfreiem Betrieb des Elektrolyten darf eine pH-Wert-Anhebung bei Temperaturen $>35\text{ °C}$ nur mit Natriumcarbonat erfolgen, CO_2 – Entwicklung!

Abwasserbehandlung

DNC 520 SiC und seine Spülwässer müssen vor dem Ablassen in die Kanalisation entgiftet und neutralisiert werden. Abwasserbehandlungsmethoden werden bei Bedarf von riag mitgeteilt.

Gefahren- und Sicherheitshinweise

Diese sind den Sicherheitsdatenblättern für **DNC 520 SiC Make up** und **DNC 520 SiC Replenisher 1** und **2** zu entnehmen. Die für den Umgang mit Ammoniak, Natronlauge und Natriumcarbonatlösung relevanten DIN-Sicherheitsdatenblätter sind beim jeweiligen Lieferanten anzufordern.

Die **DNC 520 SiC Make up** sowie die **DNC 520 SiC Replenisher 1** und **2**, und die Ammoniaklösung bzw. Natriumcarbonatlösung sollten bei Temperaturen von $10 - 25\text{ °C}$ gelagert werden. Sollte durch zu tiefes Abkühlen einmal etwas auskristallisieren, so müssen die Lösungen auf $> 20\text{ °C}$ erwärmt werden, wobei Rühren sinnvoll ist.

Die **DNC 520 SiC Make up** und die **DNC 520 SiC Replenisher 1** und **2**, Ammoniak- bzw. Natriumcarbonatlösung sollten nicht mit Haut und Augen in Berührung kommen. Im Schadensfall mit viel kaltem Wasser spülen und bei Augenverletzungen einen Arzt aufsuchen bzw. hinzuziehen.

Informationspflicht innerhalb der Lieferkette gemäss Art. 33 (1) REACH-VO

Wenn der Grenzwert von 0,1 Masse-% (w/w) eines besonders besorgniserregenden Stoffes (SVHC – Substance of Very High Concern) in einem verbauten Teilerzeugnis überschritten wird, muss dies innerhalb der Lieferkette kommuniziert werden. Im vorliegenden Falle kann in der abgeschiedenen DNC- Beschichtung ein Anteil von mehr als 0,1 Masse-% (w/w) des SVHC-Stoffes Blei enthalten sein (Blei, CAS-Nr. 7439-92-1, EG-Nr. 231-100-4). Durch dieses Dokument kommt die riag Oberflächentechnik AG ihrer Informationspflicht gemäß Artikel 33 (1) REACH-VO, innerhalb der Lieferkette, nach.

Haftung

Die vorliegende Betriebsanleitung wurde unter Berücksichtigung des Stands der Technik sowie der geltenden Normen erstellt und beruht auf langjährigen Erkenntnissen und Erfahrungen von riag. Das Einhalten dieser Betriebsanleitung und der beschriebenen Methoden beim Kunden/Anwender können von riag nicht überwacht werden. Das Arbeiten mit Produkten von riag muss den örtlichen Verhältnissen entsprechend angepasst werden. Insbesondere bei Nichtbeachtung der vorliegenden Betriebsanleitung, unsachgemässer Anwendung der Methoden, eigenmächtigen technischen Veränderungen, fehlender oder mangelhafter Wartung der technischen und notwendigen Geräte/Apparaturen und beim Einsatz von nichtqualifiziertem Personal übernimmt riag keine Haftung für Schäden, Verluste oder Kosten. Für durch riag oder ihre Erfüllungsgehilfen entstandene Schäden haftet riag nur bei Vorsatz oder grober Fahrlässigkeit.

riag behält sich zudem das Recht vor, ohne vorherige Mitteilung Änderungen bezüglich der Produkte, Methoden und Betriebsanleitung vorzunehmen.

Wir liefern und leisten zu den im Internet unter www.riag.ch einsehbaren Allgemeinen Lieferbedingungen der Vereinigung Lieferfirmen für Oberflächentechnik VLO (Link „AGB“, Dokument „Allgemeine Lieferbedingungen“, Version 5/2018), die wir Ihnen auf Anforderung auch gerne zusenden.

Auf dieses Geschäft findet das materielle Schweizer Recht (Obligationenrecht) unter Ausschluss des Kollisionsrechts und völkerrechtlicher Verträge, insbesondere des Wiener Kaufrechts, Anwendung.

riag Oberflächentechnik AG
Murgstrasse 19a
CH-9545 Wängi
T +41 (0)52 369 70 70
F +41 (0)52 369 70 79
riag.ch
info@riag.ch

Analytik – Analysemethoden

Bevor eine Analyse des Elektrolytes durchgeführt werden kann, müssen ca. 20 mL **DNC 520 SiC** Elektrolyt zentrifugiert werden. Die überstehende klare Lösung wird analysiert.

Analysenvorschrift

Nickel

Sollwert: 5,0 g/L Ni

benötigte Reagenzien: Na₂EDTA 0,1 mol/L
Ammoniaklösung konzentriert
Murexidverreibung (1 g Murexid und 99 g Natriumchlorid)
Deionisiertes Wasser

benötigte Geräte: Erlenmeyerkolben, 300 mL
Pipette, 5 mL
Mikrobürette, 10 mL

Durchführung: 5 mL Elektrolyt (20 °C) werden in einen 300 mL Erlenmeyerkolben abpipettiert. Nach Zugabe von 10 mL Ammoniaklösung und einer Spatelspitze Murexidverreibung wird mit deionisiertem Wasser auf ca. 150 mL verdünnt. Nun wird mit Na₂EDTA bis zum scharf erfolgenden Farbwechsel von gelb nach violett titriert.

Berechnung: Nickel (g/L) = 1,174 x verbrauchte mL Na₂EDTA 0,1 mol/L

Die beschriebene Analyse soll mind. 2 x täglich erfolgen. Sie dient ebenfalls zur Kontrolle des Durchflussphotometers. Ferner sollte jeder neu angesetzte Elektrolyt so kontrolliert werden.

Natriumhypophosphit

Sollwert: 40 g/L Natriumhypophosphit Monohydrat

benötigte Reagenzien: Stärkelösung 1 %
Salzsäure ca. 6 mol/L HCl (600 mL/L HCl 32 %)
0,05 mol/L Kaliumiodid-iodatlösung KIO₃/KI (oder Jodlösung)
0,1 mol/L Natriumthiosulfatlösung Na₂S₂O₃

benötigte Geräte: Pipette, 2 mL
2 Büretten, 50 mL -1/20 Teilung
1 Kippautomat, 20 mL
Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Glasstopfen (Iodzählkolben)

Durchführung: 2 mL Elektrolyt (20 °C) in Erlenmeyerkolben pipettieren, 25 mL Kaliumiodid-Iodatlösung zugeben und mit 20 mL Salzsäure ansäuern. Erlenmeyerkolben mit dem Schliffstopfen verschliessen und die Probe 30 Minuten unter Lichtausschluss reagieren lassen. Anschliessend mit Natriumthiosulfatlösung titrieren bis zur leichten Gelbfärbung der Lösung. Um den Umschlagspunkt genau zu markieren, gibt man 2 Tropfen Stärkelösung 1 % zu. Dann wird bis zum Umschlag von blauviolett nach farblos weiter titriert.

Berechnung: Na-hypophosphit (g/L) = (mL 0,05 mol/L KIO₃/KI – mL 0,1 mol/L Na₂S₂O₃) x 2,65