

ENIGE OPMERKINGEN OVER HET VERKOPEREN EN VERZILVEREN VAN AFDRUKKEN

C. L. DAVIDSON, fysicus

Het vervaardigen van metaalstompen langs anodische weg levert theoretisch weinig moeilijkheden op. Het galvaniseren van elektrisch geleidende oppervlakken en de daarmee samenhangende galvanoplastiek, of wel het produceren of reproducere van een bepaald object langs galvanische weg, laat zich eenvoudig beschrijven. Reeds 50 jaar lang vindt men dan ook in de literatuur methoden aangegeven hoe de werkelijk volmaakte stomp vervaardigd dient te worden, echter zonder kwalitatieve en kwantitatieve aanduiding van het resultaat (1-4).

Het leek daarom nuttig een vergelijkend onderzoek naar de resultaten van een aantal gangbare technieken in te stellen. Daarbij werd tevens bepaald welke invloed de verschillende fasen van de stomp-fabricatie op de betrouwbaarheid van het eindresultaat hebben.

De volgende punten werden nader onderzocht:

1. Het geleidbaar maken van het afdrukmetaal

De voorkeur wordt gegeven aan zilver boven andere metalen of grafiet, omdat het de beste geleiding voor elektrische stroom geeft.

Drie verschillende methoden zijn beproefd, waarbij gelet werd op de microscopische structuur van de zilverlaag, de hechting van het zilver aan verschillende soorten afdrukmetaal en de verwerkbaarheid.

A. Chemische reductie van een ammoniacale zilvernitraat-oplossing.

De afdruk wordt na reiniging gespoeld met verdund tinchloride, vervolgens gespoeld met gedestilleerd water en in een bakje gelegd, waarin zich een oplossing bevindt van gelijke delen 4% AgNO_3 en 4% NaOH ; hieraan is een dusdanige hoeveelheid geconcentreerde NH_4OH toegevoegd, dat de oplossing net geen neerslag meer vertoont.

Door bijgieten van een gelijk volume 2% glucose-oplossing wordt een atomair fijn, dicht zilverlaagje gevormd, dat goed hecht aan alle delen van de afdruk. Deze methode geeft het beste resultaat. Zij is echter zeer omslachtig.

- B. De afdruk wordt ingepenseeld met een olieachtige vloeistof waarin zeer fijn verdeeld zilverpoeder is opgelost. De vloeistof droogt snel en plakt zo a.h.w. een laagje amorf zilver aan het afdruk-materiaal. Deze laag reproduceert de details in de afdruk slecht.
- C. De afdruk wordt ingepenseeld met droog zilverpoeder, dat vrij goed aan het afdruk-materiaal hecht. Na het galvaniseren blijkt het zilverpoeder goed metallisch verbonden. Het oppervlak is regelmatigiger dan de poeder zou doen verwachten.

Bij B en C dient de afdruk, direct na het inpenselen, grondig te worden afgeblazen met perslucht om te voorkomen dat er zilverpoeder achter blijft, dat geen contact met de badvloeistof maakt, want anders valt na het anodisch metalliseren het overtollige poeder weg en gaat de originele vorm verloren.

Phillips en Dettman (5) beschrijven een soortgelijk onderzoek. De door ons gebruikte materialen en methoden zijn echter 10 jaar jonger en geven zonder uitzondering een gunstiger resultaat dan de door hen genoemde technieken. Om reden van hanteerbaarheid en goede eigenschappen werd bij het verdere onderzoek steeds de droge-poeder-methode toegepast.

Het praktische verschil tussen verzilvering en verkopering van het geleidende oppervlak ligt niet zo zeer in de handeling maar in de badsamenstelling en het kwantitatieve resultaat. Het proces zal daarom niet voor elk metaal afzonderlijk worden beschreven.

2. De badsamenstelling

In dit vergelijkende onderzoek werd het afdruk-materiaal Stents verder uitgesloten, omdat dit materiaal in de toegepaste verzilvervloeistof van consistentie verandert.

In de literatuur wordt de badsamenstelling op enige ondergeschikte punten na steeds gelijkloidend opgegeven (6).

De volgende recepten werden toegepast:

De verkopervloeistof: 1000 cc water,

200 gr kopersulfaat,

50 gr geconcentreerd zwavelzuur,

2 cc fenolzwavelzuur.

De verzilvervloeistof: 1000 cc water,
36 gr zilvercyanide,
60 gr kaliumcyanide,
46 gr kaliumcarbonaat.

Beide vloeistoffen zijn zeer giftig. Door de mogelijke aanwezigheid van het uiterst gevaarlijke vloeibare of gasvormige cyaanwaterstof bij het verzilveringsprocédé, is het van belang iets nader in te gaan op de omgang met dit zuur.

Het kan worden opgenomen langs alle ademhalingswegen, dus ook door de huid. Aanraking met de onbedekte huid is daarom ontoelaatbaar. Het gif werkt direct in op één van de ademhalingsfermenten, waardoor de ademhaling wordt geblokkeerd.

De American Industrial Hygienic Guide (7) geeft de volgende normen: indien de lucht voor meer dan $1^{0/00}$ verontreinigd is met HCN, is de situatie levensgevaarlijk!

De maximale toelaatbare dosis wordt gedurende 1 uur op $0,05^{0/00}$ en gedurende 8 uur op $0,01^{0/00}$ gesteld.

Geruststellend is, dat alleen acute vergiftiging gevaarlijk is. *Chronische vergiftiging komt niet voor.*

Herkenning is mogelijk dankzij de geur van bittere amandelen (voor getrainde personen reeds herkenbaar bij $0,001^{0/00}$) of door middel van een goede gasdetector. Prof. Dr. R. L. Zielhuis, hoogleraar in de arbeidshygiëne aan de Universiteit van Amsterdam, beveelt hiertoe het Drägerapparaat aan. Bij een vermoeden van cyaanvergiftiging, wat zich o.a. uit in een brandend, prikkelend gevoel in de keel, speekselvloed, hoofdpijn, benauwdheid en braken, moet direct geneeskundige hulp worden ingeroepen onder vermelding van het symptoom.

Uit voorzorg dient het personeel getraind te zijn in de geurherkenning en vertrouwd gemaakt met de techniek van kunstmatige ademhaling en de toediening van amylnitriet.

Contact met een zuur verdringt het ongebonden CN-ion als HCN-gas uit de oplossing en dient dus te worden voorkomen. Zelfs het in de lucht aanwezige CO_2 dat zich met water tot carbonzuur bindt, maakt het cyaangas vrij! Steeds moet de ruimte worden geventileerd. Bij ons onderzoek bleek een eenvoudige afzuiginstallatie voldoende om de werkruimte bij normaal gebruik, vrij van ieder spoor HCN te houden. Nadat de raamventilator 15 minuten was uitgeschakeld, werd 1 cm boven het bad een concentratie gemeten van slechts $0,005^{0/00}$. Een zuurkast verdient niettemin aanbeveling.

3. De badtemperatuur

Noch de werking van het zilverbad noch die van het koperbad vertoont een noemenswaardige invloed, indien de vloeistof de normale temperatuurschommelingen van de werkruimte doormaakt.

Indien de temperatuur van het bad varieert aan het begin van het proces, vertoont het metaaloppervlak een geplooidde structuur (afb. 1),



Afb. 1. Het verzilverde model van een vlak wasplaatje, dat af en toe door de zon werd beschenen.

die veroorzaakt wordt door verschil in uitzettingscoëfficiënt van het metaal en het afdruckmateriaal. Om dit te voorkómen werden aquarium-verwarmers met thermostaat aangebracht.

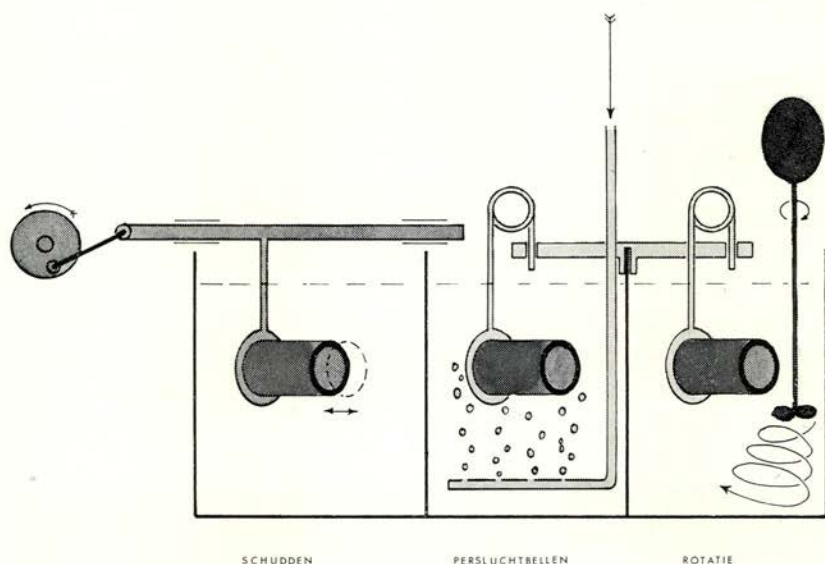
Het zilverbad bleek nog gevoelig voor sterke temperatuurstijging, wat verandering van de samenstelling teweegbrengt en wederom cyaan-gas vrijmaakt.

4. Intensivering van het elektrische contact

Bad-agitatie bij het verkoperingsprocédé veroorzaakte in 3 gevallen (afb. 2) een regelmatiger structuur op die plaatsen van het te verkopen object, waar de metaalafzetting het grootst was. In de dieper gelegen plaatsen was geen merkbare invloed aanwezig. Voor zilver was agitatie-invloed nauwelijks aantoonbaar.

5. Stroomsterkte

Een lage stroomsterkte bevordert een regelmatige opbouw van het metaal. Uiteraard verloopt het proces bij lage stroomsterkte ook lang-



Afb. 2.

zamer. Een synthese van arbeidstijd en kwaliteit is te verkrijgen door b.v. het eerste uur van het proces bij lage stroomsterkte te laten verlopen (dit is gemiddeld voor Cu 25 mA en voor Ag 5 mA per element) en vervolgens de stroomsterkte te verdubbelen of te verdrievoudigen.

De in de handel zijnde elektronische accu's hebben vaak een spanningsstabilisator. Indien de spanning aldus constant wordt gehouden, stelt de juiste stroomsterkte zich automatisch in bij wijziging van het te galvaniseren oppervlak en de weerstand ($V = iR$). De weerstand is immers omgekeerd evenredig met dit oppervlak.

Uitgaande van de definitie van 1 ampère, de stroom die nodig is om per seconde 1,12 mg zilver galvanisch te verkrijgen, blijkt dat een oppervlak van 1 cm² (een redelijke schatting voor een afdruk van een element) in een verkoper-installatie bij 50 mA, 60 μ /uur dikker wordt en in een verzilverbad bij 10 mA, 38,4 μ /uur aangroeit.

Het anodisch gevormde metaalhuidje is meestal niet homogeen van dikte. Daarom is een berekening van de laagdikte, vooral voor koper, niet goed mogelijk.

Langdurig verkoperen van een afdruk met een gecompliceerde vorm geeft een laag, die zelfs plaatselijk dunner is dan 0,1 mm.

6. Verlengen van de stomp met andere materialen

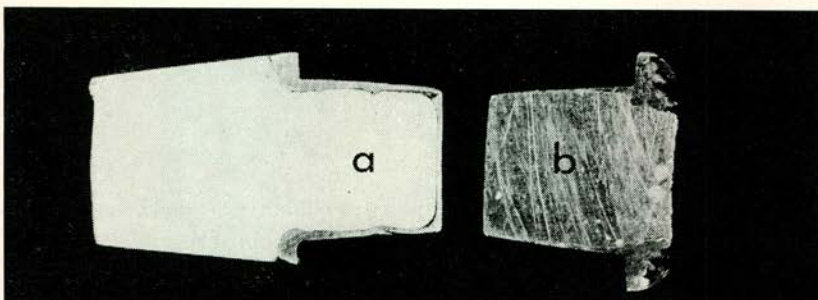
Opvullen, ter versteviging, en verlengen van de stomp geschiedt met kunsthars, gips of laagsmeltende metalen.

Het gebruik van kunsthars geeft zeer slechte resultaten. De polymerisatiekrimpt heeft tot gevolg dat een dun metaallaagje los komt te staan of lokaal wordt meegetrokken, hetgeen vervorming van het model veroorzaakt (afb. 3).

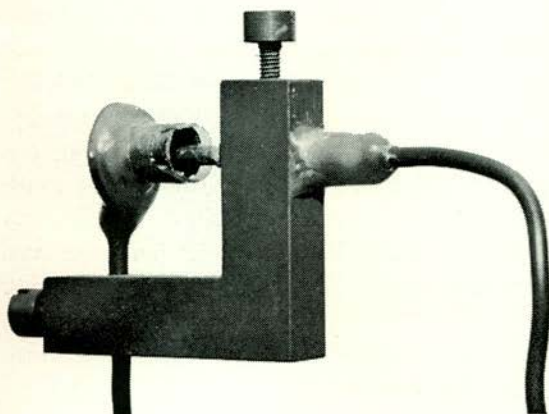
Gips doet dit, zij het in mindere mate, eveneens.

De stomp geheel of ten dele vullen met laag smeltende metalen geeft al een bevredigender resultaat. Het ingegoten metaal is dan echter ten dele verantwoordelijk voor de mechanische sterkte van de stomp.

Een galvanische methode, die direct een overall dikke laag metaal vormt is dus wenselijk. Door de anode naar de kathode te brengen



Afb. 3. Versteviging van de dunne metaallaag met kunsthars is onbetrouwbaar (a). Opvullen met tin geeft beter resultaat (b).

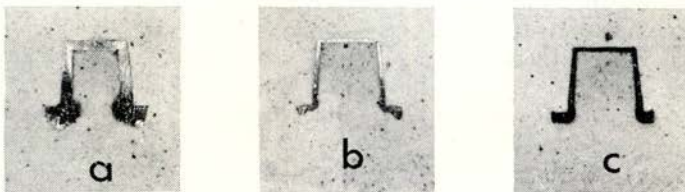


Afb. 4.

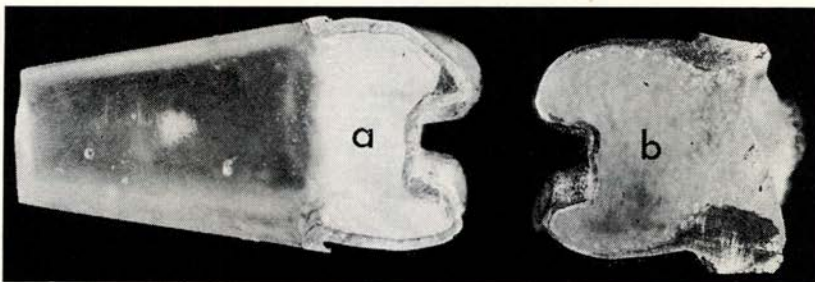
gelukte het de laag homogeen van dikte te maken (afb. 4). Het beperkte volume van de anode geeft echter maar een dun laagje. Een volumineuzer stift sluit de opening te veel af voor de badvloeistof.

Alle pogingen om op de traditionele wijze een homogeen dikke koperlaag te krijgen bleven zonder resultaat. Steeds zette het merendeel zich af op de convexe plaatsen van de afdruk, dus aan de rand van de koperband, terwijl in de dieper gelegen delen weinig of niets neersloeg. Dit vindt o.a. zijn oorzaak in de concentratie van negatieve lading op de uitspringende plaatsen van de kathode. Het bivalente cupri-ion wordt daardoor sneller aangetrokken dan het monovalente zilver.

Koper komt in de natuur ook eenwaardig voor. Het zure karakter van het sulfaatbad oxydeert echter het cupro- tot cupri-ion. Het eenwaardige koper-ion is wel houdbaar in de meer basisch reagerende cyanide-omgeving. Zoals te verwachten is, wijst de praktijk uit, dat de bezwaren van het verkoperen met tweewaardige ionen (CuSO_4) niet gelden voor de processen in alkalisch milieu met voldoende mono-



Afb. 5.
a. 16 uur verzilvering. b. 4 uur verzilvering. c. 16 uur verkopering.



Afb. 6.
a. De verzilverde laag blijft homogeen van dikte.
b. Het meeste koper zet zich aan de rand van de koperband af.

valente metaalionen. (In echt sterk basische omgeving zijn de zilver- en koperverbindingen zeer gering oplosbaar.)

Afb. 5 en 6 laten zien dat de zilverhuid nagenoeg homogeen van dikte is en dat het alkalisch metalliseren een definieerbare, tijdsafhankelijke laagdikte geeft. Een goed bruikbare stomp is reeds in vier uur gevormd, terwijl een vergelijkbaar resultaat met kopersulfaat ongeveer 16 uur vergt.

Samenvatting:

Een vergelijkend onderzoek werd ingesteld naar de resultaten van een aantal gangbare technieken voor de vervaardiging van metaalstompen langs anodische weg (galvanoplastiek). Voor- en nadelen van de verschillende methoden worden besproken, aangevuld met resultaten van eigen experimenten.

De voorkeur gaat uit naar het verzilveren van afdrukken; puntsgewijs wordt het gevolgde procédé besproken; afbeeldingen van ondermeer de resultaten zijn toegevoegd.

Summary:

A comparative study was made of the results obtained by a number of conventional techniques of preparing metal dies by way of electroforming. The advantages and disadvantages of various methods are discussed with special reference to personal experimental results. Preference is expressed for silver-coating of impressions.

The procedure used is described in detail, and illustrations of results are presented.

Literatuur:

1. *Tylman, S. D.* (1965): Theory and practice of crown and bridge prosthodontics. The C. V. Mosby Company.
2. *Peyton, F. A.* (1964): Restorative dental materials. The C. V. Mosby Company.
3. *Skinner, E. W., Phillips, R. W.* (1967): The science of dental materials. W. B. Saunders Company.
4. *Rosenstiel, E.* (1950): Improvements in electroforming dental dies. Brit. Dent. J. 88 : 269.
5. *Phillips, R. W., Dettman, F. J.* (1956): A study of some variables associated with copperplating of dental impressions. J. Pros. Dent. p. 101-113.
6. *Hampel, C. A.* (1964): The encyclopedia of electrochemistry. Reinhold Publ. Corp.
7. American Industrial Hygienic Association: Hygienic guide series: Hydrogen cyanide.
8. Arbeidsinspectie: Instructieblad voor harden met cyaanzouten. Dossier no. 65435, 1946.

Biesboschstraat 75 I,
Amsterdam.