

Bilder: Aalberts Surface Treatment

Borsäurefreie Nickelabscheidung

Ein Ersatz von Borsäure bringt deutliche Vorteile für die Beschichtung

Eine neue Verbindungsklasse sorgt für den von galvanischen Nickelschichten bekannten Glanz und perfekte Einebnung und erlaubt zusätzlich das Beschichten bei höheren pH-Werten.

Dass Blei, Cadmium, PFOS oder Cr(VI) verboten oder zumindest zulassungspflichtige Stoffe sind, ist inzwischen schlicht Tatsache. Doch dass auch Borsäure unter die Stoffe fällt, die aufgrund ihres Gefährdungspotenzials verboten werden könnten, fällt schwer zu glauben. Bis dato gibt es keine Studie, die beweist, dass sie für den Menschen reproduktionstoxisch ist. Um einem möglichen Verbot jedoch vorzubeugen und Gefährdungen auszuschließen, ist es durchaus vernünftig, alternative Systeme zu untersuchen – beispielsweise für die Nickelabscheidung.

Nickelbäder werden im Allgemeinen in einem pH-Bereich von 4 bis 4,5 betrieben, Borsäure ist hier die Puffersubstanz. Es liegt nahe, Borsäure durch Carbonsäuren zu ersetzen, denn deren pKs-Werte (ein Maß für die Stärke der Säure) liegen meist zwischen 4 und 5. Da die Pufferkapazität eines Säure-Base-Paares im Bereich seines pKs-Wertes am besten ist, waren Carbonsäuren die scheinbar logische Wahl, um den pH-Wert stabil zu halten. Derartige Bäder zeichnen sich durch eine sehr vorteilhafte pH-Stabilität aus, die sogar weit ausgeprägter ist als wenn Borsäure verwendet

Borsäure als Bestandteil von Vernickelungen gilt als bedenklich. Die Riag, Tochter der Aalberts Surface Treatment GmbH, hat nun Verbindungen ermittelt, die ihren Einsatz unbedenklicher machen.

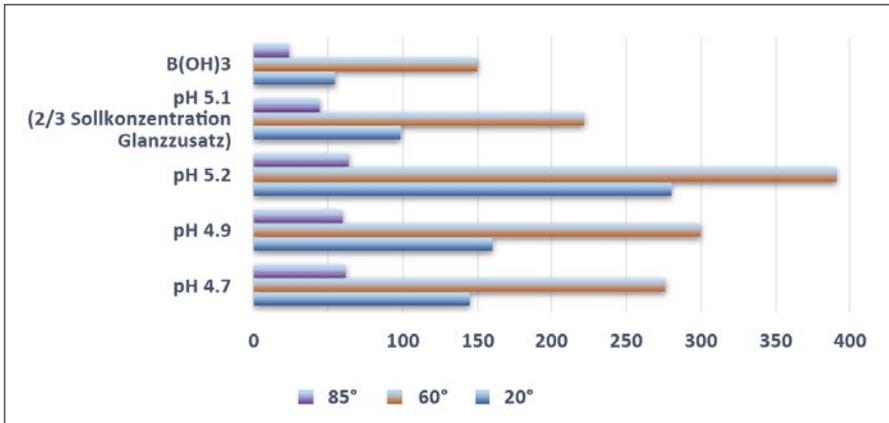
wird. Zudem sind Nickelschichten aus diesen Bädern weitestgehend porenfrei – ein Hinweis darauf, dass während der Abscheidung kein oder praktisch kein festes Nickelhydroxid gebildet wird. Damit ist eine der Hauptanforderungen erfüllt, die an einen Borsäure-Ersatz gestellt werden.

Der Glanz geht verloren

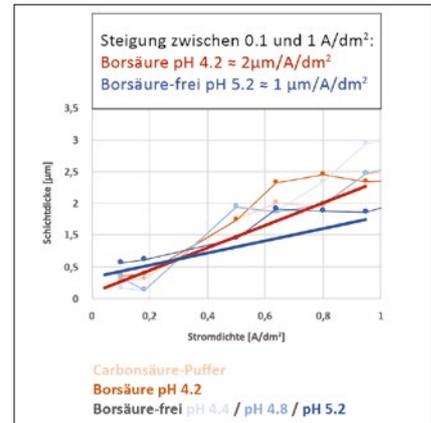
Leider weisen diese Elektrolyte aber einen ganz gewichtigen Nachteil auf: Der von Borsäurebädern bekannte Glanz und vor allem die Einebnung sind weitgehend verschwunden, was diese Bäder für dekorative Anwendungen ungeeignet macht. Den Versuchen, diesem Defizit mit höheren Glanzmittelkonzentrationen entgegenzuwirken, waren anfangs gewisse Erfolge beschieden, sie scheiterten früher oder später aber im direkten Vergleich mit Borsäure-Elektrolyten.

Klassische Nickelbäder bestehen aus einem Gemisch von Nickelsulfat und Nickelchlorid, Borsäure, Netzmittel, sogenannten Grundglänzern wie zum etwa Natrium-Saccharin. Hinzu kommen einebnende Substanzen, die im Allgemeinen eine Alkingruppe als Funktionalität aufweisen. Nun gehört es zum kleinen Einmaleins des Koordinationschemikers, dass nicht nur Pufferkapazitäten im Bereich des pKs-Wertes am höchsten sind, sondern auch Komplexstabilitäten zwischen Komplexbildnern und Metallionen. Und hier besteht ein entscheidender Unterschied zwischen Nickel und Borsäure sowie Nickel und Carbonsäuren. Im Arbeitsbereich eines Nickelbades findet eine ausgeprägte Komplexbildung zwischen Nickel und Carbonsäuren statt, während dies mit Borsäure aufgrund des höheren pKs-Wertes erst bei höheren pH-Werten der Fall ist. Zwar kann Borsäure je nach Medium, Reaktionspartner, Konzentration und Temperatur pKs-Werte annehmen, die mit Carbonsäuren vergleichbar sind. Allerdings begünstigen die Betriebsparameter von Nickelbädern eher höhere pKs-Werte, die die starke Komplexbildung bei pH 4 bis 4,5 zwischen Nickel und Borsäure unwahrscheinlich machen.

Es scheint daher nicht so wichtig zu sein, was Borsäure tut, sondern vielmehr, was sie



Verschiedene Möglichkeiten für galvanische Nickelschichten: Diese Grafik zeigt die Schichtdicken im tiefen Stromdichtebereich von Nickelschichten aus unterschiedlichen Puffersystemen.



Glanzgradmessungen von Schichten aus einem Borsäure-Elektrolyten im Vergleich.

eben nicht tut, nämlich Ni²⁺ koordinativ zu sättigen und damit für einbindende Substanzen unzugänglich zu machen. Aus Sicht des Chemikers ist diese Zugänglichkeit Voraussetzung dafür, dass die Acetylen-artigen Glanzträger als Elektronenmangel-Verbindungen ihre Elektronen-Rückbindungs-Eigenschaften im direkten Kontakt mit dem Metallzentrum entfalten können. Dies ist deshalb so wichtig, weil damit die im Zuge der Reduktion immer elektronenreichere Metallzentren stabilisiert werden können, was mit zur Inhibition der Elektrokristallisation und der damit verbundenen Einebnung führen dürfte.

Ein Borsäure-Ersatz muss also zwei Bedingungen erfüllen: Einerseits eine möglichst geringe Neigung aufweisen, Nickel im Bereich des Arbeits-pH-Wertes zu binden. Dies erlaubt im Gegenzug eine direkte Bindung zwischen Einebner und Nickel. Andererseits muss der Borsäure-Ersatz Nickel sehr stark binden, um so die Bildung von Nickelhydroxid zu verhindern. Die riag Oberflächentechnik AG hat eine ganze Verbindungsklasse identifiziert, welche die oben genannten Bedingungen geradezu perfekt vereint. Die daraus abgeleiteten

Produkte sind nun im Begriff, nach einer erfolgreich abgeschlossenen, einjährigen Testphase borsäurehaltige Verfahren schrittweise zu ersetzen.

Erste gute Ergebnisse

Erste Kunden beschichten nun schon seit fast einem Jahr und Literbelastungen von weit über 1000 Ah/L mit den neuen Elektrolyte. Sämtliche Anforderungen, die an ein modernes, dekoratives Nickelbad gestellt werden, sind dort vollständig erfüllt beziehungsweise übertroffen worden. Weitere Vorteile sind die Erweiterung des Arbeitsfensters.

Die neue Verbindungsklasse erlaubt ein Beschichten bei höheren pH-Werten. Damit kann neu zwischen pH 3.8 bis in Extremfällen pH 5.5 beschichtet werden, ohne dass dabei Anbrennungen im hohen Stromdichtebereich beobachtet werden. Zudem wurde die Duktilität verbessert. Die effiziente Unterdrückung der Nickelhydroxid-Bildung verhindert weitgehend eine Versprödung der Nickelschicht. Weitere positive Eigenschaften sind ein reduzierter Verbrauch von Additiven, eine

verbesserte Schichtdickenverteilung und eine vollständige Kompatibilität der neuen Verbindungen mit Borsäure. Mit Letzterem wird ein nahtloser Übergang von Borsäure zu den neuen Verfahren gewährleistet, ohne dass dabei Produktionsunterbrechungen befürchtet werden müssen.

Während das Blei- und Chrom(-VI)-Verbot mit erheblichen Qualitätseinbußen einhergeht, scheint bei der Borsäure-Substitution das Gegenteil der Fall zu sein. Offensichtlich hat man sich aufgrund fehlender Notwendigkeit mit Borsäure als zentralen Bestandteil von Nickelbädern abgefunden, so dass niemandem in den Sinn kam, dass es noch etwas Besseres geben könnte. Was anfangs als staatlich verordneter Zwang daherkam, erweist sich letztlich als Glücksfall für die Technik. 🟡

1 Dr. André Egli, riag Oberflächentechnik AG
www.riag.ch