

Von Hans Niederprüm^[*]

Metallschichten können aus wäßrigen Lösungen nicht nur mit elektrischem Strom, wie in der Galvanotechnik, sondern auch mit starken Reduktionsmitteln abgeschieden werden. Neben der altbekannten Glasversilberung ist die chemische Nickelabscheidung auf metallischen und nichtmetallischen Substraten am weitesten verbreitet. Diese bemerkenswerte Reaktion hat in den letzten Jahren vielfältige Anwendung in der Technik gefunden, hauptsächlich zur Herstellung korrosionsbeständiger, harter und verschleißfester Schutzschichten, im Rahmen der Kunststoffgalvanisierung sowie in der Elektronik.

1. Einleitung

Die von *Brenner* und *Riddell* vor etwa 30 Jahren entdeckte^[1] (besser wiederentdeckte^[2]) chemische oder (fremd-, außen-) stromlose Nickelabscheidung aus wäßrigen Lösungen mit starken Reduktionsmitteln hat inzwischen einen technisch bedeutsamen Aufschwung erlebt^[3]. Das Gebiet der Metallisierung auf chemischem Wege hat sich zu einem eigenständigen Zweig der Oberflächentechnik entwickelt, der immer noch neues wissenschaftliches und technisches Interesse findet^[4–8].

Chemisch erzeugte Metallschichten zeichnen sich in vielen Fällen durch besondere chemische, physikalische und mechanisch-technologische Eigenschaften aus und ergänzen besonders im Rahmen der funktionellen Galvanotechnik („engineering plating“) die klassischen galvanischen Metallisierungsverfahren. Darüber hinaus können auch Halb- und Nichtleiter, nach geeigneter Vorbehandlung, metallisiert werden und sind dann konventionellen elektrolytischen Prozessen zur weiteren Veredlung zugänglich, beispielsweise bei der Kunststoffgalvanisierung und in der elektronischen Industrie bei der Herstellung gedruckter Schaltungen^[9, 10]. Da die chemisch erzeugten Schichten unabhängig von der geometrischen Form und damit auch in unzugänglichen Profilbereichen gleichmäßig aufwachsen, sind kompliziert geformte Metallteile, Rohre, Hohlkörper, Bohrungen etc. – die sich galvanotechnisch nur mit erheblichem Aufwand (z. B. mit Hilfe von Formanoden) oder überhaupt nicht bearbeiten lassen – chemisch leicht metallisierbar^[11].

Auch die Kombination chemischer und galvanischer Metallisierungsverfahren bietet, über das Gebiet der Kunststoffgalvanisierung hinaus, technisch interessante Möglichkeiten, z. B. die Hartverchromung bereits stromlos vernickelter, komplizierter Teile. So können Druckzylinder auch in den Kanälen gegen Korrosion geschützt werden, was sich mit einer Verchromung – die wiederum für die eigentliche Druckfläche erforderlich ist – nicht erreichen läßt (mangelnde Tiefenstreuung). Schließlich ist auch die Reparaturvernickelung, z. B. von abgearbeiteten Spritzformen, von Bedeutung.

Das Reduktionsmittel ist teurer als Außenstrom. Deshalb werden die chemischen Verfahren zur Metallabscheidung nur dann eingesetzt, wenn die besonderen Schichteigenschaften die höheren Kosten vertretbar machen oder wenn galvanische

Verfahren versagen (wie bei Nichtleitern). Bei stark profilierten Teilen spielen neben den Kosten der eigentlichen Metallabscheidung die Kosten für Formenbau und Verfahrenstechnik eine große Rolle, so daß in diesen Fällen z. B. eine chemische Dick(Hart)-Vernickelung nicht teurer ist als eine Hartverchromung aus einem elektrolytischen Bad.

Die Zahl der chemisch abscheidbaren Metalle ist naturgemäß kleiner als die der auf galvanischem Wege gewinnbaren Metalle, weil es kein so variables chemisches Reduktionsmittel wie den elektrischen Strom gibt. Mit speziellen Reduktionsmitteln lassen sich aber auch binäre oder ternäre Legierungen erhalten, z. B. mit Phosphor oder Bor, die elektrolytisch nicht zugänglich sind. Am weitesten verbreitet und entwickelt ist heute – neben der schon lange bekannten Glasversilberung – die chemische Vernickelung. Die an zweiter Stelle stehende stromlose Kupferabscheidung (vgl. ^[12–14]) ist vor allem für die Leiterplattenfertigung (Herstellung gedruckter Schaltungen) von Bedeutung. Bäder zum stromlosen Abscheiden von Edelmetallen (Gold, Silber, Palladium, Platin), von Zinn, Eisen, Kobalt sowie von Legierungen dieser Metalle^[15–17] werden technisch noch nicht in größerem Umfang eingesetzt^[18, 19]. Die Entwicklung weiterer oder verbesserter Verfahren wird durch das Aufkommen neuer Reduktionsmittel erleichtert werden^[15, 20–22].

2. Grundlagen der chemischen Metallabscheidung

Bei der elektrolytischen Metallabscheidung werden bekanntlich die Metall-Ionen an der Kathode zu Metall reduziert. Diese Funktion der Kathode als Elektronenlieferant übernimmt bei den (fremd-)stromlosen Verfahren ein Reduktionsmittel, das in der Lösung und/oder an der Oberfläche des zu metallisierenden Gegenstandes oxidiert wird. Voraussetzung ist aus thermodynamischen Gründen, daß das Redoxpotential des korrespondierenden Redoxpaares negativer ist als das des Paares Metall/Metall-Ion. Der Potentialunterschied darf aber nicht zu groß sein, denn in diesem Fall – ähnlich den Verhältnissen bei der Kristallisation aus übersättigten Lösungen – nimmt die Keimbildungsgeschwindigkeit lawinenartig zu, und das Bad zersetzt sich. Die starken Reduktionsmittel Natriumhypophosphit und Natriumtetrahydridoborat eignen sich daher gut zur Abscheidung von Nickel oder Kobalt; zur Abscheidung des nach der elektrochemischen Spannungsreihe edleren Kupfers verwendet man den schwächer

[*] Dr. H. Niederprüm
Bayer AG, Sparte AC
509 Leverkusen

wirkenden Formaldehyd, allerdings nur im alkalischen Bereich, da seine Reduktionswirkung im sauren nicht ausreicht (Tabelle 1).

Tabelle 1. Normalpotentiale einiger Reduktionsmittel in wäßrigen Lösungen der Aktivität 1; Gase bei 1 bar (Potentialdifferenzen gegenüber der Normalwasserstoffelektrode bei 25°C). Zum Vergleich: Normalpotentiale von Nickel und Kupfer.

$\text{H}_3\text{PO}_2 + 3\text{OH}^-$	$\rightarrow \text{HPO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$E_0 = -1.57\text{ V}$
$\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$E_0 = -0.50\text{ V}$
$\text{HCHO} + 3\text{OH}^-$	$\rightarrow \text{HCOO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$E_0 = -1.11\text{ V}$
$\text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow \text{HCOOH} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$E_0 = 0.056\text{ V}$
$\text{BH}_4^- + 8\text{OH}^-$	$\rightarrow \text{H}_2\text{BO}_3^- + 5\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^-$	$E_0 = -1.24\text{ V}$
$\text{BH}_4^- + 3\text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow \text{H}_3\text{BO}_3 + 7\text{H}^+ + 8\text{e}^-$	$E_0 = -0.48\text{ V}$
$[\text{Ni}]$	$\rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$	$E_0 = -0.25\text{ V}$
$[\text{Cu}]$	$\rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	$E_0 = 0.345\text{ V}$

Angesichts der Redoxpotentiale der an der Metallisierungsreaktion beteiligten korrespondierenden Redoxpaare sollte es nicht möglich sein, ein für praktische Zwecke hinreichend stabiles wäßriges Bad – bestehend aus einem Metallsalz und einem Reduktionsmittel – herzustellen, da die Redoxreaktion spontan und freiwillig unter Ausfällung des Metalls, d. h. unter Badzersetzung, ablaufen müßte. Reaktionshemmungen^[23] sind jedoch recht häufig („irreversible Redoxsysteme“); erst sie ermöglichen im übrigen die reduktive Metallabscheidung, da die üblicherweise eingesetzten Reduktionsmittel nach der Lage ihrer Normalpotentiale in Wasser spontan unter Wasserstoffentwicklung zerfallen sollten.

Die Bäder zur reduktiven Metallisierung sind demnach thermodynamisch instabil, kinetisch jedoch infolge der zur Zersetzung benötigten Aktivierungsenergie unter bestimmten Bedingungen ausreichend stabil. Zur Überwindung der Reaktionshemmung kann Energie, z. B. in Form von Wärme, zugeführt werden. Daher werden die Bäder oft bei höheren Temperaturen (bis 95°C) betrieben. Die Einstellung des Gleichgewichtes kann auch durch Katalysatoren beschleunigt werden. Als solche wirken bei der reduktiven Metallabscheidung viele als Hydrierungs- und Dehydrierungskatalysatoren bekannte Metalle, z. B. Palladium, Silber, Nickel, Eisen oder Platin. Taucht man also in die metastabile wäßrige Lösung des Metallsalzes und des Reduktionsmittels einen metallischen oder mit Metallkeimen versehenen, katalytisch wirkenden Körper, so setzt an der Oberfläche nach einer kurzen Induktionsperiode die Redoxreaktion ein, und reduziertes Metall schlägt sich nieder. Da die neue Oberfläche ebenfalls katalytisch wirkt, kommt der Prozeß nicht zum Stillstand, bis sich das Gleichgewicht eingestellt hat. Die chemische Metallabscheidung ist also eine heterogene, quasi autokatalytische Reaktion, die kontrolliert nur an der Oberfläche des zu metallisierenden Gegenstandes abläuft.

In vielen Fällen wird allerdings auch die Reaktionshemmung der Reduktionsmittelersetzung durch die katalytisch wirksamen Oberflächen aufgehoben; die chemische Metallabscheidung ist daher meistens von einer beträchtlichen Wasserstoffentwicklung begleitet, welche die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens beeinträchtigt. Infolgedessen liegen die Reduktionsausbeuten meistens unter 50%. Da das System Metallsalz/Wasser/Reduktionsmittel sehr empfindlich ist gegenüber Verunreinigungen, die im praktischen Betrieb leicht eingeschleppt werden und als Katalysatorkeime wirken können, setzt man der Lösung Stabilisatoren (Inhibitoren) zu. Es sind dies Metallsalze, z. B. von Blei, Thallium, Cadmium, Zink, Wismut oder Molyb-

dän, oder organische Schwefelverbindungen mit Schwefel der Oxidationsstufe 2+ (z. B. Thioharnstoff, Mercaptopropionsäure), die bekanntlich auch die Katalysatoren zur Hydrierung organischer Verbindungen zu deaktivieren vermögen. Auch Arsenverbindungen, Sulfide, Cyanide, Thiocyanate und Selen-Derivate sind in diesem Sinne wirksam. Die Konzentration dieser Stoffe ist kritisch, da bei höheren Gehalten auch die Oberfläche des zu metallisierenden Gegenstandes inaktiviert wird und die Metallabscheidung schließlich zum Stillstand kommt. Auswahl und Konzentration können im wesentlichen nur empirisch ermittelt werden.

Bäder zur chemischen Metallisierung enthalten ferner Komplexbildner, Puffersubstanzen, Beschleuniger, Säuren oder Basen zur pH-Einstellung sowie Netzmittel. Die Komplexbildner, z. B. Alkalimetallsalze organischer Säuren (Wein-, Citronen-, Glykol-, Milch-, Bernstein- und Malonsäure) oder Aminoverbindungen (Äthylendiamin, Äthylendiamintetraessigsäure) haben, neben ihrer Pufferwirkung, die Aufgabe, die Metallsalze in Chelatkomplexe zu überführen, um die Ausfällung von Metallhydroxid oder schwerlöslichen Salzen zu vermeiden und eine niedrige Metallionen-Konzentration aufrechtzuerhalten. Acetate, Borax und Ammoniumverbindungen setzt man oft zusätzlich als Puffersubstanzen ein, um den pH-Wert des Bades – der bei der Metallabscheidung ins saure Gebiet verschoben wird – konstant zu halten.

Die Geschwindigkeit reduktiver Metallisierungsreaktionen wird im wesentlichen von vier Parametern bestimmt: Metallionen- und Reduktionsmittel-Konzentrationen, pH-Wert und Temperatur. Durch die Badzusätze werden Metallionen-Konzentration und pH-Wert eingestellt; bei gewählter Arbeitstemperatur (und vorgegebenem Oberflächen/Volumen-Verhältnis sowie Stabilisatorgehalt) ist die Abscheidungsgeschwindigkeit eine Funktion des Reduktionsmittelgehaltes. Voraussetzung ist eine ausreichende Bad- oder Warenbewegung, damit genügend Badlösung an der zu metallisierenden Oberfläche zur Verfügung steht. Aus mehreren Gründen (Badstabilität, Diffusionsgeschwindigkeit, Frequenz der Badbewegung) kann der Gehalt an Reduktionsmittel nicht beliebig gesteigert werden. Meist liegt die Abscheidungsgeschwindigkeit bei 20–30 µm/h (was bei galvanischen Prozessen etwa einer Stromdichte von 2–3 A/dm² entspricht).

Bei genauerer Betrachtung zeigt sich, daß die Geschwindigkeit autokatalytischer Metallisierungsreaktionen von weiteren Einflußgrößen abhängt (vgl. ^[24–25]).

Der Mechanismus der stromlosen Metallabscheidung und speziell die Initialvorgänge sind, ähnlich wie in der Galvanotechnik bei der Elektrokristallisation^[26], noch wenig bekannt^[27–32]. Wichtig für die Praxis sind Untersuchungen, die Abscheidungsgeschwindigkeit des Metalls durch sinnreiche Meßanordnungen laufend zu erfassen und über spezifische Kopplungsfaktoren die entsprechenden geschwindigkeitsbeeinflussenden Parameter einzustellen^[33], oder auch die optimale Teilchengröße und Bedeckungsdichte der katalytisch aktiven, initiiierend wirkenden Metallkeime^[34, 35] zu bestimmen.

3. Reduktionsmittel

Die wichtigsten, technisch eingesetzten Reduktionsmittel in Bädern zur chemischen Metallisierung sind Natriumhypophosphit, Formaldehyd, Natriumtetrahydridoborat und Dimethylamin- sowie Diäthylamin-Boran. In Tabelle 1 sind eini-

ge dieser Stoffe mit ihren aus thermodynamischen Daten berechneten Redoxpotentialen bei pH=1 und pH=14 aufgeföhrt^[36-38]. Natriumhypophosphit und Natriumtetrahydridoborat sind danach sowohl in alkalischer als auch in saurer Lösung starke Reduktionsmittel, Formaldehyd lediglich in alkalischer^[39].

Die Betrachtung der Normalpotentiale im Hinblick auf die Eignung von Reduktionsmitteln zur Metallabscheidung hat aber nur qualitative Bedeutung, da die Potentiale entsprechend der Nernst-Gleichung wegen Protonenübertragungen zum einen sehr stark vom pH-Wert abhängen, zum anderen durch Komplexbildung und -zerfall beeinflusst werden, welche die Konzentrationen (Aktivitäten) der reagierenden Ionen festlegen. Im übrigen stimmen die Normalpotentiale im allgemeinen wegen der bereits diskutierten Reaktionshemmungen – die besonders beim Auftreten von Gasen oder starken Komplexen beobachtet werden – nicht mit den direkt gemessenen Formalpotentialen überein.

Praktisch interessanter ist die Reduktionskapazität eines Reduktionsmittels, denn im Gegensatz zu galvanischen Prozessen entstehen hier Oxidationsprodukte (z. B. Phosphite, Borate oder Formiate), die sich im Bad anreichern und Geschwindigkeit, Badstabilität und Schichteigenschaften ungünstig beeinflussen können. Dieser prinzipielle Nachteil chemischer Metallisierungsverfahren, der noch dadurch vergrößert wird, daß auch die abgeschiedenen Metalle als Salze nachgeliefert werden müssen (Anreicherung von Anionen) – im Gegensatz zu elektrolytischen Verfahren, bei denen die Auflösung metallischer Anoden den Metallnachschub ermöglicht^[40] – ist um so geringer, je niedriger das Redoxäquivalentgewicht ist. Tabelle 2 gibt die Anzahl der zur Verfügung gestellten Reduktionsäquivalente pro Gewichtseinheit für einige Reduktionsmittel an. Unter diesem Gesichtspunkt betrachtet wäre Hydrazin ideal, da bei seiner Oxidation in alkalischer wie in saurer Lösung nur Stickstoff und Wasser entstehen:

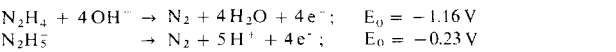
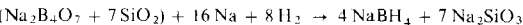


Tabelle 2. Reduktionsmittel für die chemische Vernickelung.

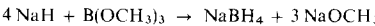
Formel	Mol.-Gew.	Anzahl der abgegebenen Elektronen	Redox-äquivalentgewicht
N ₂ H ₄	32.05	4	≈ 8
HCHO	30.03	2	≈ 15
NaBH ₄	37.84	8	≈ 4.7
(CH ₃) ₂ NH·BH ₃	58.92	6	≈ 9.8
(C ₂ H ₅) ₂ NH·BH ₃	86.98	6	≈ 14.5
NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	106.01	2	≈ 44

Mit Hydrazin können jedoch keine brauchbaren Nickelüberzüge abgeschieden werden. Günstig ist die Reduktionskapazität der Borhydride, insbesondere NaBH₄, sowie des Formaldehyds.

Während Formaldehyd und Natriumhypophosphit schon seit längerer Zeit großtechnisch hergestellt werden, sind Natriumtetrahydridoborat und seine Derivate erst in neuerer Zeit technisch und wirtschaftlich in größerem Maßstab zugänglich. Nach dem Borosilicatverfahren^[41] werden Borax, Quarz, Natrium und Wasserstoff bei 450–500°C umgesetzt:

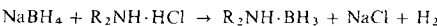


Das anfallende Gemisch wird unter Druck mit flüssigem Ammoniak extrahiert, wobei NaBH₄ als weißes, schwach hygroskopisches Salz in reiner Form anfällt. Das Borsäureesterverfahren^[42, 43] geht von Borsäuretrimethylester aus, der mit in situ hergestelltem Natriumhydrid in einer Mineralölsuspension bei 250–270°C umgesetzt wird:



Das Gemisch wird mit Wasser hydrolysiert und die wäßrige Phase mit Isopropylamin extrahiert.

Amin-Boran-Addukte werden technisch durch Reaktion der entsprechenden Ammoniumchloride mit NaBH₄ in einem Wasser/Lösungsmittel-Gemisch hergestellt^[20]:



Dimethylamin-Boran ist wegen seiner guten Wasserlöslichkeit beim Einsatz in stromlosen Bädern günstiger als die homologe Äthylverbindung – bei Verwendung letzterer muß ein niedriger Alkohol als Lösungsvermittler verwendet werden. Außerdem können mit seiner Hilfe, über das Gebiet der Leitschichtbildung hinaus, auch dickere Nickelschichten, z. B. auf Kunststoffen oder Aluminium, mit laminarer Schichtstruktur abgeschieden werden. Amin-Boran-Addukte besitzen gegenüber NaBH₄, das nur in stark alkalischen Lösungen eingesetzt werden kann, den Vorteil größerer Hydrolysebeständigkeit, so daß reduktive Bäder auch im neutralen und schwach sauren Bereich betrieben werden können. Natriumhypophosphit hat ähnliche Eigenschaften.

4. Vernickelungsbäder

4.1. Bäder auf Basis Natriumhypophosphit

Die chemische Nickelabscheidung auf metallischen und nichtmetallischen Substraten mit Hypophosphit ist das älteste und am besten untersuchte Verfahren der stromlosen Vernickelung. Saure Bäder (pH 4–6, T > 90°C) dienen hauptsächlich zur Dickvernickelung von Stahl, Gußeisen, Kupfer, Aluminium, Titan, Beryllium und einigen Legierungen; alkalische Bäder (pH 7–10, T = 25–50°C) werden zur Metallisierung von Kunststoffen und anderen Nichtleitermaterialien eingesetzt^[44].

Ausgehend von den klassischen Untersuchungen von *Brenner* et al.^[1], die bereits saure und alkalische (ammoniakalische) Badtypen entwickelten, wurde das Verfahren Anfang der fünfziger Jahre von *Gutzeit* in den USA in die Technik eingeföhrt^[45, 46]. In der UdSSR beschäftigten sich vor allem *Gorbunova* und *Nikiforova* mit diesem Prozeß^[47]. In der Bundesrepublik Deutschland wurde die erste Anlage 1966 angefahren^[48]. Bei einer Umpumpleistung von 8 m³/h (inzwischen auf 27 m³/h erweitert^[49]) können pro Stunde maximal 9,6 kg Nickel abgeschieden, d. h. etwa 45 m²/h Oberfläche mit 25 µm belegt werden. Abb. 1 zeigt einige Teile, die chemisch vernickelt werden.

Heute gibt es neben dem Kanigen-Verfahren^[45] eine Reihe weiterer technischer Verfahren mit (sauren und alkalischen) Hypophosphitbädern. Die Verfahren unterscheiden sich neben den Abscheidungsbedingungen und der Arbeitsweise (kontinuierlich oder diskontinuierlich) sowie den Anwendungsgebieten (Dickvernickelung oder Leitschichtbildung auf Kunststoffen) hauptsächlich durch Art und Menge der in den Bädern

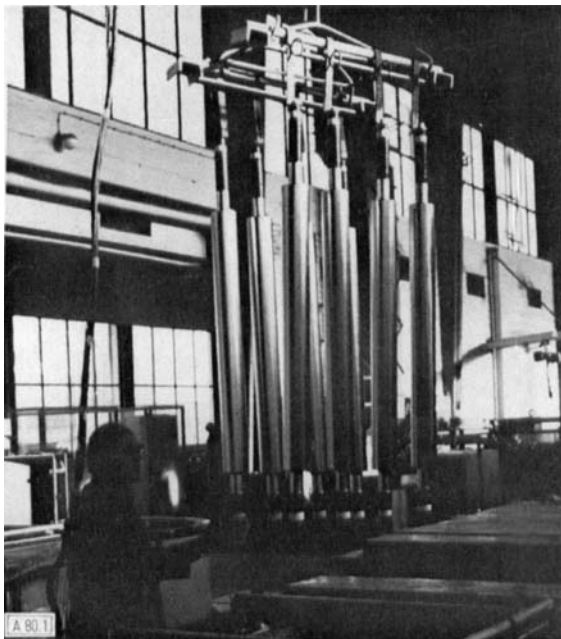
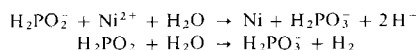


Abb. 1. Chemisch zu vernickelnde Teile beim Einfahren [50].

verwendeten Komplexbildner, Beschleuniger und Stabilisatoren.

Die Grundbadzusammensetzung liegt meist bei 10–30 g/l Nickelchlorid oder -sulfat und 10–50 g/l Natriumhypophosphit. Neuere Arbeiten betreffen auch die Abscheidung von ternären und quaternären Ni–Cu(Sn)–P-Schichten^[51, 52] sowie die Herstellung besonders abriebfester Nickeldispersions-schichten mit eingelagertem Siliciumcarbid^[53]. Die zur Nickelabscheidung führende Redoxreaktion verläuft summarisch schichten mit eingelagertem Siliciumcarbid^[53]. Die zur Nickelabscheidung führende Redoxreaktion verläuft summarisch nach



Neben der Nickelionen-Reduktion findet auch eine Zersetzung des Hypophosphits unter H_2 -Entwicklung statt. Letztere Reaktion ist vermutlich der Grund dafür, daß die chemisch abgeschiedenen Ni-Überzüge, in Abhängigkeit von pH-Wert, Temperatur, Hypophosphit- und Phosphit-Konzentration, Schichtdicke und anderen Parametern, wechselnde Mengen Phosphor (2–15 %) enthalten. Technisch eingesetzte saure Hypophosphitbäder scheiden Überzüge mit 7–10 % P ab, alkalische Bäder mit etwa 3 %. Den größten Einfluß auf die Schichtzusammensetzung hat der pH-Wert. Aus einem sauren Nickelchloridbad bei 94 °C, mit Zusätzen von Glykol- und Bernsteinsäure sowie Fluorid-Ionen, werden bei den pH-Werten 5,8, 5,0, 4,5, 4,0 und 3,0 Schichten mit 2,2, 3,5, 8,9, 11,4 bzw. 14,1 % P abgeschieden^[54].

Die angegebenen Reaktionsgleichungen geben nur den Anfangs- und Endzustand wieder. Mögliche Zwischenstufen, z. B. Bildung von atomarem Wasserstoff, Hydrid-Ionen, Phosphan, kolloidalen Nickelhydroxid-Spezies u. a., wurden in vielen Veröffentlichungen postuliert^[55], doch fehlt es noch an einer einheitlichen, experimentell untermauerten Theorie. Festzuhalten ist, daß in technischen Bädern etwa 1 mol Nickel pro 3 mol Hypophosphit abgeschieden wird; die Reduktionsausbeute – bezogen auf Nickel – liegt bei 36–38 %. Die bei der Vernickelung verbrauchten Chemikalien – Nickelsalz, Re-

duktionsmittel und Natronlauge – werden durch Eintrag in einen abgekühlten Teilstrom des umgepumpten Elektrolyten laufend ergänzt. Das sich anreichernde Natriumphosphit begrenzt jedoch die Lebensdauer des Bades, da schließlich Nickelposphit ausfällt, wodurch Badstabilität und Schichtqualität (rauhe Überzüge) beeinträchtigt werden. Da eine Regenerierung im allgemeinen nicht wirtschaftlich ist, wird das Bad nach einem Durchsatz von etwa 80 g/l Nickel verworfen^[56].

4.2. Bäder auf Basis Natriumtetrahydridoborat

Seit einigen Jahren werden zur Dick- oder Hartvernickelung von Metallen und Keramikteilen wegen einiger technischer und wirtschaftlicher Vorteile (lange Lebensdauer, einfache Verfahrenstechnik und Badführung) auch Nickeltetrahydridoboratlösungen industriell eingesetzt (Nibodur-Verfahren). Die Entwicklung stabiler Bäder gelang Ende der fünfziger Jahre^[57–59]. In der Bundesrepublik Deutschland führten Lang et al. das Verfahren unter dem Handelsnamen Nibodur in die Praxis ein^[58]. Die erste technische Anlage mit 3000 l Badvolumen wurde 1967 errichtet^[59]; eine Verdreifachung der Kapazität ist für 1975 vorgesehen. Abb. 2 zeigt ein chemisch vernickeltes Teil^[60]; Abb. 3 eine Vernickelungsanlage^[61]. Wegen der Hydrolyseempfindlichkeit des Natriumtetrahydridoborats muß im stark alkalischen Bereich, bei $\text{pH} \approx 14$, gearbeitet werden. Die Abscheidung folgt etwa der Summengleichung^[62]

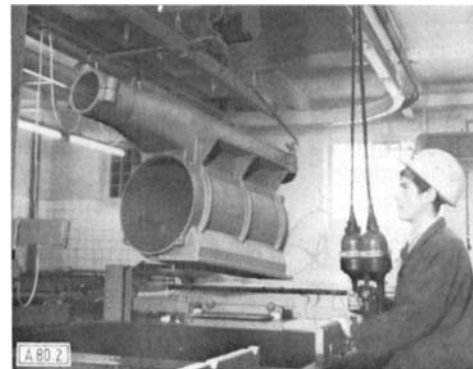
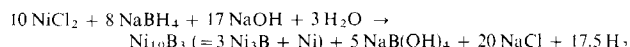


Abb. 2. Chemisch vernickeltes Teil beim Ausfahren (Gebläse für staubhaltige Gase) [60].

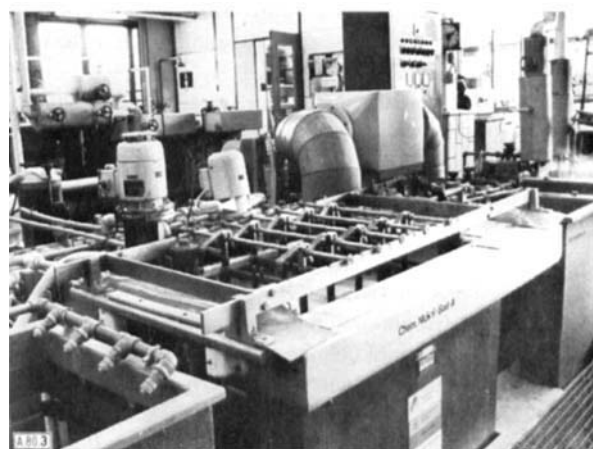
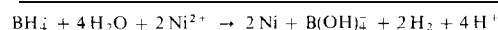
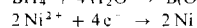
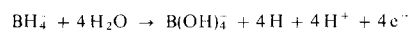


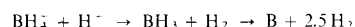
Abb. 3. Anlage zur chemischen Vernickelung [61].

Die Niederschläge enthalten, weitgehend unabhängig vom Badalter, neben Nickel etwa 5% Bor sowie Stabilisatorabbauprodukte^[63]. Über den Mechanismus der Nickel-Bor-Abscheidung ist wenig bekannt^[64, 65]. Nach massenspektroskopischen Messungen der Isotopenzusammensetzung von gasförmigem Wasserstoff, der bei der Vernickelung in schwerem Wasser entwickelt wurde, dürften folgende Teilreaktionen ablaufen:

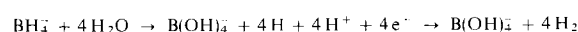
1. Reduktion zu Nickel:



2. Reduktion zu Bor:



3. Hydrolyse des Reduktionsmittels:



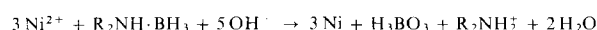
Danach vereinigen sich die durch Hydrolyse gebildeten H-Atome zu H₂-Molekülen, die an der Nickelionen-Reduktion nicht teilnehmen. Der beobachtete Anstieg der H⁺-Ionenkonzentration beruht nur auf der Protonenfreisetzung aus dem Wasser.

1 kg NaBH₄ scheidet aus Nickelsalzen etwa 2,2 kg Ni—B-Legierung ab; d.h. bei einer Schichtdicke von 25 µm und der Dichte von 8,25 g/cm³ können 10,7 m² Oberfläche vernickelt werden. Bei angenommener gleicher Reduktionsausbeute müssen in einem Nickel-Hypophosphit-Bad etwa 11,4 kg NaH₂PO₂·H₂O eingesetzt werden, um ähnliche Ergebnisse zu erzielen. Ein NaBH₄-Bad besitzt daher schon ohne Regenerierung eine wesentlich längere Lebensdauer. Ohne wesentliche Verringerung der Reduktionsausbeute und der Abscheidungs-geschwindigkeit können etwa 200 g Nickel aus 1 l Vernickelungslösung abgeschieden werden^[25]. Die verbrauchten Badkomponenten (Nickelsalz, Reduktionsmittel, Natron-lauge und Stabilisator) werden laufend ergänzt. Nach Durchsatz der angegebenen Nickelmenge kann der Elektrolyt auf einfache Weise regeneriert werden: Hierbei wird gelöstes Borat durch Erniedrigung des pH-Wertes mit Salzsäure in schwerlösliches, kristallines Natriumtetraborat Na₂B₄O₇·10 H₂O überführt und, zusammen mit etwa ausgefallenem NaCl, abfiltriert^[66]. Ein Nickel-Tetrahydridoborat-Bad kann daher fast unbegrenzt – über mehrere Jahre – betrieben werden. Die Anfangszusammensetzung eines kontinuierlich arbeitenden Bades ist die folgende:

30 g/l NiCl₂·6 H₂O, 50–60 g/l Äthylendiamin, 40–50 g/l NaOH, 0,2–0,3 g/l NaBH₄, 20–30 mg/l Stabilisator. Die Abscheidungs-geschwindigkeit, praktisch ausschließlich vom NaBH₄-Gehalt abhängig, liegt bei 15–20 µm/h, bei einem Oberflächen/Volumen-Verhältnis bis zu 4 dm²/l. Als beste Stabilisatoren haben sich Metallverbindungen erwiesen^[65, 67, 68], die in reduzierter Form in dem Niederschlag eingebaut werden und ihm günstige mechanische Eigenschaften (geringer Reibungskoeffizient, hohe Härte und Verschleißfestigkeit) verleihen. Bei einer kontinuierlich betriebenen Anlage^[69, 70] ist die aus Edelstahl gefertigte beheizte Arbeitswanne gegen chemische Vernickelung durch anodische Polarisierung geschützt^[71].

4.3. Bäder auf Basis Amin-Boran

Zur Metallisierung von Kunststoffen und anderem temperatur- oder alkaliempfindlichen Materialien sind Vernickelungs-bäder auf Basis Natriumtetrahydridoborat nicht geeignet. Für dieses Anwendungsgebiet wurden daher (saure, neutrale und alkalische) Nickel-Amin-Boran-Bäder entwickelt, die bei 25 bis 65°C arbeiten^[14]. Als Reduktionsmittel werden Dimethylamin- oder Diäthylamin-Boran eingesetzt. Der Nickelabscheidungs liegt folgende Summengleichung zugrunde:



Bedingt durch Hydrolysevorgänge und Mitabscheidung von Bor beträgt die praktische Reduktionsausbeute nur 30–50%. Als einer der ersten Schritte der Nickelabscheidung wird Adsorption und Dissoziation des Amin-Boran-Adduktes an der Katalysatoroberfläche, u. a. unter Bildung von Bor, angenommen, wobei die Katalysator-Teilchengröße kritisch ist^[72].

Die in der Patentliteratur beschriebenen Amin-Boran-Bäder sind ähnlich den Hypophosphitbädern aufgebaut. Bevorzugte Komplexbildner sind Glykol-, Milch-, Citronen- und Malonsäure^[73]. Als Stabilisatoren werden meist organische Schwefelverbindungen eingesetzt. Amin-Boran-Bäder besitzen eine lange Lebensdauer, da sich die Oxidationsprodukte nur langsam anreichern; selbst hohe Konzentrationen an Dialkylamin und Borsäure (die einen löslichen Ammoniumboratkomplex bilden) beeinträchtigen die Abscheidung nur unwesentlich^[74]. Technisch wichtig ist, daß unter geeigneten Bedingungen Überzüge aus fast reinem Nickel abgeschieden werden können; der Borgehalt der Schicht ist eine Funktion des pH-Wertes (bei pH=7,5, 8 oder 8,5 enthält die Schicht 1,3, 1,0 bzw. 0,7% B)^[19].

5. Eigenschaften stromlos abgeschiedener Nickelschichten

Chemisch erzeugte Ni—P- und Ni—B-Überzüge auf metallischen und nichtmetallischen Grundwerkstoffen sind durch interessante chemische, physikalische und mechanisch-technologische Eigenschaften charakterisiert. Im Abscheidungs-zustand sind die (metastabilen) Schichten meist röntgenamorph; nach einer Wärmebehandlung bei 250–400°C findet eine irreversible, exotherme Strukturumwandlung unter Ausscheiden von harten Nickelphosphiden oder -boriden in einer weicheeren kristallinen Nickelmatrix statt. Röntgenographisch nachgewiesen wurden im wesentlichen die Verbindungen Ni₃P und Ni₃B^[63, 75]. Die Struktur der einzelnen Schichten ist etwas unterschiedlich: während aus Hypophosphit- und aus bestimmten Amin-Boran-Bädern glatte Schichten mit laminarem Aufbau abgeschieden werden, zeigen Ni—B-Überzüge aus Tetrahydridoborat-Bädern ein für die Glanzbildung ungünstiges, für die Haftung von Schmierfilmen bei Reibungsvorgängen und für die Haftung von anschließend galvanisch abgeschiedenen Schichten vermutlich günstiges, kugelsegmentartiges (wabenförmiges) Wachstum.

Dickere Nickelüberzüge auf Metallen ähneln in ihrem chemischen und korrosionschemischen Verhalten galvanisch erzeugten Nickelschichten, in ihren technologischen Eigenschaften jedoch mehr Hartchromschichten. Die hervorstechendste Eigenschaft ist die hohe (Mikro)Härte von 500–700 kp/mm²

(Vickershärte) bereits im Abscheidungszustand. Durch Tempern können Werte von 1000–1200 kp/mm² erreicht werden (Ausscheidungshärte)^[76]. Hiermit in Zusammenhang stehen gute Verschleißeigenschaften und Abriebbeständigkeit. Abb. 4 zeigt die Härte einer Ni—B-Schicht in Abhängigkeit von der Wärmebehandlung^[77].

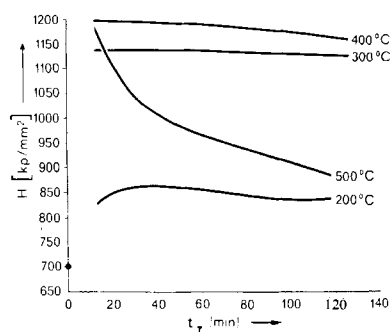


Abb. 4. Härte (H) von Ni—B-Schichten in Abhängigkeit von der Dauer der Wärmebehandlung (t_T) und der Temperatur.

Ni—B-Schichten sind nur sehr schwach ferromagnetisch und damit einer magnetischen Schichtdickenmessung zugänglich, im Gegensatz zu Ni—P-Schichten, die – in Abhängigkeit vom P-Gehalt – teilweise einen erheblichen Ferromagnetismus aufweisen. Chemisch abgeschiedene Nickelschichten besitzen meist eine hohe Temperaturbeständigkeit; oberhalb 400°C treten schließlich Diffusionsvorgänge unter Mitwirkung des Grundmaterials ein, die zu gezielten Eigenschaftsveränderungen des Verbundwerkstoffs Überzug/Metall benutzt werden können, z.B. zur Bildung von extrem harten Eisenboriden (Vickershärte bis 2000 kp/mm²)^[63].

Zur Korrosionsbeständigkeit chemisch erzeugter Nickelschichten liegen umfangreiche, teilweise widersprüchliche Untersuchungen vor^[78]. Im allgemeinen ist wie bei galvanisch abgeschiedenen Nickelschichten die Beständigkeit in alkalischen Medien besser als in sauren, in nichtoxidierenden besser als in oxidierenden. Bei Ni—B-Überzügen auf Stahl wirkt sich eine oxidierende Nachbehandlung in Chromsäure günstig auf die abtragende Korrosion aus, ebenfalls eine Behandlung an Luft oberhalb 600°C (Diffusion von Nickel in Eisen und umgekehrt). Chemisch erzeugte Nickelschichten schützen auch vor Spannungsrißkorrosion^[79, 80].

Die Korrosionsbeständigkeit wird einerseits sehr stark von der Art der Vorbehandlung und auch von der Oberflächengüte des Grundmaterials und andererseits von der Badzusammensetzung beeinflusst. So hängt der Korrosionswiderstand (gemessen im Salzsprühtest) von Ni—P-Schichten stärker von der Art der Komplexbildner im Bad ab als von Dicke und P-Gehalt der Schichten, besonders im alkalischen Bereich^[81].

Bei dünnen Nickelaufgaben als Leitschichten auf Kunststoffen spielen Leitfähigkeit, Korrosionsverhalten und Passivierbarkeit eine wichtige Rolle. 0,3–0,6 µm dicke Nickelschichten aus Amin-Boran-Bädern zeigen nur eine geringe Passivierbarkeit und gute Leitfähigkeit, so daß eine direkte Weiterverarbeitung im galvanischen Kupferbad ohne Anschlagvernickelung möglich ist^[14, 82]. Neuere elektrochemische Untersuchungen zeigten, daß das Korrosionspotential und die Kontaktkorrosion von Ni—B-Leitschichten günstiger als von üblichen Ni—P-Schichten sind^[83].

6. Anwendungsgebiete

Das Haupteinsatzgebiet dickerer (meist 10–50 µm, größere Schichtdicken sind möglich) Hartnickelschichten ist der Schutz metallischer, in Sonderfällen auch nichtmetallischer Grundwerkstoffe gegen Abrieb, Verschleiß und Korrosion^[84–87]. In vielen Fällen können hier teure rostbeständige und verschleißfeste Werkstoffe durch einfachere, chemisch vernickelte Materialien ersetzt werden. In der Keramikindustrie haben sich Ni—B-Schichten für vakuumdichte Lötungen bewährt^[88]. Die meist nicht katalytisch wirkenden keramischen Materialien werden vor der Metallisierung z.B. durch Behandlung mit Palladiumsalz-Lösung und anschließend mit einem Amin-Boran-Addukt aktiviert.

Bei der chemogalvanischen Metallisierung von Kunststoffen dienen dünne Nickelüberzüge als Leitschicht für die nachfolgende galvanische Metallabscheidung. Zur Einleitung der katalytischen Nickelabscheidung werden die Kunststoffteile (zu über 90% derzeit noch ABS-Pfropfpolymerisate) im allgemeinen zunächst in Chromschwefelsäure aufgeraut, dann mit Lösungen aktiviert, die kolloidales Palladium oder Palladiumsalze enthalten, und schließlich metallisiert^[6]. Das übliche galvanische Schichtsystem besteht aus 20–25 µm Kupfer, 10 bis 12 µm Nickel und 0,8–1,2 µm (mikrodiskontinuierlichem) Chrom. Galvanisierte Kunststoffe werden heute bereits in vielen 1000 t/a hergestellt und hauptsächlich für dekorative, in steigendem Maße aber auch für funktionelle Zwecke verwendet, z.B. beim Kraftfahrzeugbau (Innen- und Außenteile), in der Rundfunk-, Phono- und Fernsehindustrie, in der Sanitärindustrie für Armaturen, ferner in der Elektronik-, Beschlag- und Haushaltswarenindustrie sowie im Mode- und Kunstgewerbe.

Besonderes Interesse finden stromlos abgeschiedene Nickelüberzüge auf Amin-Boran-Basis gegenwärtig in der Elektronikindustrie, beispielsweise als Goldersatz für gedruckte Schaltungen, Kontakte und Halbleiter. Die selektive Aktivierung z.B. der Kupferschaltbahnen von Leiterplatten gelingt durch Vorbehandlung mit Tetrahydridborat-Lösungen^[89]; diese Methode ist auch auf passive Chromstähle mit >12% Cr und oxidkeramische Stoffe übertragbar. Nach den Sylek-Verfahren^[90] können Ni—B-Schichten abgeschieden werden, die hinsichtlich Lötbarkeit, Korrosionsbeständigkeit, Haftfestigkeit, Kontaktwiderstand und Rißbeständigkeit galvanischen Goldschichten gleichwertig sind, aber nur den zehnten Teil kosten^[91–93]. Ähnliche Überzüge mit 0,2–3% B aus Nickel-Dimethylamin-Boran-Bädern (pH-Bereich 5–10, $T=45–65^\circ\text{C}$) werden unter dem Handelsnamen Niklad in den USA vertrieben^[94]. Stromlos erzeugte Nickelüberzüge wurden auch als Diffusionssperrschichten zwischen Kupfer- und Goldüberzügen^[95] sowie für die Additivtechnik zur Metallisierung von Basismaterialien für gedruckte Schaltungen in der Unterhaltungselektronik vorgeschlagen^[96].

7. Ausblick

Im Zuge des durch die zunehmende Rohstoffverknappung ausgelösten Trends zu metallsparenden Verfahren gewinnen Metallisierungsverfahren an Bedeutung. Man kann hierbei ein billiges, leichter zugängliches Grundmaterial (Stahl, Aluminium, Kunststoffe) mit verhältnismäßig dünnen Auflagen z.B.

eines edleren Metalls oder einer Schichtkombination wie Kupfer, Nickel, Chrom gegen korrosiven Angriff schützen oder mit technologischen Eigenschaften wie hohe Härte und Verschleißfestigkeit versehen^[97, 98]. Chemisch erzeugte Metallüberzüge dürften bei diesen Bemühungen in Zukunft eine noch wichtigere Rolle als heute spielen.

Eingegangen am 13. Juni 1975 [A 80]

- [1] A. Brenner u. G. Riddell, Proc. Am. Electroplat. Soc. 33, 23 (1946).
- [2] F. A. Roux, US-Pat. 1 207 218 (1916).
- [3] A. Brenner in: Handbuch der Galvanotechnik. Hanser Verlag, München 1966. Bd. 2, S. 725ff.
- [4] G. G. Gawrilov: Chemische (stromlose) Vernicklung. E. G. Leuze Verlag, Saulgau/Württ. 1974.
- [5] Stromloses Dickvernickeln nach dem Kanigen-, Durni-Coat- und Nibodurverfahren, International Nickel Deutschland GmbH. 1971.
- [6] R. Weiner et al.: Kunststoffgalvanisierung. E. G. Leuze-Verlag, Saulgau/Württ. 1973, S. 194ff.
- [7] D. W. Baudrand in: Plating of Plastics, R. Draper Ltd., Teddington/England 1971, S. 99ff.
- [8] G. Woldt in: Jahrbuch der Oberflächentechnik. Metallverlag, Berlin 1975, S. 206ff. und frühere Ausgaben.
- [9] K. Heymann, W. Riedel u. G. Woldt, Angew. Chem. 82, 412 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 425 (1970).
- [10] A. F. Bogenschütz: Oberflächentechnik und Galvanotechnik in der Elektronik. E. G. Leuze Verlag, Saulgau/Württ. 1974.
- [11] H. Niederprüm, Proc. „Surface 66“, Forsterverlag, Zürich 1967, S. 186ff.
- [12] F. Pearlstein u. R. F. Weighman, Plating 60, 474 (1973).
- [13] Symposium Plating in the Electronics Industry, Indianapolis, USA, Jan. 1973; Met. Finish. J. 1973, Nr. 5, S. 135.
- [14] H. Niederprüm u. H. G. Klein, Metalloberfläche 24, 468 (1970).
- [15] F. Pearlstein u. R. F. Weighman, Plating 61, 154 (1974); J. Electrochem. Soc. 121, 1023 (1974).
- [16] R. Sard et al., Plating 58, 893 (1971).
- [17] Y. Okinaka, J. Electrochem. Soc. 120, 739 (1973); 121, 56 (1974).
- [18] A. F. Bogenschütz u. U. George: Legierungsüberzüge und Legierungsbäder. E. G. Leuze Verlag, Saulgau/Württ. 1975.
- [19] H. G. Klein, H. Niederprüm u. K. Gluser, Galvanotechnik 62, 799 (1971).
- [20] H. Niederprüm in: Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie. 4. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim 1974, Bd. 8, S. 650.
- [21] M. Lelental, J. Electrochem. Soc. 120, 1650 (1973).
- [22] H. E. Bellis, DOS 2211 439 (1972).
- [23] F. Seel: Grundlagen der analytischen Chemie. Verlag Chemie, Weinheim 1970.
- [24] I. Dumesic et al., J. Electrochem. Soc. 121, 1405 (1974).
- [25] Galvanotechnik 65, 912 (1974).
- [26] W. I. Lorenz, Chem.-Ing.-Tech. 45, 175 (1973).
- [27] K. Müller, Metalloberfläche 14, 65 (1960).
- [28] T. Markovič, Metalloberfläche 21, 110 (1967).
- [29] T. Markovič, Galvanotechnik 59, 394 (1968).
- [30] F. L. Shippey u. F. M. Donahue, Plating 60, 43, 135 (1973).
- [31] F. M. Donahue u. C. V. Yu, Electrochim. Acta 15, 237 (1970).
- [32] F. M. Donahue, Proc. Interfinish Basel 1972. Forsterverlag, Zürich 1973, S. 193f.
- [33] G. Hermann, Galvanotechnik 65, 462 (1974).
- [34] K. Heymann et al., Galvanotechnik 62, 291 (1971).
- [35] I. F. Hamilton u. P. C. Logel, J. Catal. 29, 253 (1973).
- [36] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. 8. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim 1965. Bd. P, Teil C, S. 99.
- [37] R. T. Sanderson: Inorganic Chemistry. Reinhold, New York 1967.
- [38] W. H. Stockmayer et al., J. Am. Chem. Soc. 77, 1980 (1955).
- [39] W. Lux: Anorganisch-chemische Experimentierkunst. 3. Aufl. J. A. Barth, Leipzig 1970, S. 320.
- [40] Ausnahme: z. B. galvanische Verchromung. Man arbeitet mit unlöslichen Anoden, und das Metall wird in Form von CrO₃ nachgeliefert.
- [41] F. Schubert u. K. Lang, Angew. Chem. 72, 994 (1960).
- [42] A. Hajós: Komplexe Hydride. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1966.
- [43] E. R. Winiarczyk, DAS 1218413 (1959).
- [44] K. Parker, Proc. Interfinish Basel 1972. Forsterverlag, Zürich 1973, S. 202.
- [45] General American Transportation Corp., Handelsname: Kanigen = Katalytic Nickel Generation.
- [46] Symposium on Electroless Nickel Plating, ASTM Special Technical Publication No. 265 (1959), Philadelphia 3, Pa., USA.
- [47] K. M. Gorbunova u. A. A. Nikiforova: Physico-chemical Principles of Nickel Plating. Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem 1963.
- [48] Galvanotechnik 57, 3, 3 (1966).
- [49] K. Meyer, Galvanotechnik 65, 303 (1974).
- [50] Werkfoto Fa. Blasberg, Solingen.
- [51] F. W. Hirth u. H. Speckhardt, Galvanotechnik 64, 452 (1973); 65, 105 (1974).
- [52] G. O. Mallory, Trans. Inst. Met. Finish. 52, 156 (1974).
- [53] W. Metzger u. Th. Florian, Oberflächentechnik 13, 91 (1975).
- [54] I. P. Randin u. H. E. Hintermann, Plating 72, 665 (1972).
- [55] G. Salvago u. P. L. Cavallotti, Plating 72, 665 (1972).
- [56] T. E. Such u. I. Pitcock, Plast. Polym. 1974, Nr. 8, S. 165.
- [57] E. I. Dupont de Nemours & Co.; Bayer AG.
- [58] K. Lang, Metalloberfläche 19, 8, 133 (1965); Galvanotechnik 56, 43 (1965).
- [59] Die chemische Vernickelung von Metallen (Nibodur), Rundtschgespräch: Galvanotechnik 58, 546 (1967).
- [60] Werkfoto Fa. Anke, Essen.
- [61] Werkfoto Fa. Schlötter, Geislingen.
- [62] H. G. Klein, H. Niederprüm u. E. M. Horn, DFBO-Mitt. 21, 201 (1970).
- [63] H. G. Klein, H. Niederprüm u. E. M. Horn, Metalloberfläche 25, 9, 2 (1971); 26, 1, 15 (1972).
- [64] Siehe [4], S. 131f.
- [65] K. M. Gorbunova et al., J. Electrochem. Soc. 120, 613 (1973).
- [66] H. G. Klein, H. Niederprüm u. N. Lönhoff, DAS 1771 004 (1968).
- [67] H. G. Klein u. E. Zirngiehl, DBP 1 254 935 (1960).
- [68] H. E. Bellis, US-Pat. 3 674 447 (1969).
- [69] K. Lang u. H. G. Klein, DBP 1 237 399 (1963).
- [70] H. G. Klein et al., DOS 1920 294 (1969).
- [71] H. G. Klein et al., DAS 1 521 246 (1965); DAS 1 277 642 (1964).
- [72] M. Lelental, J. Catal. 32, 429 (1974).
- [73] H. G. Klein u. H. Niederprüm, DAS 1 950 983 (1969).
- [74] G. O. Mallory, Plating 58, 319 (1971).
- [75] F. W. Hirth u. H. Speckhardt, Metall 26, 1012 (1972).
- [76] K. Parker, Plating 61, 834 (1974).
- [77] H. Wiegand u. K. Schwitzgebel, Metall 21, 1024 (1967).
- [78] Siehe [4], S. 103f.
- [79] E. M. Horn et al., DOS 1 621 245 (1967); DOS 1 771 257 (1968).
- [80] W. Bergmann et al., Technik 26, 16 (1971).
- [81] G. O. Mallory, Plating 61, 1005 (1974).
- [82] W. Frick, Oberflächentechnik 50, 450 (1973).
- [83] H. G. Klein u. D. Kuron, Metalloberfläche 28, 333 (1974).
- [84] J. Oberflächentechnik IOT 1970, Nr. 12, S. 46.
- [85] R. Hurrell, Z. Wirtsch. Fertigung 66, 172 (1971).
- [86] D. W. Baudrand, Society of Automotive Engineers, Inc., Business Aircraft Meeting, Wichita, Ka., USA, April 1974.
- [87] H. G. Klein, Sprechsaal Keramik, Glas, Email, Silic. 101, 446 (1968).
- [88] Oberfläche 1971, Nr. 10, S. 564.
- [89] H. E. Bellis u. D. E. Booker, DOS 2439 075 (1974).
- [90] Sylek 201; E. I. Dupont de Nemours & Co.
- [91] H. E. Bellis, Plating 62, 153 (1975).
- [92] Blick durch die Wirtschaft, 31. 7. 1974.
- [93] Kosten für die galvanische Feingoldabscheidung, Stand Dez. 1974: 2,90 DM für 1 µm/dm²; vgl. Galvanotechnik 66, 250 (1975).
- [94] Allied Kelite, USA.
- [95] I. C. Turn u. E. L. Owen, Plating 61, 1015 (1974).
- [96] N. Lönhoff, Trans. Inst. Met. Finish. 46, 194 (1968).
- [97] H. W. Lieber, Metall 22, 613 (1974).
- [98] W. Metzger, Galvanotechnik 66, 210 (1975).