Kerpely Antal Anyagtudományok és -technológiák

Doktori Iskola

ALUMÍNIUM ÉS MAGNÉZIUM ÖTVÖZETEK FELÜLETMÓDOSÍTÁSA NANOSTRUKTÚRÁS NIKKEL ALAPÚ ÖSSZETETT RÉTEGEK KIALAKÍTÁSÁVAL

PhD ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

OROSZ-SZIRMAI GEORGINA

OKLEVELES ANYAGMÉRNÖK

TÉMAVEZETŐK:

DR. TÖRÖK TAMÁS

EGYETEMI TANÁR

Dr. HEGMAN NORBERT

EGYETEMI DOCENS



Miskolci Egyetem

Műszaki Anyagtudományi Kar

Metallurgiai Intézet

MISKOLC

2018

Tartalom

1. Bevezetés 4
2. Kémiai (vegyi) nikkelezés 6
2.1. Kémiai nikkelező fürdők alkalmazása 8
2.1.1. Kémiai nikkelezés az ipari gyakorlatban réz hordozóra 8
2.2. A kémiai nikkelezéssel kialakított réteg szerkezete és tulajdonságai 10
3. Célkitűzés: Nikkel-foszfor réteg leválasztása alumínium és magnézium fémötvözetek (hordozók) felületére 11
4. A hordozók jelentősége és szerepe 12
4.1. AlMg2 típusú alumínium- és AZ91D típusú magnézium könnyűfém ötvözet hordozók bemutatása 13
4.1.1.Az AlMg2 típusú alumínium ötvözet 13
4.1.2. AZ91D (Mg-9Al-Zn) típusú magnézium ötvözet 13
4.2. A kiválasztott könnyűfém ötvözetek korróziója 14
4.2.1. A magnézium és ötvözetei korróziós viselkedése 14
4.3. Az iparban gyakran alkalmazott laboratóriumi korróziós vizsgálatok az AZ91D típusú magnézium ötvözet példáján 19
5. Választott Mg és Al ötvözet típusok vegyi nikkelezése, irodalmi összefoglalása és kritikai elemzése 21
5.1. Alumínium ötvözetek előkezelése vegyi nikkelezéshez 21
5.2. Magnézium ötvözetek előkezelése vegyi nikkelezéshez 21
5.2.1. Magnéziumon alkalmazott előkezelő eljárások 23
5.2.2. Kémiai nikkelbevonat leválasztása 24
5.2.2.1. Cinkátozás 25
5.2.2.2. A Dow eljárás 26
6. Laboratóriumi saját kísérletek 28
6.1. AZ91D típusú magnézium ötvözet korróziós vizsgálatai 28
6.2. Az AZ91D típusú Mg ötvözet fluoridos és fluoridmentes előmártó kezelése és kémiai nikkelezése 32
6.2.1. Az AZ91D típusú ötvözet fluoridos előmártó kezelése és kémiai nikkelezésének szakirodalmi áttekintése 32
6.2.2. Az AZ91D típusú magnézium-ötvözet fluoridmentes előmártó kezelése és kémiai nikkelezése 34
6.3. AlMg2 típusú alumínium-ötvözet vegyi nikkelezése 38

6.3.1. Vizsgálati körülmények 39
6.3.2. Alumínium vegyi nikkelezésének kezdeti nukleációs folyamatai 40
6.3.3. Az AlMg2-ötvözetre leválasztott Ni-P réteg néhány lokális felületi tulajdonságának meghatározása atomi erő mikroszkóppal (AFM) 50
6.4. Az AlMg2 ötvözet különböző felületállapotainak hatása a Ni-P bevonat kialakulására 51
6.4.1. Az AlMg2 minták felület előkészítésének vizsgálati körülményei és különböző felület előkezelések alkalmazása 51
6.4.2. A tejsavas, illetve a tejsavas és hipofoszfitos előkezelő fürdővel történő kezelés eredményei különböző felületállapotú alumínium szubsztráton 52
6.5. Minta előkészítés körülményei az AlMg2 szubsztráton alkalmazott SEM és TEM (transzmissziós elektronmikroszkóp) vizsgálatokhoz 57
6.5.1. Az AlMg2 szubsztráton végzett TEM és SEM vizsgálatok eredményei 58
6.6. XPS vizsgálatok 79
6. 6. 1. Röntgen-fotoelektron spektroszkópiai (XPS vagy ESCA) módszer ismertetése 79
6. 6. 2. Az alumínium szubsztráton alkalmazott XPS és XAES vizsgálatok 82
6.6.2.1. Az AlMg2 minták előkészítési körülményei az XPS vizsgálatokhoz 83
6.6.2.2 Az AlMg2 szubsztrát, az előkezelt, és a Ni-P bevonatos minták XPS-HAXPES-XAES vizsgálati eredményei 83
7. Kísérleti eredmények összegzése, tézisek 91
8. Összefoglalás 100
SUMMARY 101
Irodalomjegyzék 103
Melléklet 111

1. Bevezetés

A meglehetősen sokféle területen használható különleges, vizes oldatos bevonó technikák közül az oldott redukálószert tartalmazó fémréteg leválasztási (ún. vegyi rétegleválasztási) módszerek némelyikével a Miskolci Egyetem Kerpely Antal Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskolában már korábban is foglalkoztak (Tomolya Kinga [1], Pázmán Judit [2]).

Tomolya Kinga formaldehid redukálószer alkalmazásával, vizes réz-szulfát oldatból választott le réz bevonatot szilícium-karbid (SiC) szemcsék felületére, míg Pázmán Judit ugyancsak SiC szemcsék felületkezelésével foglalkozva végzett vizsgálatokat nikkel-foszfor (vegyi Ni-P) rétegek leválasztására. Mindkét kutató nem vezető anyagok felületére választott le vékony és elektromosan vezető fémes bevonatokat.

Az egyetemi doktori (PhD) munkám során a könnyű fémszerkezetek alapanyagaként gyakran használt, alumínium és magnézium egy-egy ötvözetének a Ni-P réteggel történő bevonását tanulmányoztam. Különös tekintettel a vizes oldatból történő Ni-P rétegleválasztás kezdeti folyamataira, mivel a rétegkiépülés jellegét és a bevonat tapadását döntően befolyásolják. Az alumínium és a magnézium igen reakcióképes könnyű fém. Mindkét fém felületén spontán képződik egy úgynevezett passzív film a vízzel vagy a levegővel történő érintkezés során. A magnéziumon képződő passzív réteg ugyanakkor kevésbé stabil, mint az alumíniumon vagy pl. rozsdamentes acélokon képződő passzív rétegek [3].

A szóban forgó könnyű fémötvözetek kifejezetten nagy korróziós hajlama miatt nagyon fontos a *megfelelő* felület-előkezelési eljárás gondos megválasztása, hogy az előkezelést követően kialakított védőbevonat megfeleljen a kívánt műszaki elvárásoknak. A számos jól bevált bevonatok közül a nikkel-foszfor bevonatokat elterjedten alkalmazzák megfelelő kopás és korrózióállóságából adódóan. A bevonat-technológiai területen járatosok számára jól ismert és igazán nagy kihívást jelentő feladat a bevonásra kerülő hordozó (szubsztrát) felületállapotának „alkalmas módon történő illesztése” az adott bevonatképzés, leválasztás technológiai paramétereihez.

A kémiai leválasztáshoz egy újszerű eljárással állítottam elő nikkel-foszfor réteget AlMg2 ötvözet felületére, a szóban forgó módszer a Miskolci Egyetem Metallurgiai és Öntészeti Tanszék kollektívájának a fejlesztése [4].

Ennek a módszernek a célja a felületen egy olyan adszorbeált hipofoszfitos réteg kialakítása, mely elősegíti a Ni-P réteg leválását a kémiai redukciós leválasztás kezdeti szakaszában.

Ez a módszer lehetővé teszi jó minőségű felületi bevonat kialakítását, és emellett az előállítás technológiai paraméterei is jobban megfelelnek a környezetvédelmi követelményeknek.

A magnézium ötvözetek közül kiválasztott AZ91D ötvözet vegyi nikkelezés előtti kondicionáló előkezelésére pedig egy fluormentes tejsavas-hipofoszfitos előkezelő fürdőt vizsgáltam, melynek a kiválasztásánál a környezetvédelmi szempontok ugyancsak fontosak voltak.

2. Kémiai (vegyi) nikkelezés

A kémiai nikkelezés legnagyobb előnye más fémleválasztó eljárásokkal szemben, hogy külső áramforrás nélkül is egyenletes rétegvastagságú, tömör, korrózióálló réteg választható le különböző szubsztrátokra.

A kémiai nikkel rétegek széles körű ipari alkalmazása 1950-től terjedt el. Az elmúlt hatvan évben számos fürdőt fejlesztettek ki a bevonatok különböző célú alkalmazhatóságának tekintetében, melyek összetételben különbözőek, de működési elvük nagyon hasonló. A két legelterjedtebben használt redukálószer a nátrium-bórhidrid ($NaBH_4$) és a nátrium-hipofoszfit (NaH_2PO_2). Az **1. táblázatban** [5, 6] az iparban elterjedtebben használt hipofoszfitos fürdők összetétele látható, szemléltetve, hogy milyen paraméterek szerint alakulhat egy-egy vegyi nikkelező fürdő.

1. táblázat. Hipofoszfitos vegyi (kémiai) nikkelező fürdők néhány jellemző oldatalkotója és a leválasztás körülményei [5, 6]

Kémiai nikkelfürdő összetevői, g/l		**Savas fürdők**						**Lúgos fürdők**		
		Szerves savak			**Szervetlen savak**			**Ammónia tartalmúak**		
Redukálószerek	Nikkel-klorid	30	30	26	30	21	10	30	25	25
	Nátrium-hipofoszfit	10	10	24	30	24	20	10	25	25
	Nátrium-citrát		15				10	100		
	Nátrium-pirofoszfát								50	
Komplexképző	Glikol-sav	15								
	Tejsav			27						
	Propionsav			2,2						
	Borostyánkősav					7				
	Nátrium-acetát		5						200	
	Ammónium-klorid							50		
	Ammónium-fluorid				15	5				
	Ólom ionok (stabilizator)			0,002						
	pH	4-6	4-6	4-6	6-7	6-7	6-7	8-10	10-11	10-11
	Hőmérséklet, °C	88-95	88-95	88-95	88-95	88-95	80	88-95	65-75	20-25
	Leválási sebesség, μm/h	15	7	25	30	15	30	8	15	2-3

A kémiai redukciós rétegképződés során alkalmas redukálószerek és komplexképzők hatására adott összetételű és hőmérsékletű fémsóoldatokból tehát fém választható le. Az oldattérben történő spontán csíraképződés meggátolása céljából a legtöbb fürdőhöz megfelelő stabilizátorokat adagolnak, ezáltal a fémkiválás csak az oldatba mártott szubsztrát felületén történik meg. A redukciós fémleválasztás meghatározó technológiai paramétere a fürdő hőmérséklete és pH értéke.

A szubsztrát felület aktivitásának növelését fémbevonás előtt előkezelésekkel valósítják meg. A kémiai redukciós bevonatképzéskor a rétegképződés csíraképződési és növekedési mechanizmussal valósul meg. A bevonandó hordozó felületének aktív pontjaiban először redukciós fémcsírák képződnek, majd ezek az alapfelülettel párhuzamosan és arra merőlegesen tovább növekednek. Az újabb fémkiválási csírák megjelenésével és az előbbiek kiterjedésével teljesen összezárul az alapfelületen leváló fémréteg. A kialakuló fémréteg minőségét a redukciós rendszer összetétele és a technológiai körülményei határozzák meg. A fém kristálycsírákban és azok közötti hézagokban a redukálószer bomlástermékei, vagy akár egyéb idegen anyagok is beépülhetnek, hatást gyakorolva a bevonat tulajdonságaira [7]. A hordozó felület érdessége a fémleválasztás kezdeti stádiumában még megmutatkozik, majd a réteg vastagodásával fokozatosan eltűnik. A nikkelbevonatok szerkezete, valamint fizikai és mechanikai tulajdonságai utólagos hőkezeléssel megváltoztathatóak.

A kémiai nikkel-foszfor réteg leválásának mechanizmusa nagyon összetett kémiai reakciók sorozata. A leválási mechanizmus még nem teljesen ismert, de a főbb reakciók meghatározhatók [6, 8, 9,10].

Kémiai nikkelréteg leválasztására leggyakrabban alkalmazott redukálószer a nátrium-hipofoszfit, melynek alkalmazásával a következő reakciók játszódnak le:

$$H_2PO_2^- + H_2O \rightarrow H^+ + HPO_3^{2-} + 2H_{adszorb.} \quad (1)$$

$$H_2PO_2^- + H_2O_{adszorb.} \rightarrow H^+ + HPO_3^{2-} + H_2 \quad (2)$$

$$H_2PO_2^- + H_{adsz.} \rightarrow H_2O + OH^- + P \quad (3)$$

$$Ni^{2+} + 2H_{adsz.} \rightarrow Ni + 2H^+ \quad (4)$$

Az (1)-(4) reakciók egyelektronos lépésekben mennek végbe több adszorbeált részecske részvételével, melyet az aktív fémfelület katalitikus tulajdonsága és az oldat összetétele jelentősen befolyásol [6, 11, 12, 13].

A nátrium-hipofoszfittal történő redukálás során a foszfor bizonyos mennyiségben beépül a rétegbe és mennyiségétől függően nagyban befolyásolja a nikkel-foszfor réteg tulajdonságait [6, 7, 14]. Beépülésével megakadályozza a nikkel fémes rácsba rendeződését, ezáltal amorf réteg képződik. Az amorf fémek a nikkelhez hasonlóan jól mágnesezhetőek, ezért a nikkel-foszfor rétegeket az elektronikában adathordozó rétegként használják [6, 8].

2.1. Kémiai nikkelező fürdők alkalmazása

Megfelelő hőmérséklet (60-95°C) hatására a kémiai nikkelfürdőben beindul a nikkel kiválása az aktív felületeken, majd idővel megindul az egész fürdő térfogatában, valamint a nikkelező edény falán. A stabilizátorok ennek megakadályozásában játszanak szerepet. Legmegfelelőbb az ólom és a kadmium, viszont környezetvédelmi okokból ma már kevés helyen használják.

A Ni-P bevonatképzést mai napig leggyakrabban vasalapú ötvözetek bevonatolására alkalmazzák, de találni példát más fémhordozókra is. Egy nyomtatott áramköri paneleket gyártó üzem technológiai lépésein keresztül szemléltethető, hogy mennyire bonyolult és soklépéses folyamat mire a megfelelő Ni-P bevonat kialakításra kerül, jelen példám esetében réz hordozó felületére.

2.1.1. Kémiai nikkelezés az ipari gyakorlatban réz hordozóra

Például a mikroelektronika iparban az ENIG (Ni-P és Au) vékonyrétegek leválasztásának egyik fontos lépése a vegyi nikkelezés, melynek az üzemi megvalósulási folyamatát a következő folyamat szemlélteti [16]. A soklépéses műveletekhez használt kezelő oldatok, vegyszerek készen beszerezhetők és adott koncentrációban kerülnek alkalmazásra, a tényleges összetételt nem árulják el, noha a fontosabb alkotók megtalálhatóak az MSDS adatlapokon.

Az ENIG (Electroless Nickel Immersion Gold) **felületkezelő eljárás műveletei:**

1.) **Zsírtalanítás:** ipari tisztító oldatokkal és emelt hőmérsékleten történik, adott kezelési idővel (hőmérséklet: 45 °C, kezelési idő: 5 perc).
Oldat-összeállításhoz: ionmentes víz (243 liter), és *Final F A Cleaner* (27l)

2.) A zsírtalanítást **öblítés** (3-szori kaszkád) követi (hőmérséklete: szobahőmérséklet, idő: 1,5; 1; 1,5 perc).

3.) A három lépcsős kaszkád öblítést követően, közel 1%-os kénsavas **hideg maratóoldat**ban tartás következik /kezelési idő: 8 perc, összetétel (összesen 270 liter oldathoz): tisztított víz 268 liter; 96%-os kénsav 2 liter/.

4.) A hideg maratást szintén **öblítés** (2-szeri kaszkád öblítés: idő: 2; 1,5 perc) követi.

5.) Az öblítés után **maratá**s következik, mely marató oldat összetevői: ionmentes víz, Na-perszulfát, kénsav; réz-szulfát só.

6.) A maratást szintén **öblítés** követi (2-szeri kaszkád öblítés: idő: 1,5; 1,5 perc).

7.) Öblítést követően a darabokat hideg sósavas előkezelő oldatba helyezik, melynek összetétele: ionmentes víz (269 liter); 37%-os sósav (1 liter), kezelési idő: 5 perc.

8.) A sósavas előmártó oldatban töltött időt követően Pd tartalmú **katalizátor-fürdő** alkalmazása következik (hőmérséklete: 52 °C, kezelési idő: 5 perc). (Fontos a keverési sorrend: először az ún. A adalék, majd a sósav, majd a B adalék)

9.) A katalizátor fürdőt követően **sósavas utókezelő** oldatba helyezik a darabokat /összetétele: tisztított víz (168 liter), sósav (2 liter), kezelési idő: 1 perc/.

10.) A sósavas utómártó oldatos műveletet gondos **öblítés** követi (3-szori kaszkád öblítés; idő: 1; 1,5; 2 perc).

11.) A gondos öblítéseket követően a hipofoszfitos **vegyi nikkelező fürdő**be kerülnek a darabok. A fürdő elhasználódása és az optimális bevonat minőség miatt a vegyi nikkel fürdőt hetente egyszer cserélik. A leválasztáshoz alkalmazott fürdő hőmérséklete: 87 °C, a kezelési idő: 15 perc, a pH: 5. A fürdő (5g/liter Ni tartalmú) összetétele a következő, melynél a jelölések szabadalommal védett összetételűek: ionmentes víz, DENdeM (36 liter), PenDeP 1 (8,5 liter), PenDeSt (20 liter).

12.) Majd a kémiai nikkelező fürdő után a darabokat szintén gondos **öblítés**nek vetik alá, (3-szori kaszkád öblítés), idő: 1,5; 2; 1 perc.

13.) A gondos öblítéseket követően az adott végső felhasználásnak megfelelően még egy **arany bevonat**ot is kap a felület (hőmérséklet: 87-88 °C, kezelési idő: 5-20 perc).

Az aranyozó fürdő (1,5 g/liter Au tartalmú) összetétele: kálium-arany-cianid (só) (660 g), ionmentes víz (213,4 liter).

14.) A végső bevonatképzés után még egy külön **melegvizes öblítő** fázis is alkalmazásra kerül (hőmérséklet: 70 °C, kezelési idő: 2 perc).

15.) Az emelt hőmérsékleten történő melegvizes öblítést még egy befejező, három lépcsős **öblítés** (3-szori kaszkád öblítés) követ, idő: 1; 1; 3 perc.
16.) Általában minden vizes oldatos bevonatképzési technikánál a legutolsó öblítést követően fontos a felület gyors **szárítás**a, melynél pl. infrasugaras melegítő paneleket alkalmaznak. A szárítás horizontális gépen történik.

Látható, hogy az iparban már bevezetett és bevált gyártástechnológiák soklépéses, pontos szabályozást igénylő műveletsorok, és csak ilyen módon vezetett bevonatképzési technikák lehetnek versenyképesek az üzemi gyakorlatban.
Egy-egy ilyen üzemi technológia megismerése által a laboratóriumi kísérleteimhez igen hasznos tapasztalatokat nyertem és mindezeket a saját kísérleteim tervezésénél is figyelembe vettem.

2.2. A kémiai nikkelezéssel kialakított réteg szerkezete és tulajdonságai

A nikkelező fürdő összetételétől függően a bevonatok 2,5-15% foszfort tartalmaznak és 0,25% egyéb elemet is. A kialakult réteg röntgen amorf szerkezete révén általában tömör és pórusmentes. A foszfortartalom növekedésével a pórusmentesség is javul [7, 14]. A 10%-nál kevesebb foszfort tartalmazó bevonatok viszont fémeket és kéntartalmú szennyezőket is tartalmazhatnak és gyakran porózusak. A kémiai nikkel korrózióállósága ugyanakkor általában jobb, mint a tiszta nikkelé vagy sok krómötvözeté. Semleges és savas közegben a korrózióval szembeni ellenállóképesség a foszfortartalom növekedésével nő, viszont lúgos közegben csökken. A korrózióállóság tehát erősen függ a foszfortartalomtól.

A hőkezelésnek is jelentős a szerepe a korrózióállóságot tekintve, ugyanis 220-260°C-ra hevítve az anyagban nikkel-foszfid kristályok válnak ki, majd növekednek, csökkentve ezzel a mátrix foszfortartalmát, mely a korrózióállóság csökkenését vonja maga után. A hőmérséklet 320°C fölé való emelésével az anyag kristályosodni kezd és elveszíti röntgen amorf jellegét, majd további hevítés hatására a Ni-foszfid részek is tovább alakulhatnak. Ezen fázisátalakulások a keménység növeléséhez és a korrózióállóság csökkenéséhez vezetnek.

Kémiai nikkelezéssel egyenletes borítottságot biztosító, ún. karfilolos finomszerkezetű bevonat alakítható ki, ellentétben a galván technikákkal készülő rétegekkel, ahol a bevonat vastagságát a munkadarab alakja és az anód távolsága alapvetően meghatározza.

A bevonatok vastagságát a különböző alkalmazási területekhez igazítják. A vékonyabb bevonatokat az elektronikai alkatrészeknél alkalmazzák (<10 μm), míg a vastagabb bevonatokat általában korrózióálló bevonatként (75-125 μm). A 250 μm-nál vastagabb bevonatokat durván megmunkált alkatrészek javítására szokták alkalmazni.

A kémiai nikkelréteg kiválóan tapad a legtöbb fémhez a megfelelő előkezeléseket követően. A leválasztott réteg fémes jellegű kötést létesít a fémes szubsztráttal. Az így kialakított réteg egyik fő jellemzője a foszfortartalom, mely tekintetében alacsony, közepes és magas foszfortartalomról beszélünk [15, 17].

Alacsony foszfortartalom (<5%):	**Közepes foszfortartalom (<5-9%):**	**Magas foszfortartalom (10-13%):**
- kemény bevonat 700 HV - jó korrózióállóság lúgos közegben - mágneses tulajdonság - magas olvadáspont (1100 °C)	- 500-650 HV keménység - fényes bevonat - paramágneses tulajdonság	- röntgen-amorf szerkezet - magas kémiai ellenállóképesség - nem mágneses - pórusos (10-25 μm)

3. Célkitűzés: Nikkel-foszfor réteg leválasztása alumínium és magnézium fémötvözetek (hordozók) felületére

A 2. fejezetben bemutatott példában réz hordozó felületére választottak le kémiai nikkel bevonatot. Saját kutatásaimban ennél problémásabb ötvözet anyagokkal foglalkoztam, mégpedig olyanokkal, amelyek nagy kémiai reakcióképességük miatt a levegővel történő érintkezés során spontán passziválódnak.

Az iparban mind a mai napig leginkább a vas alapú ötvözetek, acélok vegyi nikkelezésével foglalkoznak, ugyanakkor, mint ahogy a 2.1.1. fejezetben idézett példából is láthattuk a vegyi nikkelezést a mikroelektronikai iparban, például a nyomtatott áramköri lapok gyártásánál is elterjedten használják.

A példaként említett réznél, de még a vasnál is jóval reakcióképesebb fémek az alumínium és a magnézium, mely tényező miatt az utóbbi reakcióképes fémek felületelőkészítése és felületvédelme általában sokkal nagyobb kihívást jelent.

Az ilyen passzív fémek felületét különböző bevonó eljárások alkalmazása előtt aktiválni kell a bevonat réteg leválaszthatósága és megfelelő tapadása érdekében. Erre több módszer lehetséges. Az alumínium nagyon könnyen és gyorsan oxidálódik, ezért bevonatképzés előtt az oxidfilmet gondosan el kell távolítani és biztosítani kell az ily módon aktívvá tett fémes felület állapotának megőrzését a kémiai nikkelezés megkezdéséig. Ez a feladat alkalmas összetételű oldatos kezelésekkel is megoldható.

Az iparban elterjedt egyik szokásos előkezelési eljárás a cinkfilm képzés (ún. cinkátozás), mely során lúgos cinkát-fürdő hatására a fémet borító oxidréteg leoldódik, majd egy vékony cinkréteg képződik rajta, mely megvédi az alumíniumot a további oxidációtól.

Az így előkezelt darabról a kémiai nikkelező fürdőben részlegesen leoldódik a cinkréteg és az alatta lévő aktív fémfelület szabaddá válik a nikkel réteg leválásához.

A másik konvencionális eljárás az ún. előnikkelezés, mely során az alumínium szubsztrátot nikkel sót és hidrogén-fluoridot tartalmazó előkezelő oldatba merítik, ahol kontaktredukciós cserereakció során vékony nikkelfilm képződik a felületen. Célja, hogy a későbbiekben elősegítse a nikkelcsírák képződését [18].

Egyfajta tovább lépést jelent a Miskolci Egyetem Metallurgiai és Öntészeti Tanszékén kifejlesztett előkezelési módszer, mely alkalmazhatóság szempontjából egyszerűbb, kevesebb lépést tartalmaz, kevésbé környezetterhelő megoldás a többi eljárással szemben és akár üzemi körülmények között is megvalósítható. A Metallurgiai és Öntészeti Tanszéken már korábban is voltak ilyen irányú fejlesztések. A kezelendő darabot egy enyhén savas, nátrium-hipofoszfitot és tejsavat tartalmazó fürdőbe merítik és eközben kialakul az adszorbeált hipofoszfitos réteg [4, 15].

Munkám egyik fő célkitűzése az volt, hogy minél részletesebb és átfogóbb képet kapjak a felületen adszorbeált hipofoszfitos réteg nukleációjáról, megkötődéséről, majd az azt követő Ni-P réteg alapréteghez történő kapcsolatáról [18].

4. A hordozók jelentősége és szerepe

Laboratóriumi vagy kutató intézeti fejlesztéseknél hangsúlyt kap a vashoz képest sokkal reakcióképesebb hordozókra történő vegyi nikkel bevonatképzés, pl: mint a magnézium és az alumínium esetében is. Ezeket a könnyűfémeket szerkezeti anyagként ugyanakkor tisztán ritkán alkalmazzák kis szilárdságuk miatt. Ebből adódóan a bevonat

fejlesztési kérdések csak bizonyos ötvözeteiknél igazán fontos kérdések a gyakorlat szempontjából.

4.1. AlMg2 típusú alumínium- és AZ91D típusú magnézium könnyűfém ötvözet hordozók bemutatása

Kiválasztottam egy AlMg2 típusú alumínium ötvözetet és egy AZ91 D típusú magnézium ötvözetet, melyek a továbbiakban a hordozó szubsztrát szerepét töltik be kémiai nikkelbevonat képzéséhez.

4.1.1. Az AlMg2 típusú alumínium ötvözet

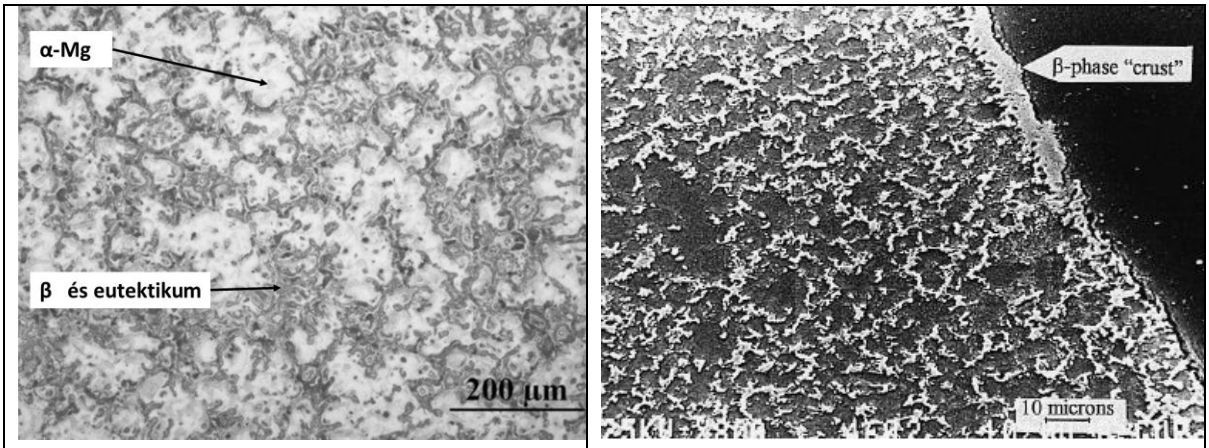
A tiszta alumínium szilárdsága jelentősen növelhető hidegalakítással és ötvözéssel, s ez utóbbihoz használt elemek a Cu, Mn, Si, Zn és a Mg. A magnézium oldhatósága az alumíniumban 450 °C-on közelítőleg 14,9 %(m/m) és csökken a hőmérséklet csökkenésével.

A hidegalakítással kidolgozott Al-Mg ötvözetek általában legfeljebb 5 %(m/m) Mg-ot tartalmaznak. Ezeknek a Mg-mal ötvözött anyagoknak általában közepes a szilárdságuk, jónak mondott a korrózióállóságuk és könnyen hegeszthetők, s ebből adódóan a felhasználásuk is meglehetősen sokrétű.

4.1.2. AZ91D (Mg-9Al-Zn) típusú magnézium ötvözet

A magnézium alapú ötvözeteken az alumínium ötvözetek felületkezelésénél jóval összetettebb és bonyolultabb rendszerek használatával lehet csak jól tapadó és korrózióálló bevonatot létrehozni.

Az AZ91D típusú magnézium ötvözet jó öntési tulajdonságokkal rendelkező, költséghatékonyan gyártható és viszonylag nagy szilárdságú ötvözet, melyet szerkezeti anyagként egyre szélesebb körben alkalmaznak.



1.a)b) ábra AZ91D típusú magnéziumötvözet tipikus, öntés után megszilárdult szövetszerkezete (primér-α, eutektikum és β-fázis ($Mg_{17}Al_{12}$-fázis) együttese) [19] /1.a) ábrán/ és egy nyomásos öntéssel készült darab felületközeli szerkezete /**1.b) ábra/** [20], kiemelve az öntési kéregben („crust") β-fázisban dúsult egyenetlen borítottságú felületi réteg jelenlétét

Az **1.a) ábrán** az AZ91D típusú ötvözet öntés utáni mikroszerkezeti képe [19] látható, míg az **1.b) ábrán** egy ugyanilyen típusú ötvözet nyomásos öntéssel készült darabjának [20] felület közeli mikroszerkezeti képe figyelhető meg.

4.2. A kiválasztott könnyűfém ötvözetek korróziója

Ahogyan már említettük az alumínium és a magnézium egyaránt igen reakcióképes könnyűfém. Mindkét fém felületén spontán képződik egy vékony, úgynevezett passzív vegyületréteg a levegő oxigén-tartalmával, illetve a levegő nedvességével (vízzel) történő érintkezés során.

A magnéziumon képződő hidroxidos vegyületréteg viszont kevésbé stabil, a felületen való jelenléte megnehezítheti a bevonatok kialakítását. Ezért a magnézium ötvözetek korrózió elleni megfelelő védelme még ma is nagy kihívás, ami gátolja a magnézium-ötvözetek még szélesebb körben való elterjedését, ipari alkalmazását.

4.2.1. A magnézium és ötvözetei korróziós viselkedése

Az elektrokémiai korróziónak általában nem szentelnek elég figyelmet, pedig ez az egyik fő oka annak, hogy a magnézium-ötvözeteket szerkezeti anyagként még mindig nem alkalmazzák olyan széles körben, mint ami a mechanikai tulajdonságai alapján elvárható lenne. Súlyos elektrokémiai korróziós problémákat főleg a sókban és kloridokban gazdag környezet okoz. A magnézium ötvözetek sós vizekkel szembeni korrózióállóságát viszont

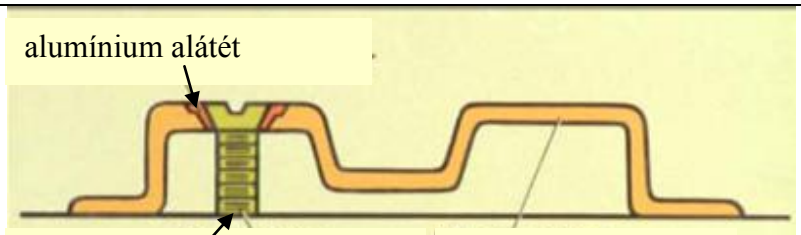
némiképp javítani lehet, ha csökkentjük az ötvözetben előforduló, s e szempontból kritikus (káros) szennyezőket. Elsődlegesen ilyenek a nikkel, a vas és a réz; de emellett még a vas/mangán tartalom aránya is számít. Ezeknek az elektrokémiai szempontból a magnéziumnál jóval nemesebben viselkedő elemeknek a csökkentése (tisztább magnézium ötvözetek előállítása és alkalmazása) ugyanakkor önmagában nem jelenthet elégséges védelmet a kontaktkorróziós veszélyekkel szemben, mivel a magnézium a legtöbb fémnél és ötvözetnél sokkal aktívabb elem, s csaknem bármilyen nemesebb fémmel összeépítve (például ilyen anyagú kötőelemmel érintkezve) könnyen kialakul az ún. rövidre zárt (lokális) korróziós galvánelem. Ennek létrejöttéhez ilyenkor csak az elektrolit oldat (például esővíz) jelenléte a feltétel, ami a gyakorlati felhasználások közben (levegő páratartalma, felcsapódó nedvesség, sósvizek) könnyen, illetve gyakran teljesül. A kontaktkorróziós károsodások veszélyének kiküszöbölésére ezért általában az alábbi intézkedéseket javasolják:

- Tervezésnél figyelni kell arra, hogy két különböző fém közvetlen kontaktusba ne kerülhessen, különösen sókat tartalmazó vizes közeg jelenlétében (2.a) és 2.b) ábra.),
- Különböző fémek legkompatibilisebb megválasztása,
- A megfelelő alátét megválasztása, ami elszigeteli egymástól a két fémfelületet az összeillesztéseknél: pl. kerámia alátét,
- Megfelelő védőbevonat megválasztása.

Ezen elvekre építve számos módszer áll rendelkezésre, hogy minimalizáljuk vagy elkerüljük az elektrokémiai korróziót, amikor a magnézium ötvözet egy másik fémmel kerül kapcsolatba.

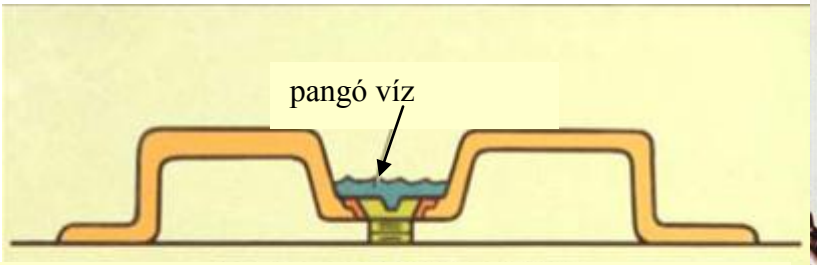
Az adott szerkezeti- vagy gépelemnél célszerű a különböző fémek összekapcsolására azt a helyet választani, ahol a folyadék (elektrolit) majd nem tud visszamaradni (például az esővíz pangó tócsát képezni), hogy ezáltal ’kedvezzen’ a két fém közötti korrózionak (2.a) ábra). A 2.b) ábrán egy példát láthatunk a helytelen tervezésre. A csavaralátét megválasztásánál pedig célszerű műanyag vagy vízhatlan tömítést alkalmazni. A másik tényező, amely befolyásolja az elektrokémiai korrózió mértékét, a különböző (összeszerelt) fémek közötti potenciálkülönbség. Következésképpen, lehetőleg törekedni kell arra, hogy ez a különbség minél kisebb legyen. Ez például elérhető a fémpár megfelelő megválasztásával, illetve olyan fémbevonat alkalmazásával, amely ebből a szempontból jól összefér a hordozó alapfémmel. Az AlMg-, az AlMgSi-, és az Al-ötvözetek viszonylag

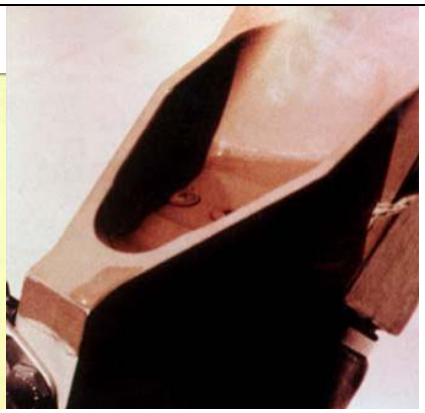
összeférhetők a magnéziummal, amelyeket gyakorta alkalmaznak alátétnek, hézagpótló anyagnak és más hasonló szerkezeti elemeknek [21].



Megfelelő összeszerelés szemléltetése: a csapadék víz könnyen elvezetődik

a)





Helytelen összeszerelés: a felgyülemlett víz tartósan elektrolitikus kontaktust teremt a különböző fémek között

b)

2.a) és 2.b) ábra [21]. Megfelelő és helytelen tervezés két(három)féle fémalkatrésszel szerelésnél

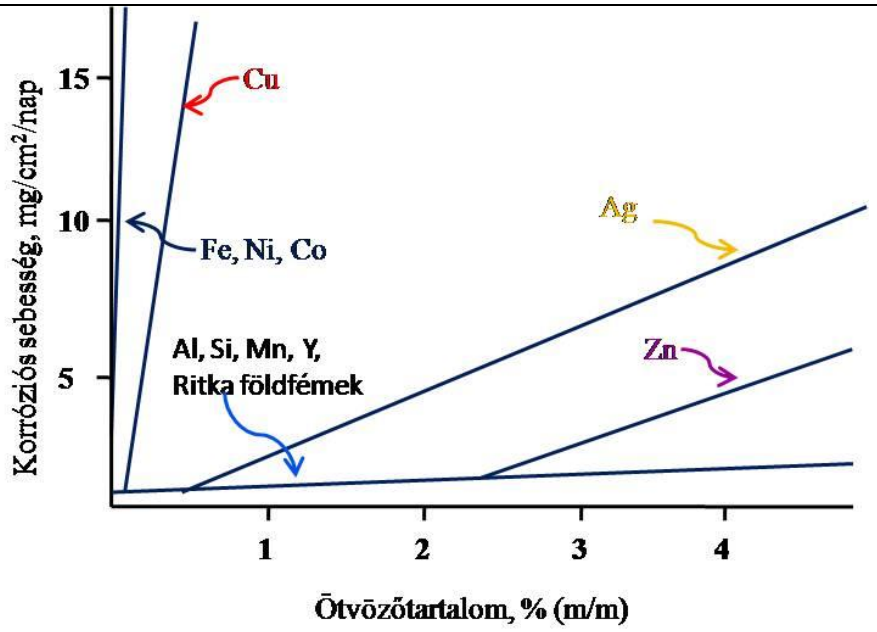
A **2. táblázatban** különböző környezeti hatásoknak kitett kétféle magnézium ötvözetek (AZ91 E és a WE43) korróziós fogyása (mm/év egységben kifejezve) látható [22].

A vizsgálati körülmények a következők voltak: ASTM B117 amerikai szabvány szerinti sópermetkamrás vizsgálat; 3%-nyi mennyiségben NaCl-ot tartalmazó vizes oldatba merítés; az ún. ’RAE’ korróziós teszt szerinti, azaz időszakosan tengervíz bepermetezése mellett végzett laboratóriumi vizsgálat; továbbá ipari üzemi környezet. A gyorsított laboratóriumi korróziós tesztek közül a sópermetkamrás vizsgálat agresszivitására jellemző, hogy egy 10 napos teszt vizsgálat alatt mérhető korróziós károsodás megközelítőleg mintegy 27 éves üzemszerű használati időnek feleltethető meg [22].

2. táblázat. Különböző laboratóriumi környezeti hatásoknak és valós ipari környezeti hatásnak kitett magnézium ötvözetek (AZ91 E és WE43) korróziós fogyása [22]

Környezet	Korrózió mértéke (mm/év)	
	AZ91E	WE43
ASTM B 117 szabványos sópermet teszt	4	20
3% NaCl oldatba merítés	2	10
RAE szabványos sópermetkamrás vizsgálat	0,02	0,04
Ipari környezet	0,002	0,004

A **3. ábrán** a magnézium alapú ötvözetek jellemző ötvözőinek hatása látható az ötvözetek korróziós anyagfogyási sebességére.



3. ábra A magnézium ötvözőinek hatása a magnéziumötvözetek korróziósebességére [22].

Látható, hogy a Zn ötvözőfém csak csekély mértékben rontja a magnézium korrózióállóságát, azaz alig növeli meg a korróziós elhasználódás sebességét. Az Al, Si, Mn, Y, valamint a ritkaföldfémek pedig szinte alig befolyásolják ennek a korróziós jellemzőnek az értékét. A Fe, Ni, Co, valamint a Cu, azaz a magnéziumnál jóval nemesebb ötvözők kifejezetten erőteljesen gyorsítják a magnézium ötvözetek korróziósebességét. A 4. ábrán megfigyelhető, hogy még a fő ötvözőkből, azaz alumíniumból (~9%) és cinkből (~1%), gyakorlatilag azonos mennyiségeket tartalmazó AZ91D és AZ91E ötvözetek

korróziós károsodása mennyire eltérő lett 10 napos sópermetkamrás laboratóriumi teszt vizsgálat után [22], nyilvánvalóan az egyéb ötvöző/szennyező komponensek jelenléte miatt. E fejezetben szerepeltetett magnézium ötvözetek szabványos összetétele az értekezés végén lévő mellékletben található.



4. ábra Az AZ91C és AZ91E ötvözetek korróziós károsodása [22]
(10 napos sópermetkamrás teszt utáni állapotok)

Az **5. ábrán** azt is szemlélteti a szerző [22], hogy az azonos geometriai kialakítású, hengeres próbatestek korróziós károsodása mennyire eltérő lehet az ASTM B117 szabvány előírásai szerinti 10 napos (felső sor), illetve 20 napos (alsó sor) sópermetkamrás gyorsított laboratóriumi vizsgálatok után, függően elsődlegesen ezen magnézium ötvözetek tényleges kémiai elemi összetételétől.



5. ábra Eltérő kémiai összetételű és azonos kiindulási palástfelületű magnéziumpróbatestek korróziós károsodása 10 napos (felső sor), illetve 20 napos (alsó sor) laboratóriumi sópermetkamrás, ASTM B117 szerinti korróziós tesztje után [22]

4.3. Az iparban gyakran alkalmazott laboratóriumi korróziós vizsgálatok az AZ91D típusú magnézium ötvözet példáján

Magnézium ötvözeteken elterjedten alkalmaznak gyorsított laboratóriumi korróziós vizsgálatokat, melyek típusait a 3. táblázat [23] tartalmazza.

3. táblázat. Gyakrabban használt gyorsított laboratóriumi korróziós vizsgálatok bevonat nélküli, illetve védőbevonatos magnézium ötvözetekre [23]

Vizsgálati körülmények	Vizsgálatok célja
Párakamrás vizsgálat	
95 % relatív páratartalom, 38°C 100 % relatív páratartalom, 38°C, (ASTM D 2247) Szennyezett levegő (DIN-50018-1960), 100 % relatív nedvességtartalom, 40°C, Levegő+SO_2+CO_2 8 órán keresztül, majd 16 h levegőn tartás szobahőmérsékleten	Salakzárvány, beltéri felületi elszíneződés, filiform korrózió Festék tapadóképesség és felpattogzás, korrózió vidéki környezetben Korrózióállóság és bevonatminőség ipari környezetben
Vízpermetes és vízbemerítéses vizsgálatok	
Vízpermetkamrás vizsgálat (ASTM D 1735), ioncserélt víz, 38°C Vízbemerítéses vizsgálat (ASTM D 870), ioncserélt víz, 38°C	Festék tapadóképesség és felpattogzás (megközelítőleg egyenletes páralecsapódás mellett) Festék tapadóképesség és felpattogzás
Sópermetkamrás és bemerítéses vizsgálatok	
Sópermetkamrás vizsgálat (ASTM B117), 5 % NaCl, pH=6,5-7,2	Magnézium ötvözetek korróziós viselkedése, szennyezők hatása, felületkezelés és bevonatképzés ugyanazon a hordozó ötvözeten, a másik fém galván-kompatibilitása a magnéziummal. Viselkedés kloridos környezetben. Egyszerű gyorsított laboratóriumi vizsgálatok.

3. táblázat folytatása:	
Vizes 5% NaCl oldatos vízbemerítéses vizsgálat, 25°C, pH=10,5, időszakosan vagy folyamatosan levegővel keverve	Megegyezik a sópermetkamrás vizsgálatok alkalmazási területeivel.
Gyorsított ecetsavas sópermetkamrás vizsgálat (ASTM B 368), 5% NaCl, 1 g $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 3,8 l liter oldatban, 49°C, pH=3,1-3,3	(Védő) bevonatos magnézium felületeken
Sópermetkamrás vizsgálat-SO_2, 5% NaCl+SO_2, 35°C, pH=2,5-3,2.	Tengerészeti és repülőgép anyagoknál (gyorsított laboratóriumi sópermet vizsgálat)
Autóipari termékek próba tesztjei, ciklikusan ismétlődő só-iszap beszórás, részleges szárítás és magas páratartalom szinten tartása	Magnézium ötvözeteken, csupasz vagy bevonatolt felületeken, autó alkatrészeken. Galván kompatibilitás. Szimulált utcai sós-vizes környezet.

A **3. táblázatban** összefoglalt gyorsított laboratóriumi vizsgálatok közül leggyakrabban a nedves sós közegekben végzett teszteket érdemes kiemelni, mivel a magnézium ötvözetek kifejezetten érzékenyek a nedves sós közegekre. Éppen ezért a későbbiekben (6. fejezet) ismertetendő saját korróziós laboratóriumi vizsgálataimat is vizes sóoldatokban (5 % NaCl) végeztem el.

5. Választott Mg és Al ötvözet típusok vegyi nikkelezése, irodalmi összefoglalása és kritikai elemzése

5.1. Alumínium ötvözetek előkezelése vegyi nikkelezéshez

Az ipari gyakorlatban sok helyen mind a mai napig az egyik legkorábbi előkezelési technikát, az ún. kétszeri cinkátozást alkalmazzák vegyi nikkelezés előtt.
A cinkátozás során, amit egy erősen lúgos cink-hidroxidot tartalmazó fürdőben végeznek, az alumínium felületi oxidfilmje leoldódik a fém felületéről és az így aktívvá váló alumínium és a cink-hidroxid cink ionjai közötti helyettesítéses reakció eredményeképpen egy vékony cink réteggel lesz borított a kezelt alumínium tárgy. Ez a vékony cinkréteg pedig most már képes megvédeni az alumíniumot az újbóli oxidációtól.
Ebben az előkezelt állapotban a kémiai nikkelező fürdőbe helyezve a darabot, végül is ez a frissen leválasztott vékony cinkréteg kerül közvetlenül érintkezésbe a nikkelező fürdővel. Az ún. kétszeri cinkátozásnál viszont ezt az elsőre leválasztott cinkfilmet még leoldják, majd újból cinkátoznak. Ezzel a kétszeri cinkátozásos előkezelési technikával pedig általában jobb végső minőségben lehet az alumínium tárgyakat nikkelezni.

5.2. Magnézium ötvözetek előkezelése vegyi nikkelezéshez

Magnéziumon és ötvözetein az alumínium ötvözetek felületkezelésénél is jóval összetettebb és bonyolultabb rendszerek használatával lehet csak jól tapadó, korrózióálló bevonatot létrehozni. Ahhoz tehát, hogy megfelelő felületbevonó eljárást fejlesszünk ki a magnéziumra és ötvözeteire, számos akadályt kell leküzdenünk, mivel a magnéziumon különösen nehéz fémbevonatot képezni a magnézium erős reakcióképessége miatt. Ennek oka, hogy a magnéziumon levegőn nagyon gyorsan képződik egy olyan felületi vegyületfilm, amit fémbevonatok leválasztása előtt mindenképpen el kell távolítani. Az oxidfilm gyors újraképződése miatt viszont olyan előkezelés alkalmazására van szükség, melynek révén egy átmeneti felületi réteg keletkezik, ami a magnézium újraoxidációját képes megakadályozni, vagy annak a sebességét legalább minimális mértékűre csökkenteni. Ezt követően viszont könnyel el is kell tudni távolítani a felületről a fémbevonatképzés során (például vegyi nikkelezés), hogy ezáltal egy valóban jól tapadó bevonati réteg épülhessen ki a leválasztani kívánt fémből [24].

A magnézium tárgyak vegyi nikkelezésére általában nem alkalmazhatók az általánosan elterjedt bevonó fürdők, mivel a magnézium a legtöbb savval hevesen reagál és oldódik a savas közegekben.

A magnézium igen hajlamos az elektrokémiai korrózióra az elektronegativitási sorban elfoglalt helye következtében, hiszen a legtöbb fém nála nemesebb. Ha tehát a magnézium egy másik fémmel elektrolitikus kapcsolatba kerül, akkor a lokális korrózió könnyen megindul a felületén, ami pontkorrózióhoz vezet. Ezért is fontos a magnéziumra felvitt (védő) bevonatok pórusmentessége is a bevonatos rendszer korrózióállóságának növelése céljából [25].

A pórusmentesen kialakított háromréteges fémes Cu-Ni-Cr bevonatok vastagságának javasolt alsó határértéke éppen ezért legalább 50μm kell legyen a szokásos kültéri környezetben való felhasználásoknál [26].

Egy másik nehézség a magnézium bevonatolásánál, hogy a bevonat minősége a szubsztrát fém minőségétől, illetve elsődlegesen annak összetételétől is erősen függ. Emiatt különféle előkezelési eljárásokat kell kifejleszteni a különböző ötvözetekhez. Különösen nagy kihívás a magnézium-ötvözetek másik fémmel bevonása, melynek fő oka az intermetallikus fázisok (például Mg_xAl_y fázisok) jelenléte az ötvözetben. Egyébként ezek az intermetallikus vegyületfázisok általában a fázishatárokon helyezkednek el és egyenetlen felületi potenciál-eloszlást eredményeznek a szubsztrát felületén. Ez pedig további nehézségeket idéz elő az ilyen típusú ötvözetek másik fémmel, például galvántechnikai úton történő bevonása során.

Az elektrokémiai (katódos vagy galvántechnikai) bevonatképzésnél további probléma az áramsűrűség egyenetlen eloszlása a fürdőben, ami egyenetlen galvánfém-bevonatot és összetett mikroszerkezeti struktúrát eredményez részben lyukakkal és helyenként vékonyabban bevonatos felületrészletekkel. A galvántechnikai fémleválasztás során alkalmazott elektromos áramigény pedig önmagában is jelentősen megnöveli a galvános fémbevonó eljárások költségeit. Ezzel szemben a kémiai nikkelezés alkalmazásával a bevonat összefüggő és egyenletes réteget képez az összetett/bonyolult geometriai felületű hordozók felületén is, és akár az üreges tárgyak belső („árnyékolt”) felületrészein is.

Ugyanakkor a kémiai redukciós fémbevonó eljárások hátránya a fürdő korlátozott élettartama, ami magnézium szubsztrátok bevonatképzésénél a magnézium igen nagy kémiai reakcióképessége miatt fokozottan jelentkezik. Ennek a problémának az orvoslására irányuló kutatások ezért nagyon fontosak, s például a PMD angliai cég ki is fejlesztett egy

olyan gyártási eljárást, melynek során az általuk használt fürdő élettartama a hatszorosára nőtt [27].

A vegyi nikkelező fürdők rövid élettartama mind a pénzügyi, mind a környezetvédelmi lehetőségeket is szigorúan korlátozza.

Éppen ezért, kiterjedt kutatások folynak a fürdők élettartamának növelésére és a toxikus kémiai adalékok kiküszöbölésére, mely végül lehetővé kellene, hogy tegye olyan környezetkímélő eljárások kifejlesztését is, melyek a meglehetősen problematikus magnézium-ötvözetek felületbevonására is alkalmasak lesznek.

5.2.1. Magnéziumon alkalmazott előkezelő eljárások

A magnézium-ötvözetek más fémekkel történő bevonásának legnehezebb része a megfelelő felület előkezelő eljárás(ok) kifejlesztése. Ha már van egy megfelelő közbülső bevonat a magnézium szubsztráton, akkor a további ráépített bevonatok viszonylag könnyen kialakíthatók.

Ilyen célra a cink és a nikkel például közvetlenül alkalmazhatóak, azaz leválaszthatók a magnézium szubsztrátok felületére, s ezáltal olyan közbülső fémbevonatot jelentenek, melyekre a további fémbevonat rétegek már problémamentesen felépíthetőek. Ugyanakkor ezeknek a közbülső bevonatoknak pórusmentesnek kell lenniük, különben a második bevonat sem lesz pórusmentes. Jól ismert, hogy egyenletes fémbevonatokat különösen nehéz képezni a magnézium ötvözeteken. A ma létező gyártási eljárások több lépésből állnak és nehézkes, időigényes folyamatok, melyek precíz ellenőrzést igényelnek, hogy elfogadható tapadású és korrózióálló bevonat képződjön.

Az eljárások nagyon ötvözet specifikusak és nem működnek túl jól például az AZ91 típusú ötvözeteken, amelyek egyébként általánosan alkalmazottak az autóiparban az öntött magnézium alkatrészeknél.

Az előkezelési eljárások is ötvözetenként változnak. Jelenleg kétféle eljárást alkalmaznak a magnéziumon fémbevonás előtt. Ezek a cinkátozás és a kémiai nikkelréteg leválasztás fluoridokat tartalmazó fürdőkből [28].

Ezek közül néhány különleges előkezelési eljárást részletesebben is bemutatok a következőkben. Annak ellenére, hogy csaknem számtalan változata létezik ezeknek az eljárásoknak, legtöbbjük a 6. ábrán mutatott két általános eljárástípus egyikét követik.

5.2.2. Kémiai nikkelbevonat leválasztása

Az AZ91-es ötvözet cinkfürdős előkezeléses eljárása során nehézségek jelentkeznek, melyek kiküszöbölése érdekében Sakata és munkatársai [29] kifejlesztettek egy olyan előkezelő eljárást, melynek során kémiai nikkelbevonatot vittek fel közvetlenül az AZ91-es öntvényekre. A fejlesztők állítása szerint egyenletes bevonatokat kaptak. Vázlatosan az előkezelés lépései a következő folyamatábrán követhetők, vagyis:

Előkezelés → Öblítés → Lúgos tisztítás → Savas aktiválás → Lúgos aktiválás → Lúgos kémiai nikkel film → Savas kémiai nikkelbevonat

Ezt az eljárást mások azért kritizálták, mert savas kémiai nikkelezést alkalmaznak, ami a magnézium korrózióját okozza, hogy ha a nikkel bevonatban pórusok alakulnak ki.

Egy egyszerűbb eljárást fejlesztett ki a PMD [27, 30, 31]. Ennek az eljárásnak az előkezelési lépései az alábbiak:

Előkezelés → Lúgos tisztítás → Savas pácolás → Fluoridos aktiválás → Kémiai nikkelbevonat

A fejlesztők szerint a maratásnak, a kondicionálásnak és a bevonatképzés paramétereinek nagy hatása van az adhézióra. Nem megfelelő maratás vagy fluoridos kondicionálás kedvezőtlen adhéziót eredményez. Azt is megállapították, hogy a folysavas kondicionálás megfelelő pH és hőmérséklet tartományt eredményezett a bevonatképzéshez míg az ammónium-bifluorid ezt csak sokkal szűkebb tartományban tudta elérni (pH=5,8-6,0, T=75-77°C) a megfelelő adhézióhoz. A krómsavas kezelésről megállapították, hogy jelentősen marja a felületet és redukált krómot tartalmazó réteget hoz létre. A fluoridos kondícionálás eltávolítja a krómot és irányítja a leválás sebességét a felület passziválása által. A fluorid passziváló hatása az MA-8 magnézium ötvözet bevonásánál is megfigyelhető volt [32].

Ebben az esetben a nikkelfürdő elsődlegesen azért tartalmazott fluoridot, hogy az a szubsztrátot megóvja a korróziótól a bevonatképzés során. A fejlesztők szerint a nikkel rétegnek jó volt az adhéziója, azonban a fürdő élettartalma túl rövidnek bizonyult ahhoz, hogy iparilag is alkalmazható legyen. Komplexképző alkotó (glicin) hozzáadásával a fürdő stabilitása megnőtt. Egy másik eljárás [33] alkalmazása során a mintát a mérgező kromát ionok helyett pirofoszfátot, nitrátot és szulfátot tartalmazó kémiai marószerrel kezelték. Ennek az előkezelő eljárásnak a lépései az alábbiak voltak:

Kémiai maratás → Fluoridos kezelés → Közömbösítés → Kémiai nikkelbevonat

Ez a kémiai nikkelező fürdő nem tartalmazott sem kloridot, sem szulfátot. Az alapbevonat a mintákon jó adhéziót és elégségesen jó korrózióállóságot biztosított. Mint már említettem, a magnézium nikkellel történő bevonása során kedvezőtlen, hogy a legtöbb hagyományos nikkelfürdő savas kémhatású és korrodálhatja a magnézium felületet. Ennek a problémának a kiküszöbölésére egy olyan újabb nikkel-fluoridos előkezelő fürdőt is kifejlesztettek [34], ami nem korrodálja a magnéziumot.

5.2.2.1. Cinkátozás

A cinkátozó előkezelés folyamatirányítása kifejezetten igényes feladat, és csak gondos vezetése révén lehet megfelelő bevonat-tapadást létrehozni.
Mégis, sok esetben egyenetlen bevonat képződik a felületen és szivacsos, rosszul tapadó cinkréteg válik le a magnéziumötvözet intermetallikus fázisain. Az ezt követő galvántechnikai cianidos rezezés művelete is számos okból kifogásolt. Az első maga a galvánbevonatképző eljárás, melynek révén nehéz egyenletes vastagságú bevonatot képezni a bonyolult geometriai alakú részeknél.
Továbbá az alacsony áramsűrűségű helyeken a réz lassabban válik le, ami miatt a cinkátozó bevonó fürdőben található cink ionok direkt töltéscserés reakcióba léphetnek a magnézium szubsztráttal. Ilyen módon végül rosszul tapadó rézbevonatos részletek is létrejöhetnek a magnézium alapfémen és ezeken a területeken a bevonat porózus és gyengébb korrózióállóságú lesz. A másik kritika a cianidos galvánrezező eljárásokkal kapcsolatban az, hogy a cianidos fürdő elhasználódása után magas ezeknek a cianidos hulladékoldatoknak a kezelési (semlegesítési) költsége. Egy újabb szabadalom úgy próbálja tovább fejleszteni ezt a módszert, hogy a réz-cianidos lépést kihagyja az előkezelésből, ugyanis a réz-cianidos fémbevonás helyettesíthető cink-bevonatképzéssel a rézleválasztást követően a pirofoszfátos fürdőből a cinkátozás előtt. Az egyenletes cinkrétegtől elvárt követelmény a 0,6 μm-es vastagság. Az elektrokémiai úton leválasztott cinkbevonat alkalmazása egyidejűleg megtörténhet a cinkátozó oldatba vagy külön lépcsőben [3]. Az eljárás folyamatvázlata a következő:
Zsírtalanítás → Lúgos tisztítás → Savas pácolás →Felületaktiválás → Réz bevonat képzés Cink-leválasztás → Cinkátozó fürdőbe mártás

A fentebbi példákból jól érzékelhető, hogy számos eljárás veszi alapul a cinkátozásos előkezelést. Az iparban legelterjedtebb három ilyen eljárás pedig az ún. Dow eljárás, a Norks-Hydro eljárása és az ún. WCM eljárás. Azonban mindhárom eljárásnak

van alkalmazási korlátja, mégpedig az, hogy a 6-7%-nál nagyobb Al-tartalmú magnézium-ötvözeteknél nem képeznek jó minőségű alapbevonatot a magnéziumon.

A DOW eljárás folyamat-vázlata:

Zsírtalanítás → Katódos tisztítás → Savas pácolás → Savas felületaktiválás → Cinkátozás → Rézbevonat képzés

A Norks Hydro eljárás műveletsora:

Zsírtalanítás → Savas pácolás → Lúgos tisztítás → Cinkátozás → Rézbevonat képzés

A WCM eljárás műveletei:

Zsírtalanítás → Savas pácolás → Fluoridos aktiválás → Cinkátozás → Rézbevonat képzés

5.2.2.2. A Dow eljárás

A Dow eljárás volt az első, amit ipari alkalmazásra kifejlesztettek, de ez számos esetben egyenetlen cink-eloszlást és rosszul tapadó réteget eredményezett. A Dow eljárás módosított változatánál egyfajta alkálifémes aktiválást is alkalmaztak a savas aktiválás után. Ezzel a módosított Dow eljárással az AZ31 és AZ91 ötvözeteken már sikerült jól tapadó nikkel-arany filmeket leválasztani, és a fejlesztők az előkezelés idejét is jelentősen lerövidítették. A Norsk-Hydro eljárással sikerült javítani a cinkbevonat minőségét az AZ61 ötvözeten, ami valójában erősebb adhéziós kötést, jobb korrózióállóságot és tetszetősebb külső megjelenést is eredményezett. Ez utóbbi eljárással előkezelt mintákra galvántechnikai úton leválasztott réz-nikkel-króm bevonatok minősége pedig meghaladta a kültéri alkalmazásokra vonatkozó szabvány szerinti elvárásokat [35].

Dennis és munkatársai [36,37] viszont azt mutatták ki, hogy mind a Dow, mind a Norsk-Hydro eljárással felületkezelt mintáik cink bevonata porózus lett és gyenge volt az ellenálló képességük a ciklikus termikus vizsgálatoknál. Az is kiderült, hogy náluk a WCM eljárás eredményezte a legegyenletesebb cinkbevonatot és ezt találták a legmegfelelőbbnek az adhéziós, a korróziós és a felületi megjelenés minősége szempontjából. Azonban magnéziumban dúsabb területek mindhárom eljárás során keletkeztek az ötvözeteken, ami korlátozza ezen előkezelések hatékonyságát.

Yoshio és Kenichi [38] hasonló eljárást alkalmaztak, abból a célból, hogy kémiai úton és elektrokémiai leválasztással alkalmas alapréteget hozzanak létre a vizsgált mintáikon. A magnézium-ötvözeteket felhasználóknak még a bonyolult alakú termékek esetében is elvárásuk, hogy a bevonat egyenletes, jó korrózióállóságú, és esetenként még

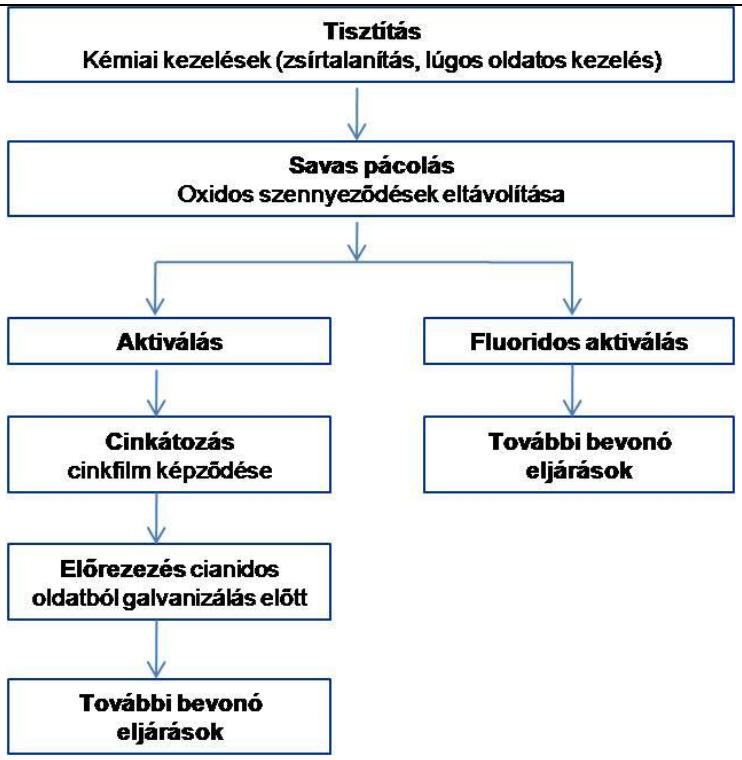
jól forraszthatóé és elektromosan is jól vezető legyen. Az előkezelő fürdők között még réz-cianidos fürdőkkel is találkozhatunk [39].

A fejlesztők ettől a fürdőtől kifejezetten jó adhéziójú bevonatot vártak a magnézium szubsztráton. A cinkátozásos előkezelést pedig ónbevonás előtti megoldásként is javasolták [40].

A magnézium ötvözetet hagyományos cinkfürdős előkezeléssel kezelik, majd ezután a réz leválasztása vizes pirofoszfitos fürdőben történik. Az ón ezután válik le az ötvözetre, és ezáltal javulnak az ötvözet tribológiai jellemzői is.

A megfelelően előkészített Mg alapú ötvözetek vegyi nikkelezéséhez alkalmasnak talált fürdők összetételei is általában jóval több komponensűek, mint az Al ötvözeteken alkalmazhatóké (2. fejezet). Egyik ilyen gyakran alkalmazott fürdő összetételét mutatja a [41].

A fürdő összetevők között kétféle fluor tartalmú vegyület szerepel. Komplex képzők (citromsav) és fürdő-stabilizáló adalék (tiokarbamid) [42], a fürdő pH-jának beállítására ammónium-hidroxidot használ Ambat [42], semleges közeli (7-8 pH) oldatokkal dolgozott Sharma [41] 6,5 ±1 értékek között, még Hills [28] pedig (4,5-6,8) pH közötti tartományokat alkalmazva a pH 6,5 preferálta.



6. ábra A magnéziumnál elterjedten alkalmazott előkezelések más fémmel/fémekkel bevonó eljárások előtt [27]

A Dow-féle és a vele rokon felületkezelő eljárásokkal végzett tudományos vizsgálatok ellentmondásossága rávilágított arra, hogy a magnézium alapú ötvözetek előkezelése továbbra is nagy kihívást jelent a fejlesztőknek és az ipari alkalmazóknak egyaránt.

Mivel a Metallurgiai és Öntészeti Tanszéken már régebbtől is használt egyik vegyi nikkelezéses technikát magnézium alapú ötvözetekre még nem tesztelték, ugyanakkor a korábbi vizsgálatokhoz használt fürdőnk pH-ja csak enyhén savas, ezért a fentebbiekben bemutatott előkezelési módszerek egyik lehetséges továbbfejlesztési alternatívájaként én is tervbe vettem ennek a vegyi nikkelező fürdőnek a laboratóriumi kipróbálását.

6. Laboratóriumi saját kísérletek

6.1. AZ91D típusú magnézium ötvözet korróziós vizsgálatai

A Miskolci Egyetem Metallurgiai és Öntészeti Tanszékének felülettechnikai laboratóriumában elvégeztem egy olyan kísérlet-sorozatot, mellyel az AZ91D típusú magnéziumötvözetből (4. táblázat) nyomásos öntéssel készült termék korrózióállóságát kívántam részletesebben feltérképezni. A mintákat a kisbéri U-Shin Europe Kft. bocsájtotta a rendelkezésünkre, ahol ebből a magnéziumötvözetből nyomásos öntéssel készítenek gyújtáskapcsoló házakat személygépkocsikhoz. Öntészeti segédanyagként Morsol WE-2 tipusú formaleválasztó anyagot használnak.

A különféle módon tisztított, illetve előkezelt mintákat 5%-os NaCl oldatos bemerítéses gyorsított laboratóriumi korróziós vizsgálatnak (3. táblázat) vetettem alá, igazodva az AZ91D magnéziumötvözet ipari gyakorlat szerinti laboratóriumi korróziós tesztjeihez (3. táblázat). A minták korróziós vizsgálatait megelőző felületállapotát - az azonosítóik (azaz a minták sorszáma) szerint - a **4. táblázat** tartalmazza.

4. táblázat.

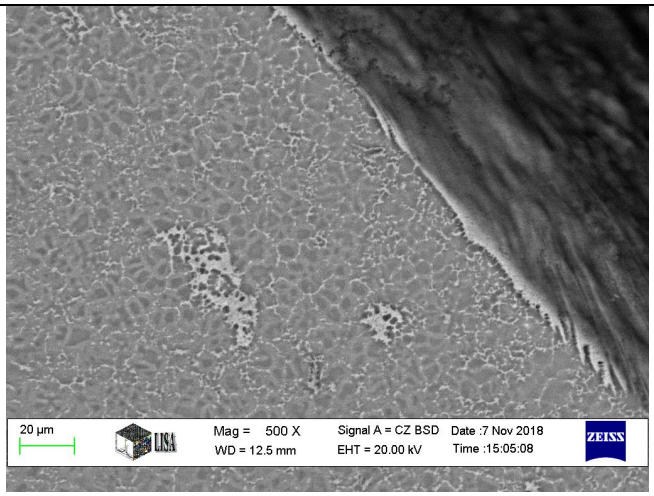
Minták sorszáma	**Zsírtalanítás, illetve az alkalmazott felülettisztítás műveletei**
1-2.	Gyári, szállított állapot (nem történt semmilyen felülettisztítás)
3-4.	Lúgos zsírtalanítás
5-6.	Acetonban zsírtalanítás ultrahangos fürdőben, majd vizes öblítés
7-8.	Acetonban zsírtalanítás ultrahangos fürdőben, öblítés, savas pácolás

A mintákat a kiindulási felületállapotuk (tisztítás, zsírtalanítás) jellegének megfelelően kettes csoportokra osztottam. A tisztító/kezelő oldatok összetétele az **5. táblázat**ban látható.

A vizes NaCl oldatos bemerítéses korrózióállósági vizsgálatok bizonyos időperiódusaiban (24 óra, 5 nap, 8 nap, 11 nap és 18 nap elteltével) a mintadarabokról fényképeket készítettem a közel azonos geometriai méretű és tömegű minták korróziós viselkedésének megfigyelése céljából.

5. táblázat. A nyomásos öntéssel készült AZ91D minőségű mintadarabok tisztítására használt oldatok összetétele

Lúgos tisztító (zsírtalanító) és a (savas) kezelő oldatok összetétele	
<u>Lúgos zsírtalanító fürdő:</u> 50 g/l NaOH 10 g/l trisó (Na_3PO_4) 1 g/l felületaktiv adalék (trietanol-amin) **Mártás** 5-20 percig, 80-95°C-on	<u>Savas pácoló fürdő:</u> 20 ml/l tömény (cc.) H_2SO_4 20-30°C (szobahőmérséklet) **Kezelés bemártással: 15** másodpercig

Gyári, kezeletlen, **kiindulási** állapot	
	
1-2. minta	Nyomásosöntéssel készült AZ91D mintadarab keresztmetszeti csiszolatáról és az öntési kéregről készült SEM felvétel

		
1-2. minta	5-6. minta	7-8. minta
11 napig vizes NaCl (5%) tartalmú oldatban eltöltött korróziós behatás és a laza korróziós termékeknek műszálas kefével eltávolítása után		

7. ábra AZ91D nyomásos öntvényminták gyorsított laboratóriumi korróziós vizsgálata során készült fényképfelvételek

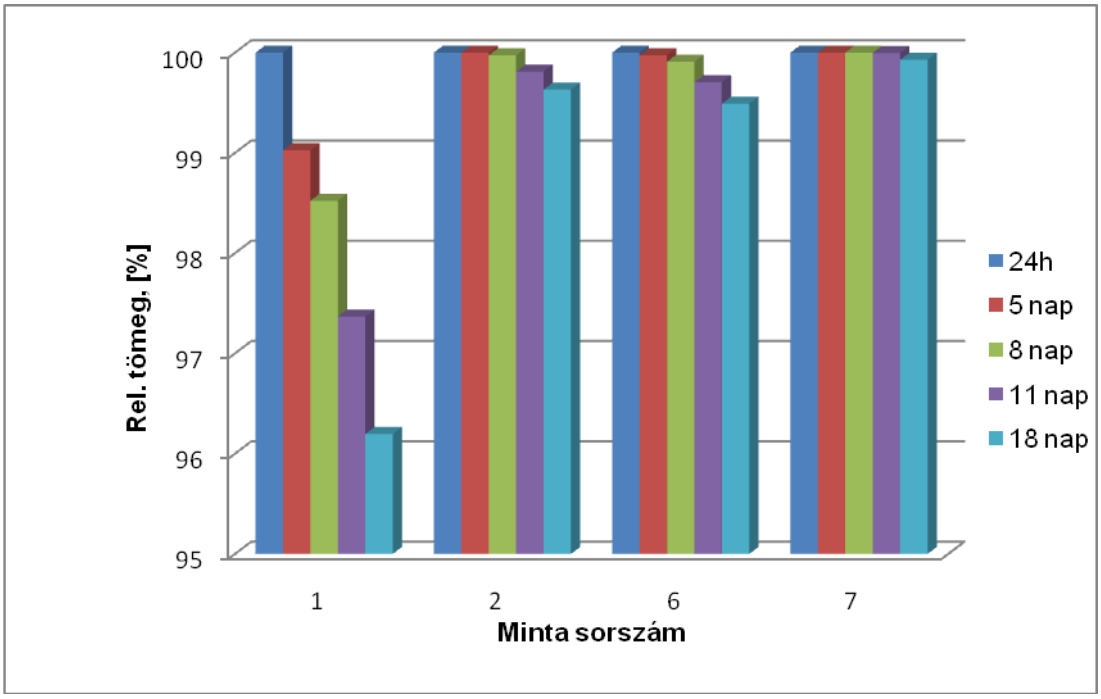
A minta-párokról a kiindulási, illetve a 11. nap után készült képek a **7. ábrán** láthatók. Az 1-2. sorszámú mintákról készült kép a kezeletlen, gyári állapotot szemlélteti. Az 1. sorszámú mintán (alul) jelentősebb szennyeződés figyelhető meg, amely a korrózióállóságot is jelentősen befolyásolja. A 11 napig sós vízben tartott minták felvételein megfigyelhető a korróziós károsodások megjelenése, mely igen jelentős lett a fent említett szennyezett mintánál. A felvételek közül kiemeltem olyan mintákat (5.-8.), amelyet előzőleg ultrahangos fürdőben (15 perc) acetonos zsírtalanításnak tettem ki. A 7-8. sorszámú minta az acetonos, ultrahangos tisztítás és ezt követő öblítés után savas pácolást is kapott. A korróziós károsodás mértéke ezeknél a mintáknál látványosan kisebb mértékű volt.

A **8. ábrán** a pirossal körülhatárolt területeken jól megfigyelhető, hogy az erősebben szennyezett részeknél a korróziós károsodás mértéke ~ 40 % -al nagyobb volt a párhuzamosan vele együtt tesztelt, de szemrevételezés alapján jelentős szennyeződéstől mentes mintán.

	
1. sorsz. minta /részlet/ A gyári, kezeletlen állapotban	1.sorsz. minta /részlet/ 11 napos korróziós vizsgálat után

8. ábra Az erősebben szennyezett öntvény részek korróziós viselkedése egyazon (1.ssz.) mintánál

A mintákat 24 óra, 5 nap, 8 nap, 11 nap és 18 nap után kiemeltük a vizes NaCl oldatból, majd száradás és ezt követő tömegmérés után mechanikai tisztítást követően ismét lemértük a tömegüket. A korróziós folyamatok kiváltotta tömegváltozásokat (a 9. ábrán: Rel.tömeg/%) rendre a 24 óráig vizes sóoldatban tartott minták tömegéhez viszonyítottam. A kapott eredmények közül **9. ábrán** négyféle tisztítás, ill. savas kezelés utáni korróziós tömegváltozások százalékos értékei láthatók. Megfigyelhető, hogy a gyári, kezeletlen állapotú minták egyike /1.ssz./ (az erősebben szennyezett felületű) jelentősen gyorsabban korrodálódott, szemben akár az acetonban zsírtalanított /6. ssz./, akár az acetonos zsírtalanítás után még savas pácolással /7.ssz./ is tisztított mintákkal.



9. ábra Korróziós tömegveszteség mértéke az idő függvényében

A 7. ábrán ugyanakkor az is szembeötlő, hogy az eredeti (kezeletlen) felület-állapotú minták (1., ill. 2. ssz.) közül a kevésbé szennyezett, azaz a 2. sorszámú csak több nap után szenvedett el nagyobb korróziós károsodást, vagyis a gyártó szerszámról lekerülő magnézium öntvények kiindulási felületi szennyezettsége korróziós szempontból mindenképpen fontos tényezőnek tekintendő.

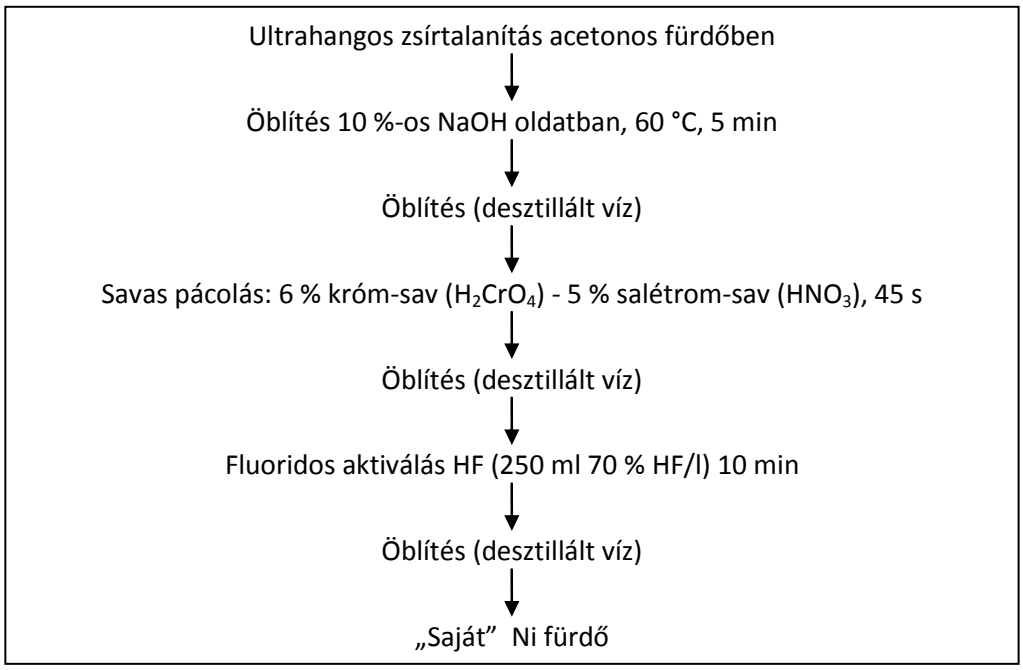
Emellett a 7. ábrán a 7. sorszámú mintánál tapasztalt legkisebb mértékű relatív korróziós tömegveszteség még arra is felhívja a figyelmet, hogy a gondosan zsírtalanított majd még savasan is tisztított felületű AZ91D magnéziumöntvénynél a legkülső és leggyorsabban hűlt vékony és feltehetően kissé rendezetlenebb struktúrájú fémes kéreg savas leoldása után nyert felület ilyen jellegű (vizes sóoldatos) korróziós igénybevételnek jobban ellenáll.

6.2. Az AZ91D típusú Mg ötvözet fluoridos és fluoridmentes előmártó kezelése és kémiai nikkelezése

6.2.1. Az AZ91D típusú ötvözet fluoridos előmártó kezelése és kémiai nikkelezésének szakirodalmi áttekintése

A saját laboratóriumi vizsgálatokhoz kiválasztott AZ91D ötvözet vegyi nikkelezése előtti kondicionáló előkezelésére egy olyan, az egészségre és a környezetre kevésbé káros fürdőt kívántam tesztelni, mint amilyen a fluormentes tejsavas-hipofoszfitos előkezelő fürdőnk. A rokon törekvések feltérképezése érdekében ezért részletes irodalomkutatást végeztem.

Az általunk kiválasztott AZ91D típusú Mg ötvözetnél a hagyományos felülettisztítási és előkezelési műveleteket és az azt követő vegyi nikkelezést befolyásoló paramétereket és a hordozók mikroszerkezetének hatásait részletesen vizsgáló tanulmányban Ambat és Zou [42] az alábbi, az iparban is elterjedt előkezelő lépéseket alkalmazták.



10. ábra AZ91D magnéziumötvözet vegyi nikkelezés előtti hagyományos előkezelési műveletei [42]

A **10. ábrán** látható, hogy az ipari tisztító és előkezelő műveleteknél krómsavat tartalmazó pácoló és hidrogén-fluoridos (folysav) aktiváló kezelés is szerepel. Ezen túlmenően az idézett szerzők [42] által használt vegyi nikkelező fürdő ugyancsak tartalmaz folysavat és egyéb fluoridos vegyületeket is tartalmaz.

Kromát- és folysavmentes kondícionáló előkezelésre [43] D. Seifzadeh és Z. Rajabalizadeh kálium-permanganátos, cérium- és lantán-nitrát tartalmú (ún.CLP) konverziós kondícionáló kezelést javasoltak. A szerzőknek ezzel a CLP kezeléssel is ugyanaz volt a céljuk, mint a korábbi passziváló kezelőfürdőt alkalmazóknak. Nevezetesen egyfajta vékony, kevéssé oldható vegyületfilmet képezni a Mg ötvözet felületén, ami a vegyi nikkelezés kezdeti fázisában mérsékelni képes a kontaktredukciós nikkel-leválasztás sebességét.

Hasonló kromátmentes passziváló kezelést alkalmaztak más aktív fémeknél (Zn, Al) és az elterjedten használt foszfátos utókezelő műveleteket is kipróbálták és szabadalmaztatták [44].

Ezek a kromátmentes passziváló szerek, mind szerves, mind szervetlen vegyületeket jelenthetnek (pl. oxalát, foszfát, cirkonát, volframát) feltéve, hogy az adott alkalmazási körülmények között képesek oldhatatlan, védő (passziváló) jellegű filmet képezni.

6.2.2. Az AZ91D típusú magnézium-ötvözet fluoridmentes előmártó kezelése és kémiai nikkelezése

A vizsgálatokhoz AZ91 D ötvözet mintákat alkalmaztam, melynek szabványos összetétele a **6. táblázatban** szerepel.

6. táblázat. A laboratóriumi kísérleteknél használt AZ91D ötvözet tömegszázalékos összetétele (szabványos)

Al	Mn min.	Ni	Cu max.	Zn	Si max.	Fe max.	más (összes)	Mg
8.3-9.7	0.15	0.002	0.030	0.35-1.0	< 0.10	< 0.005	0.02	Tömb.a.

A magnézium ötvözet mintákat 15x10 mm-es darabokra vágtam, majd a hordozó anyag felületét nedves közegű polírozásnak vetettem alá (1200 SiC), 2-3 μm gyémánt szuszpenzióval.

Kísérleteimhez az alábbi előkezelő műveleteket és kondícionáló kezeléseket (fluorid- és kromátmentes) alkalmaztam, követve Ambat és Zhou [42] tanulmányában javasolthoz hasonló, de általunk kissé módosított tisztító és előkezelő, felület-kondicionáló, alábbi műveletsort:

Ultrahangos zsírtalanítás acetonos fürdőben → Átöblítés 10 %-os NaOH oldatban, 60 °C, 5 min → Öblítés (desztillált víz)→ Savas pácolás - 5 % HNO_3, 44 s → Öblítés (desztillált víz)→ 4g/l $KMnO_4$+1,5 g/l Na_2WO_4 (5-10 min)

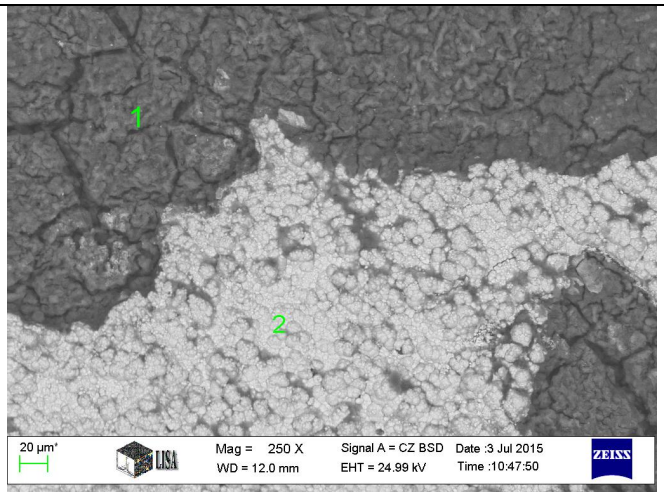
Az ilyen híg vizes permanganátos volframátos oldattal kondícionálás eredményeképpen a felületen oldhatatlan vékony Mg-oxid-hidroxid-volframátot és mangán (III-IV) oxidokat tartalmazó vegyületfilm fog keletkezni. (Megjegyzés: Az idézett szerzők által a laboratóriumi vizsgálatoknál használt acetonos zsírtalanítást egyébként ipari körülmények között nem célszerű alkalmazni a biztonsági előírások miatt.) A fenti műveletsor felület-

előkezelési lépései után a **7. táblázatban** látható paraméterek szerinti kémiai nikkelező fürdőt alkalmaztam.

7. táblázat. A laboratóriumi kísérlethez használt vegyi nikkelező fürdő

Nikkel-szulfát, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$	28 g/l
Nátrium-hipofoszfit, $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	20 g/l
Nátrium-acetát-trihidrát, $CH_3COONa \cdot 3H_2O$	35 g/l
Tejsav, 80%	20 cm^3/l
pH	4,6
Hőmérséklet	85°C

Az elvégzett előkísérletekből megállapítottam, hogy a meglehetősen bonyolult tisztító és kondicionáló előkezelés utáni felületállapota az így felületkezelt magnéziumötvözet mintáknak csak részlegesen eredményezett olyan felületaktivitást, aminél az adalékolatlan vegyi nikkelező fürdőnkből megfelelő minőségű nikkel-foszfor bevonatot lehetett leválasztani (**11. ábra**).



11. ábra A tisztító-kondicionáló kezelések ellenére is csak részlegesen (2-felületrészen) nikkeleződött AZ91D minta SEM felvétele

A laboratóriumi előkísérletekből egyértelműen kiderült, hogy a kémiailag nagyon reakcióképes, és általam is tesztelt, AZ91D magnéziumötvözet felületét kevésbé környezetterhelő (vagyis kromát- és fluoridmentes) kezelésekkel nagyon nehéz jól kézben

tarthatóan stabilizálni; különösen úgy, hogy még a vegyinikkelező fürdő sem tartalmazhat fluoridos adalékokat, ahogy egyébként az idézett szerzők [42] eredetileg javasolták.

Megítélésem szerint, ennek oka elsődlegesen az, hogy a fentebb ismertetett előkezelő vizes oldatok alkotóiból a magnéziummal - a magnézium-fluorid kivételével -, nem képződhet olyan felületi vegyületfilm, melynek mind az oldhatósági jellemzőit, mind pedig a hordozó Mg fémhez való atomi kapcsolódásokat (elsődleges és másodlagos kémiai kötéseket) tekintve is kedvező felület-kondicionáló hatása lenne. Ennek alátámasztására gyűjtöttem össze az ebből a szempontból érdekes magnézium vegyületek néhány releváns tulajdonságát **8. táblázat.**

8. táblázat. Magnézium felület-aktivitását vegyi nikkelezés előtt befolyásolni képes fontosabb magnézium vegyületek jellemzői*

VEGYÜLET megnevezése, képlete	Oldhatósági szorzat K_{sp}	OLDHATÓSÁG vízben	Vegyület móltérfogata cm^3/mol	MÓLTÉRFOGATOK ARÁNYA (vegyület/fém)	Megjegyzések
MgO Magnézium-oxid		0,006 g/l	11,26	11,26/13,98≈ 0,805	Ásvány neve: periklász
$Mg(OH)_2$ Magnézium-hidroxid	$5,6\cdot10^{-12}$	0,009 g/L (20 C°) 0,004 (100 C°)	24,87	24,87/13,98≈ 1,78	Brucit
$MgCO_3$ Magnézium-karbonát	$1\cdot10^{-5}$ (25 °C)	~ 0,0106 g/100mL	28,51	2,04	Magnezit. (Léteznek klf. kristályvizes karbonátok is)
$4MgCO_3\cdot Mg(OH)_2\cdot5H_2O$	Gyakorlatilag vízben oldhatatlan		156,14	156,14/(5·13,98)≈ 2,24	Bázikus Mg-karbonátok egyike
$Mg_3(PO_4)_2$ Magnézium-foszfát	Sós vizekben feloldódik		119,75	2,86	Bobierite ásvány
Mg-oxalát MgC_2O_4	$8,5\cdot10^{-5}$	~ 0,104 g/100ml	45,85	3,28	
Magnézium-fluorid MgF_2	$5,16\cdot10^{-11}$	~ 0,007 g/100ml	19,79	1,42	Sellait ásvány

*Megjegyzés: A feltüntetett adatok zöme a felhasznált forrásokban [45,46,47] megadott mértékegységekben szerepel

A **8. táblázatban** fel nem tüntetett, de a magnézium és egyes ötvözeteinek a vegyinikkelezés előtti előkezelésére (felület kondicionálására) kipróbált magnézium vegyületeket tekintve érdemes még azt is megjegyezni, hogy a vegyinikkelező fürdőkben használatos komplex-képzők, illetve azok magnézium sói (Mg-laktát, Mg-acetát, Mg-citrát, Mg-glükonát), továbbá a Mg-kromát, a Mg-molibdát, a Mg-volframát, és a Mg-permanganát vegyületek is többé-kevésbé vízoldhatóak. Ezért sem igazán meglepő, hogy a fluoridon kívül [48, 49], legfeljebb a magnézium-oxalátos előkezelést találták reménykeltőnek iráni kutatók [50] a közelmúltban.

A különböző fémek felületén képződött oxidoknak a fémmel való atomi illeszkedésének makroszkópos viszonyok közötti jellemzésére N.B. Pilling és R.E. Bedworth [51] felállított egy empirikus összefüggést, mely szerint az egyszerű fémoxidok móltérfogatainak az adott féméhez viszonyított aránya jó kiindulási adat arra nézve, hogy az adott oxidfilm idővel (pl.termikus dilatációs mozgások miatt, „könnyebben" vagy „nehezebben" válhat el a fémtől (pl.lepattogzás által). Ennek az elvnek az analógiájára számoltam ki a csekélyebb vízoldhatóságú és számomra érdekes magnézium vegyületek móltérfogatának az arányát a kémiailag ekvivalens mennyiségű fém magnéziumhoz viszonyítva (8.táblázat). Elsősorban a MgO-ra vonatkozó értékből (0,805) azonnal szembe tűnik, hogy a magnéziumon keletkező oxidációs termék (szilárd MgO) térfogatigénye kisebb, mint a fémé. Ugyanakkor a hidratált magnézium-oxidé viszont már majdnem kétszeres értékű (1,78). A feltüntetett egyszerű magnézium vegyületek közül egyedül a MgF_2 ezen jellemzője olyan egynél valamivel nagyobb értékű (1,42), ami összefüggésbe hozható a korábban idézett szerzők azon tapasztalatával, hogy a fluorid vegyületeket tartalmazó oldatos előkezelések és a nikkelező fürdők végeredményben jobb minőségű nikkel-foszfor leváláshoz vezetnek a vegyi nikkelező művelet kezdetén. A vízben többé-kevésbé oldható magnézium-volframátos felületi vegyületfilmet eredményező korábbi előkezelések [42, 43] és saját méréseim tapasztalatai (11. ábra) is megerősítik azt a felismerésem, hogy ebben a vizsgált rendszerben a magnézium, illetve az AZ91D magnézium ötvözet felületén keletkező oldhatatlan vegyületfilmnek erősebben össze is kell épülnie (ezáltal jobb tapadást eredményezve) azzal a hordozó fémmel, amiből keletkezik. Vagyis önmagában a felületi ill. felület közeli csapadékképződés az AZ91D magnézium-ötvözet esetében még nem eredményez olyan mértékben „deaktivált" (megfelelően kondicionált) felületállapotot, amin a nikkel-foszfor leválás már kezdetben is egyenletes eloszlású nukleációt, majd egyenletes borítottsággal jellemezhető Ni-P bevonatképződést tudna biztosítani. Megállapítható tehát, hogy egyelőre csak a fluorid (HF és/vagy NH_4HF_2) tartalmú

oldatokkal történő előkezelésekkel, illetve hasonló fluoridos vegyületeket is tartalmazó vegyinikkelező fürdőkkel lehet a magnézium és magnézium-ötvözetek felületére közvetlenül (azaz vastagabb közbülső bevonatfilmek kialakítása nélkül) elfogadható minőségű Ni-P réteget leválasztani hipofoszfitos kémiai redukcióval.

6.3. AlMg2 típusú alumínium-ötvözet vegyi nikkelezése

Jelen kutatási munkám elsődleges célja az eddig alkalmazott eljárásokkal ellentétben egy környezetbarátabb (hipofoszfitot és tejsavat tartalmazó) aktiváló fürdő használatának feltérképezése, valamint ezzel az eljárással előkezelt AlMg2-ötvözetre (Mg≈0,45%, Si≈0,40%, Fe≈0,18%, Cu≈0,06%, Mn≈0,02%, Zn≈0,01%) leválasztott Ni-P réteg előállítása és a kialakuló réteg szerkezetének vizsgálata. A felületkezeléseket a Miskolci Egyetem, Metallurgiai és Öntészeti Tanszékének laboratóriumában végeztem.

Vizsgálataim során az AlMg2-ötvözetből készült lemezt 2x10x50 mm-es darabokra vágtam. Majd a darabokat maszkoltam, azaz egy passzív anyaggal befedtem azon felületeit, amit nem kívántam nikkelezni. Mivel a kísérletekhez használt fürdőmennyiség csak bizonyos méretű felület bevonására képes, ezért ezzel a módszerrel csökkenthető a nikkelezendő felületet. A maszkolás elvégzéséhez teflon szalagot alkalmaztam. A kísérletekhez hőmérséklet-szabályzóval ellátott fűthető mágneses keverőt használtam. A darabokat megfelelő zsírtalanításnak és oxidmentesítésnek vetettem alá, majd a hipofoszfitos-tejsavas előkezelő után következett a darabok nikkelezése. Az előkészítéshez, aktiváláshoz és nikkelezéshez saját készítésű fürdőket alkalmaztam. A felület tisztításához a műveletek között öblítést végeztem. Az aktiváló és kémiai-nikkelező fürdőket, folyamatos keverés mellett állandó 85°C-os hőmérsékleten tartottam.

Az oldatok összetétele és alkalmazási körülményeik:

Zsírtalanító oldat:

- Na_2CO_3 10 g/l
- $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ 50 g/l
- Hőmérséklet 60-70°C
- Kezelés ideje: 2 min

Felületaktiváló oldat:

- Nátrium-hipofoszfit, $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ 30 g/l
- Tejsav, 80% 20 cm^3/l
- pH ~ 4,6
- Hőmérséklet 85°C
- Oldatba merítési idő 2 min

A kémiai-nikkelezéshez előkészített fürdő összetétele:

- Nikkel-szulfát, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 28 g/l
- Nátrium-hipofoszfit, $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ 20 g/l
- Nátrium-acetát-trihidrát, $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ 35 g/l
- Tejsav, 80% 20 cm^3/l
- pH ~4,6
- Hőmérséklet 85°C

A leválasztott bevonatréteg vastagsága több tényezőtől és a leválasztás idejétől függ. Mivel folyamatában szerettem volna megfigyelni a kialakuló nikkel réteg szerkezetét, ezért különböző leválasztási időket alkalmaztam.

6.3.1. Vizsgálati körülmények

A vizsgálatokhoz a mintákat 2 mm x10 mm x50 mm-es darabokra vágtam, majd maszkoltam. A megfelelő fürdőtérfogat/aktívfelület megfelelő arányának biztosítása érdekében mintánként 3 cm^3-es aktív felületet hagytam maszkolásnál. Mindezt a kísérletek zavartalan lefolyása érdekében tettem, hogy megakadályozzuk a fürdő összeomlását, mely a túl nagy aktív felület esetében megtörténhet, stabilizátor alkalmazásától mentes fürdő esetében. Az előaktiválást és leválasztást egyaránt egy-egy fűthető mágneses keverőn végeztem 200 ml-es főzőpoharakban. A megadott összetétel szerint előállított kémiai redukciós leválasztó fürdőből 150 ml-t alkalmaztam a leválasztáshoz. Minden leválasztásnál három párhuzamos mintát vetettem alá a különböző idejű kezeléseknek.

Ezen vizsgálatok célja az volt, hogy SEM vizsgálatokkal megfigyeljem a szerkezet kiépülését leválasztáskor. A három párhuzamos mintánál a leválasztásig azonos körülmények alkalmazása után fokozatosan növeltem a kezelési időt. A következő kezelési időket alkalmaztam: 10 s, 20 s, 30 s, 1 min, 2,2 min, 30 min, 1 h.

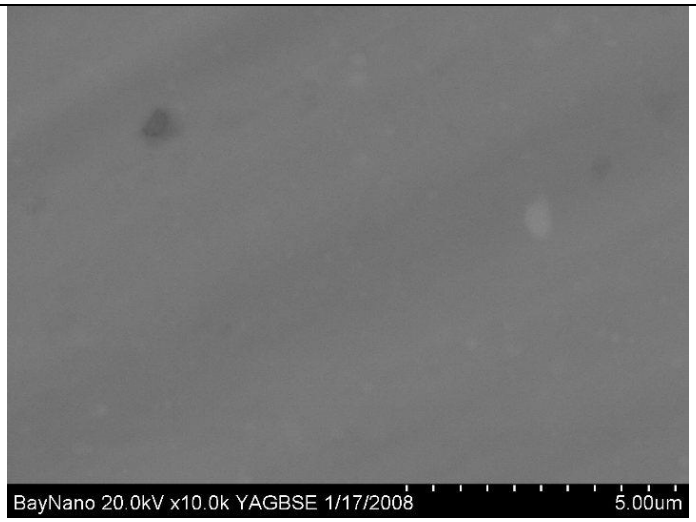
A bevonat leválasztása után a mintákat alapos öblítés után szabad levegőn hagytam tovább száradni. Az így elkészült mintákon SEM (pásztázó elektronmikroszkópia), vizsgálatokat végeztem a kiépülő nikkel-foszfor réteg megfigyelése céljából.

6.3.2. Alumínium vegyi nikkelezésének kezdeti nukleációs folyamatai

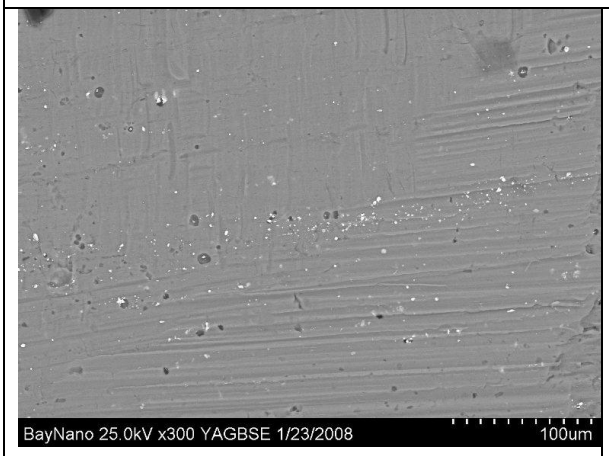
A kialakult nikkel-foszfor (NiP) réteg felületi morfológiája, geometriai érdessége, porozitása a megelőző felületaktiváló műveletektől függ. Az ipari alkalmazások szempontjából a 10-20 μm vastagságú NiP réteg megfelelő védelmet biztosít, amely 30-60 perc kezelési idő alatt már kiépül a kémiai-nikkelfürdőben.

Vizsgálataim során a különböző leválasztási időkhöz tartozó mintákról SEM felvételeket készítettünk a kialakuló szerkezet vizsgálata céljából 300-60000 szeres nagyításokban. A SEM méréseket a Miskolci Nanotechnológiai Kutatóintézet Hitachi 4800-as berendezésén végeztük. A képek többségét a visszaszórt elektronokat érzékelő YAGBSE detektorral készítettük, mivel ez első közelítésben jó kontrasztot adott az eltérő rendszámú szubsztrát és a rajta növekvő Ni és P tartalmú réteg között. A szubszrát és a réteg összetételét néhány mintán a karakterisztikus röntgensugárzást detektáló EDX (elektronsugaras mikroanalízis) detektorral ellenőriztük [52]. A kezeletlen AlMg2-ötvözetről készült felvételt láthatjuk 10000 szeres nagyításban az **12.a) ábrán**. A **12.b)c)d)e) ábrán** pedig már a 6.3. fejezetben szereplő összetétel és paraméterek szerint 10 másodpercig a vegyi-nikkelező fürdőben kezelt AlMg2-ötvözet mintalemezeken megindult Ni-P leválás eredménye látható egyre nagyobb (300x….30000x-es) nagyításban készült SEM felvételeken. Megfigyelhető, hogy kezdetben a felületen nem egyidejűleg indul meg az Ni-P csírák képződése.

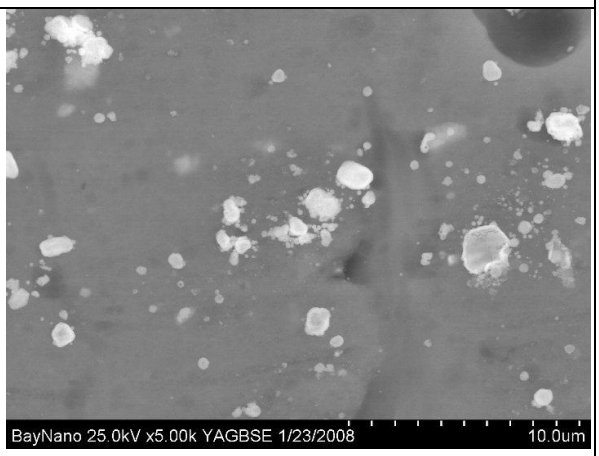
Mivel az adszorpciós képesség a gödrök-élek mentén nagyobb, ezért a Ni-P réteg leválásának megindulása kezdetben az ilyen aktívabbnak tekinthető helyeken volt észlelhető (Lásd pl. a **12.e)** ábrán 15000x-es nagyításban). Majd az így szigetszerűen kialakuló rétegeken könnyen leválnak újabb Ni-P csírák.



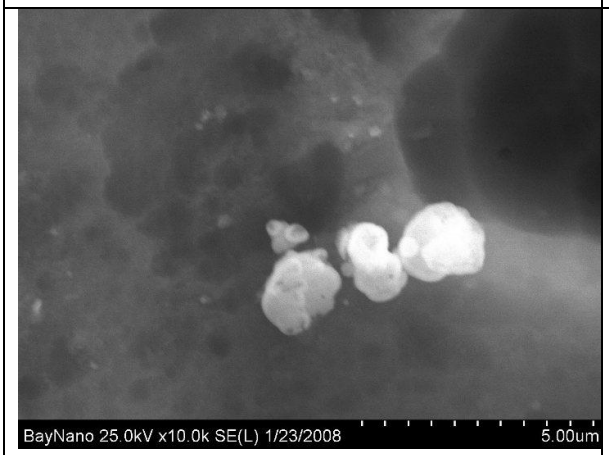
12. a) ábra Az AlMg2-ötvözet minta vegyi-nikkelezés előtti állapota elektron-mikroszkópos /SEM/ felvételen. 10000x-es nagyítás



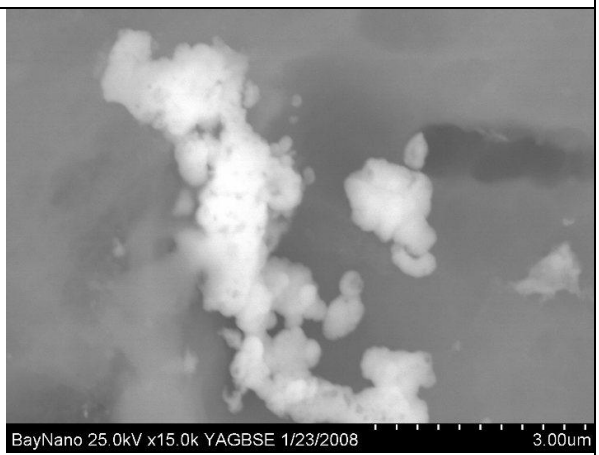
b) 300x-os nagyítás



c) 5000x-es nagyítás



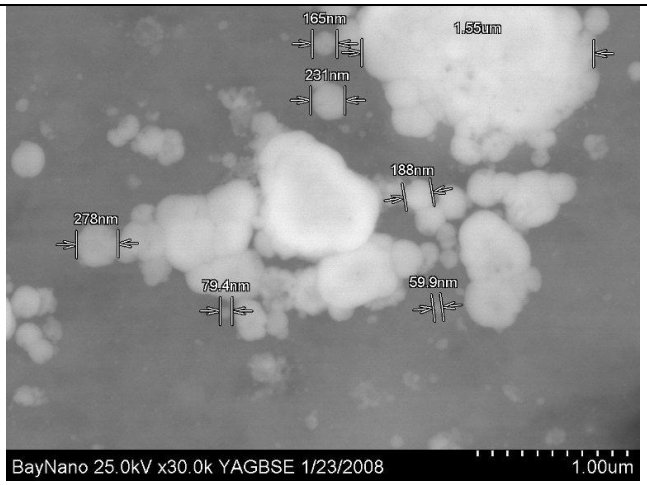
d) 10000x-es nagyítás



e) 15000x-es nagyítás

12.b)c)d)e) ábra Az AlMg2-ötvözet mintán 10 másodperces vegyi-nikkelező fürdőben levált Ni-P csírák SEM felvételei különböző nagyításban

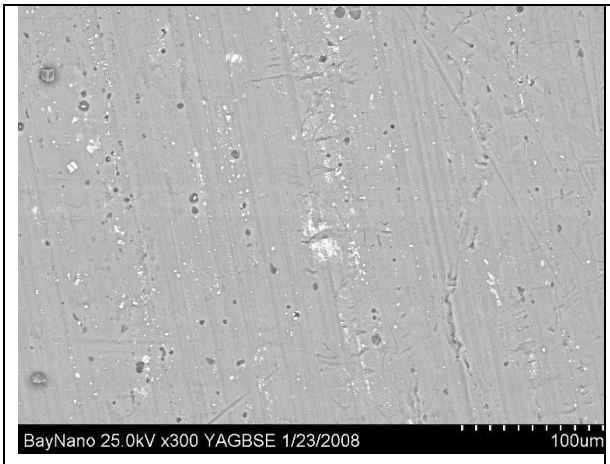
A **13. ábrán** még nagyobb nagyításban (30000x) külön is megjelöltem néhány gömbszerűen képződő szemcse átmérőjét. Ezen a képen az 59,9 nm-től egészen a 278 nm-es méretig megfigyelhetőek a Ni-P csírák változatos nagyságban.



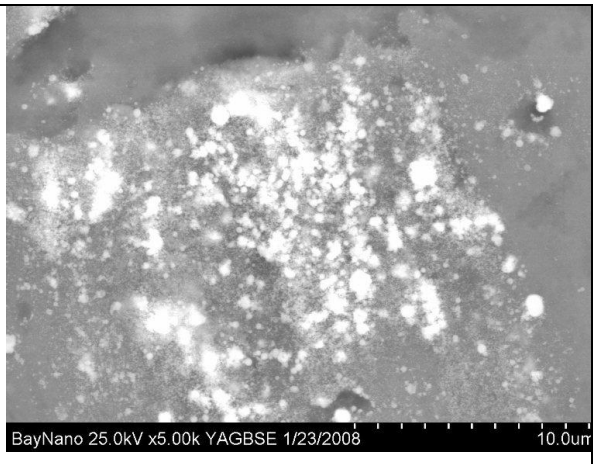
30000x-es nagyítás

13. ábra Az AlMg2-ötvözet mintán 10 másodperc alatt képződött Ni-P csírák mérete

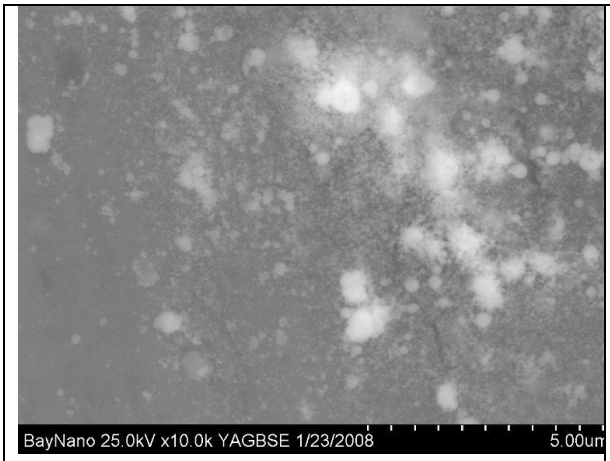
A **14. ábrán** a 20 másodpercig vegyi nikkelezett minta SEM felvételeit láthatjuk. A **14.b) ábrán** az 5000x-es nagyításnál megfigyelhető egy jóval aktívabb felületrész a környezetéhez képest. Az itt megjelenő sok apró csíra arra utal, hogy a leválasztás körülményei bizonyos felületrészeknél kedvezőbbek voltak, minden bizonnyal az előkezelés során a Ni^{2+} ionokat a fémes felületen redukálni képes hipofoszfit ($H_2PO_2^-$) anionok nagyobb lokális felület sűrűsége miatt, mivel a kiugró felületrészek, élek (például a karcoknál), helyi felületaktivitása és adszorpciós képessége is nagyobb.



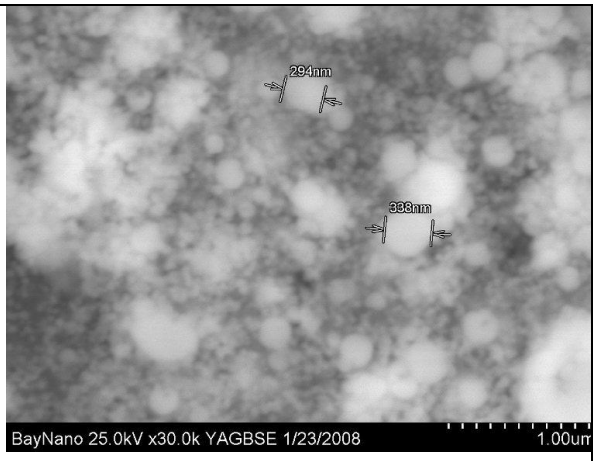
a) 300x-os nagyítás



b) 5000x-es nagyítás



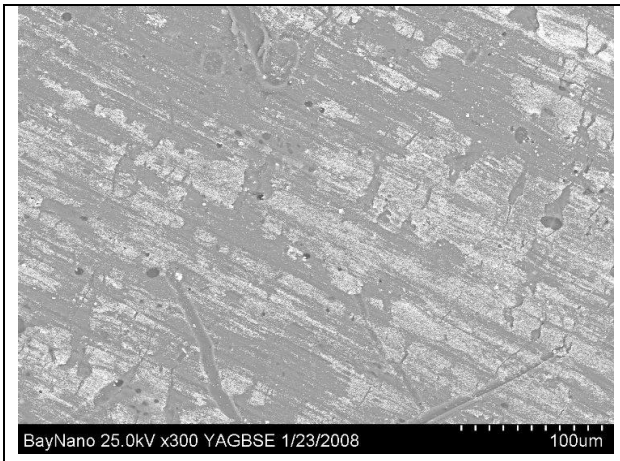
c) 10000x-es nagyítás



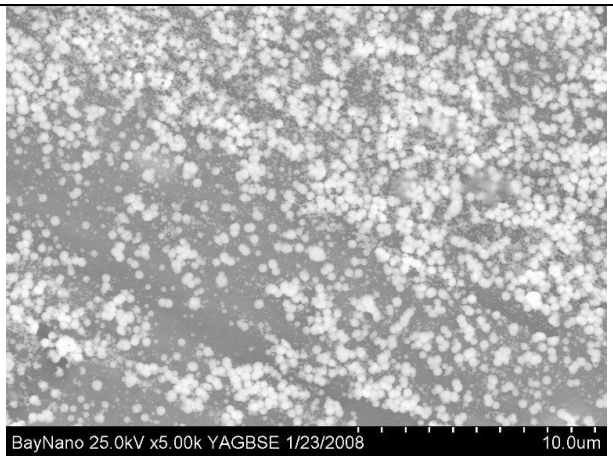
d) 30000x-es nagyítás

14. a) b) c) d) ábra A tejsavas-hipofoszfitos előkezelés után 20 másodpercig vegyinikkelezett AlMg2 minták aktívabb felületrészein a SEM felvételeken észlelt Ni-P csírák

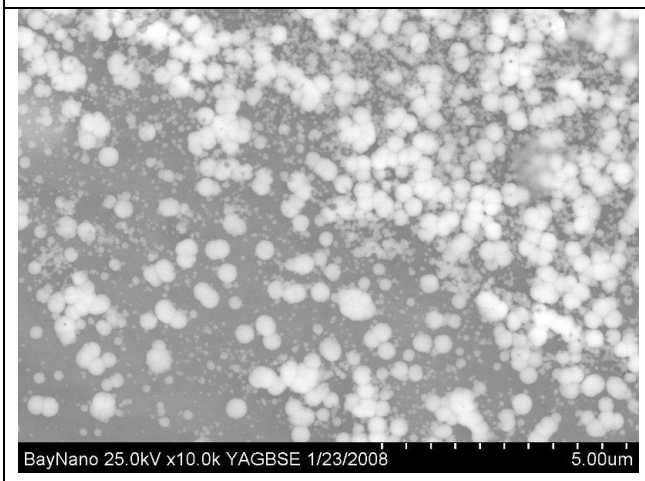
A **15. ábrán** ugyancsak egyre nagyobb nagyítások mellett láthatjuk a tejsavas-hipofoszfitos előkezelés után most már 30 másodpercig vegyinikkelezett AlMg2 hordozókon kiépült Ni-P bevonatrészleteket. Különösen a 300x-os nagyításnál szembetűnő, hogy kezdetben a kialakuló Ni-P réteg a felület morfológiáját többé kevésbé követi. A 15. ábrán látható képsorozat legnagyobb, 60000x-es nagyítású képén ismét kiemeltem néhány félgömbszerű képződményt, ahol azok átmérőjét is megjelöltem, melyek a 114-416 nm-es tartományba estek.



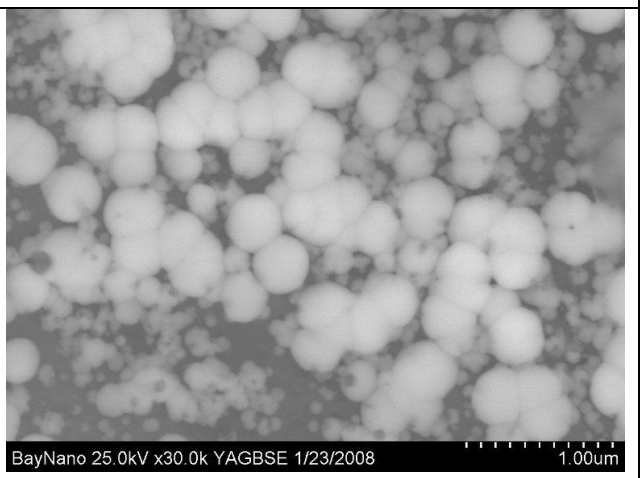
a) 300x-os nagyítás



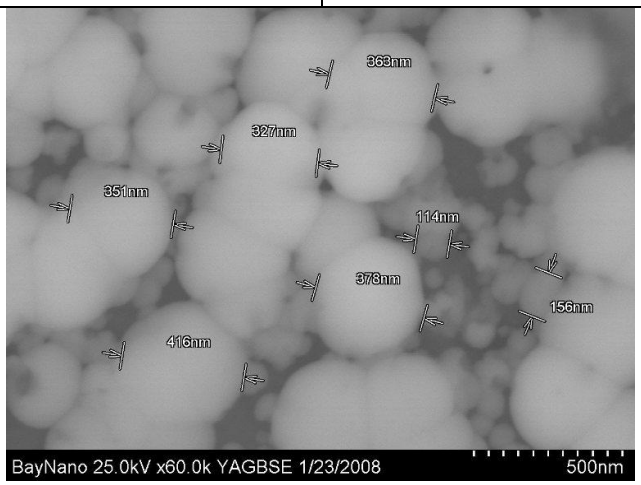
b) 5000x-es nagyítás



c) 10000x-es nagyítás



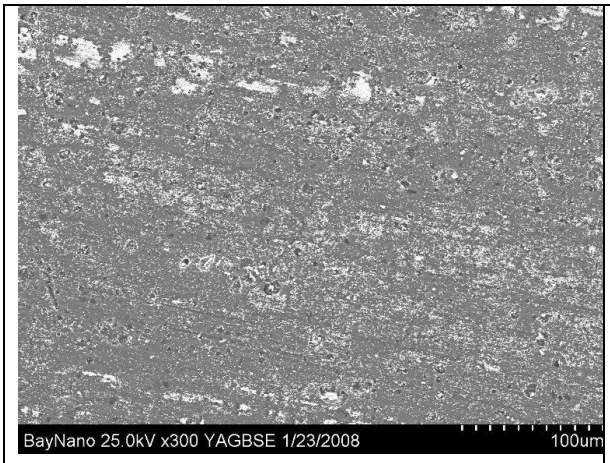
d) 30000x-es nagyítás



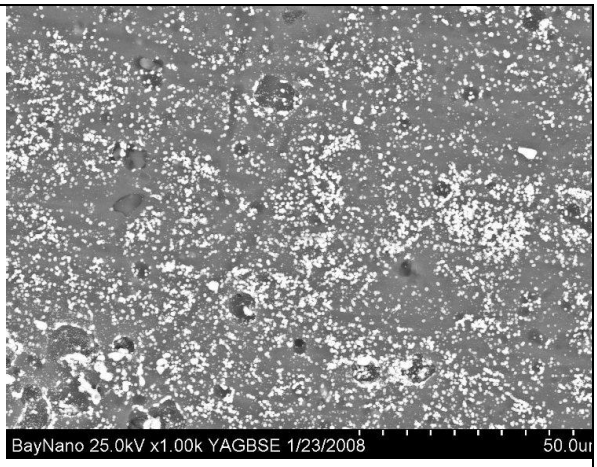
e) 60000x-es nagyítás

15. a) b) c) d) ábra. A tejsavas-hipofoszfitos előkezelés után 30 másodpercig vegyinikkelezett AlMg2 minták felület morfológiáját részlegesen követő és szigetesen szaporodó Ni-P csírák

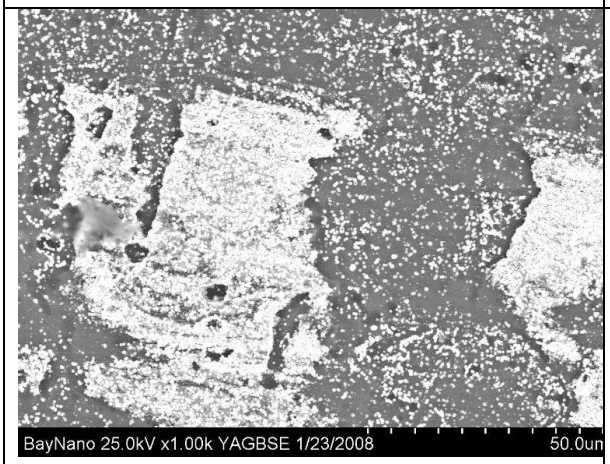
A **16. ábrán** a már 1 percig vegyinikkelezett AlMg2 minták SEM képei láthatók, ahol a Ni-P szigetes leválások már fokozatosan kezdenek összeérni.



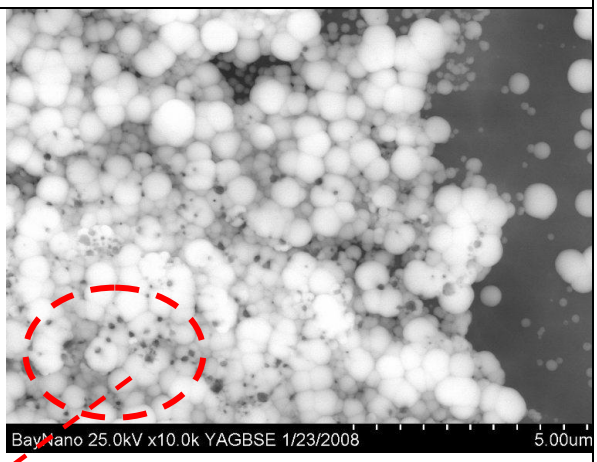
a) 300x-os nagyítás



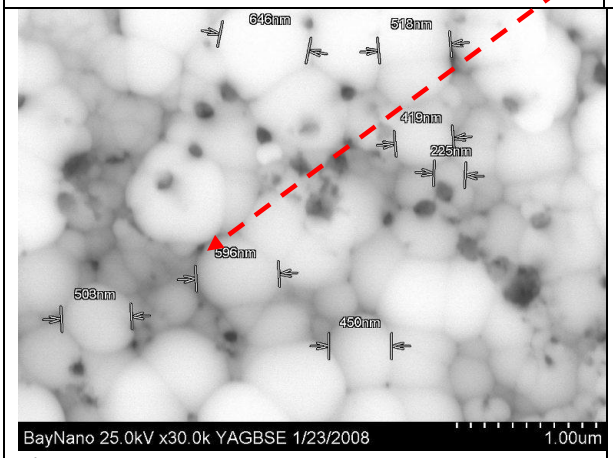
b) 1000x-es nagyítás



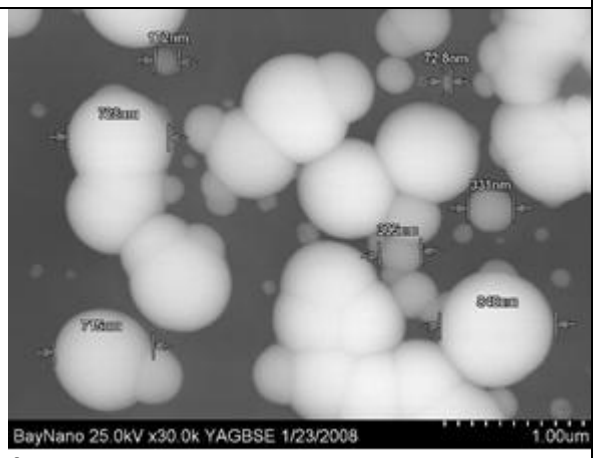
c) 1000x-es nagyítás



d) 10000x-es nagyítás



e)

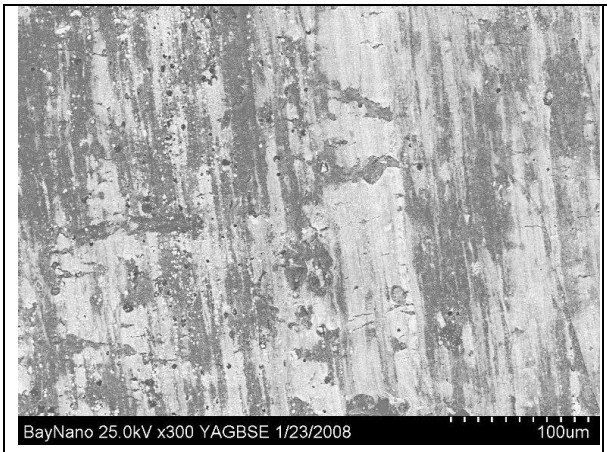


f)

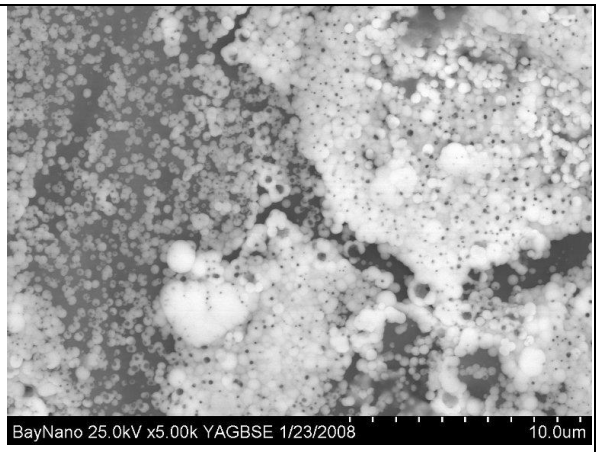
30000 x-es nagyítás

16. a)-f) ábra A 1 percig vegyinikkelezett AlMg2 minták SEM felvételei

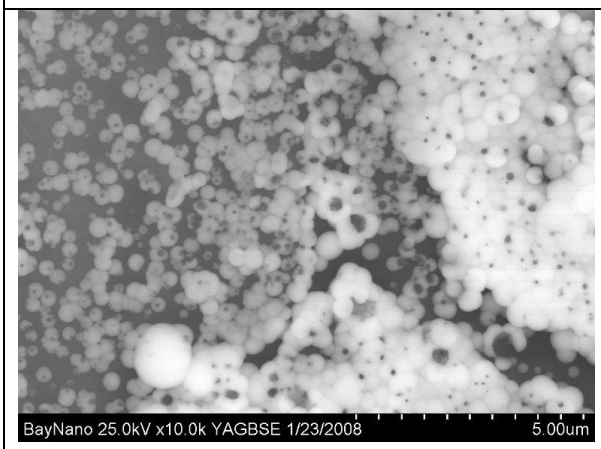
A **17. ábrán** a 2,2 percig a 6.3. fejezetben szereplő összetétel és paraméterek szerint előkezelt és vegyinikkelezett AlMg2 mintáról készült SEM felvételek láthatók. A 300X-os nagyításnál megfigyelhető, hogy a minta felületi megmunkálása után kapott morfológia struktúráját leképezve kezd kiépülni a bevonat.



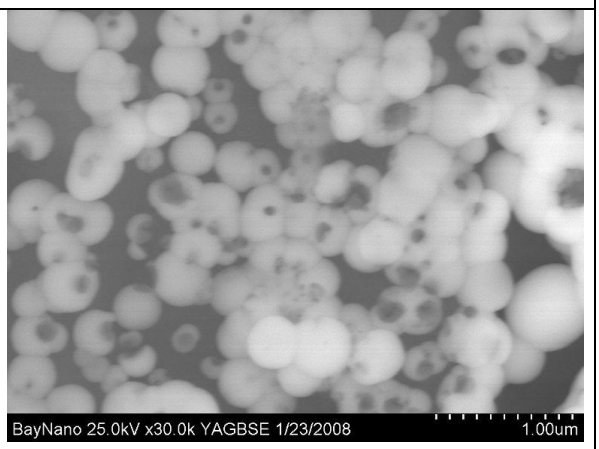
a) 300x-os nagyítás



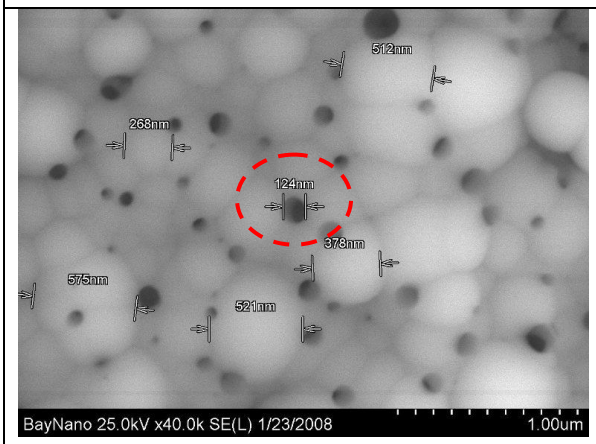
b) 5000x-es nagyítás

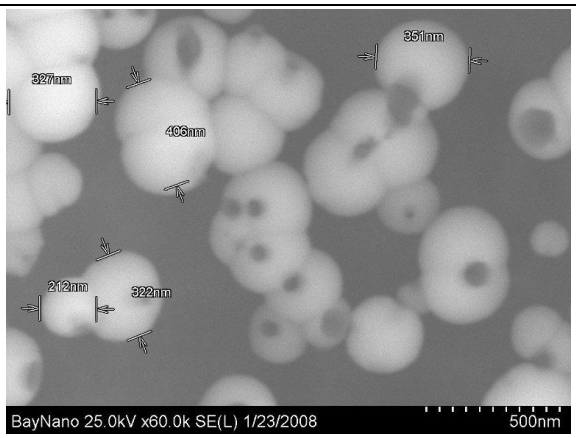


c) 10000x-es nagyítás



d) 30000x-es nagyítás

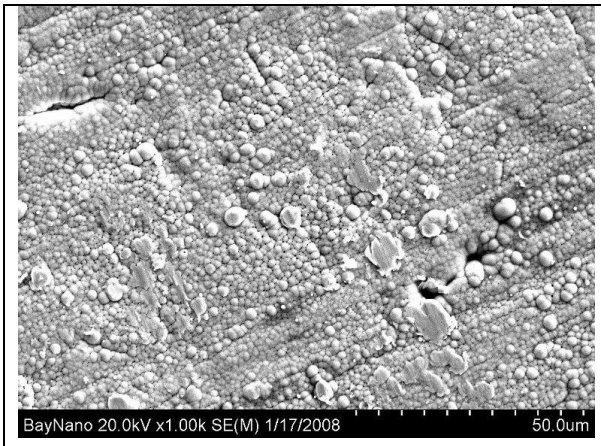




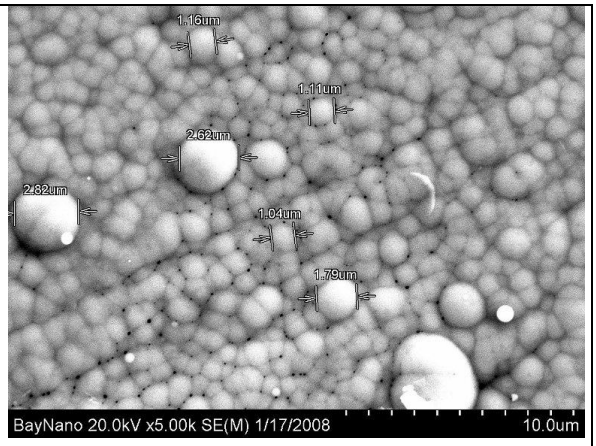
e) 40000x-es nagyítás f)

17. a-f) ábra A korábbiak szerint előkezelt és 2,2 percig vegyinikkelezett AlMg2 minták SEM felvételei

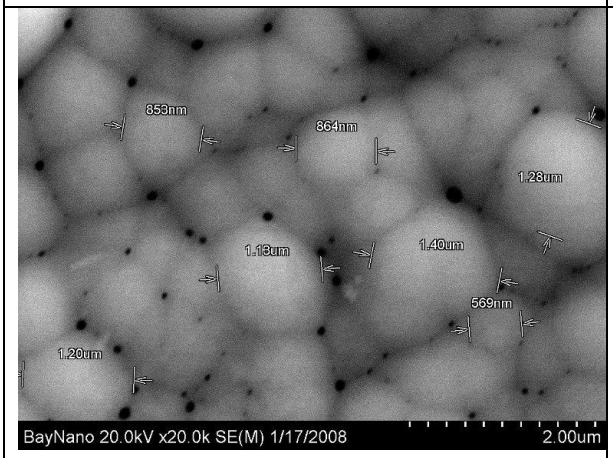
Bizonyos felületrészeknél (40000x-es nagyítás) viszonylag szabályos, csőszerű pórusokat (például a **17.e**), ábrán jelölt 124 nm-es átmérőjű) lehet megfigyelni, amelyek többnyire gömbölyded alakú Ni-P növekvő fázisok között találhatók. Stabilizálatlan vegyinikkelező fürdőben a termikus aktiválást (melegítés) követően általában nagyobb intenzitású önbomlásra lehet számítani, ami molekuláris hidrogén felszabadulásával jár együtt. A gáz halmazállapotú hidrogén pedig a csőszerű kapillárisokat kitöltve nem járul hozzá a $Ni^{2+}(aq)$ ionok redukciójához, mivel a Ni^{2+} ionok redukciója az elfogadott leválási mechanizmus szerint a katalitikus hatású fémfelületeken (pl. Ni, Zn) csak az (in situ) atomosan keletkezett és felület-szorbeálódott naszcens ($H_{adsz)}$ specieszek képesek hatékonyan (kisebb aktiválási energiát igényelve) megtenni. Ugyanis a felületen megkötődött H_{adsz} atomok elektronleadó képessége nagyobb hiszen még nem alakult ki erős kovalens kötést adó elektronpár egyik szomszédos naszcens H atommal.



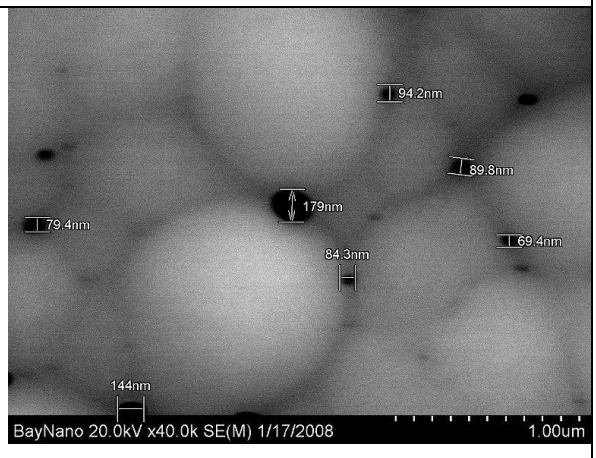
a) 1000x-es nagyítás



b) 5000x-es nagyítás



c) 20000x-es nagyítás

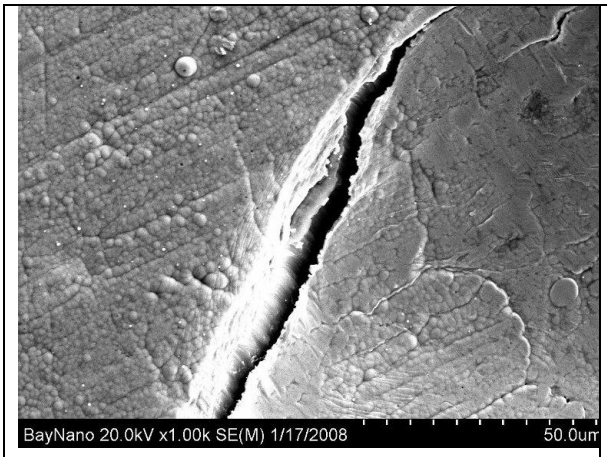


d) 40000x-es nagyítás

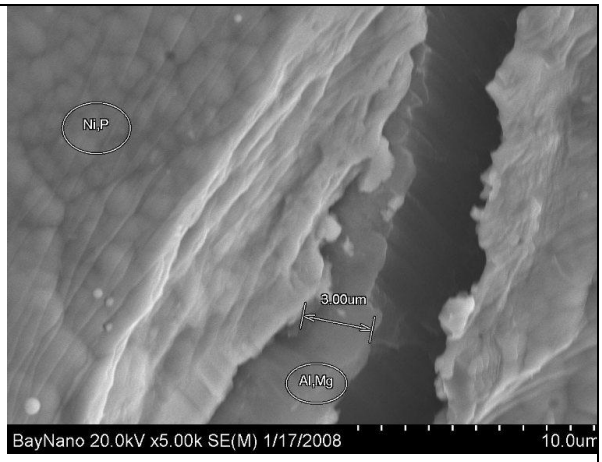
18. a)-d) ábra Az AlMg2 minta SEM felvételei láthatók 30 perces vegyinikkelezést követően

A **18. a)-d) ábrán** már a 30 percig vegyinikkelezett minta SEM felvételeit láthatjuk. Megfigyelhető, hogy hosszabb leválási idő után a Ni-P bevonat már egyenletes és viszonylag pórusmentes réteget képez az előkezelt AlMg2 szubsztráton. Például az 5000-es nagyítású SEM képen (18b) ábra.) különösen jól megfigyelhető, hogy a Ni-P réteget 1µm körüli mérettartományba eső átmérőjű gömbölyded (karfiolos) struktúra jellemzi.

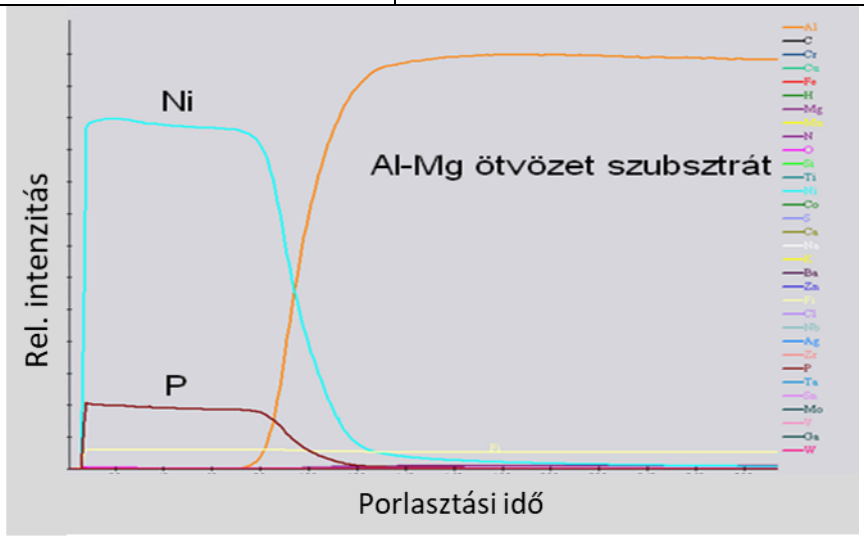
A **19. a)-c) ábrán** szintén a 30 percig vegyinikkelezett minta SEM felvételei és GDOES spektruma látható. A bevonatos minta felületén egy szubsztrátba hatoló mélyebb karcolást ejtettünk. A karcolás mentén megfigyelhető, hogy a Ni-P réteg összefüggő, tömör bevonatot alkot az AlMg2-ötvözet felületén.



a) 1000x-es nagyítás



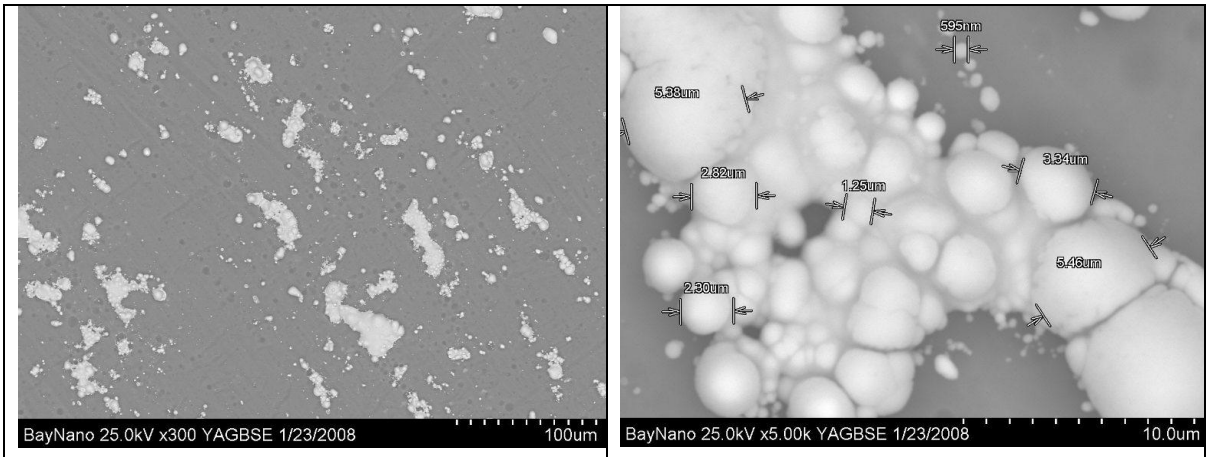
b) 5000x-es nagyítás



c)

19. a)-c) ábra Az AlMg2 hordozóba hatolóan bekarcolt 30 percig vegyinikkelezett minta SEM felvételei és az ép felületről készült GDOES spektrum

Ezzel szemben egy kifejezetten ipari alkalmazásra szánt (Enthone, Enplate 431 típusú, erősen stabilizált) hipofoszfitos vegyi nikkelező fürdővel és a saját fejlesztésű előkezelést követően kipróbált Ni-P rétegleválasztás eredményét a **20. ábrán** szemléltetem. A csak ritkás foltokban levált nikkel még 2 órás leválasztási idő után sem adott összefüggő bevonatot, ami az ipari fürdő cinkátozás nélküli alkalmazásának tudható be, hiszen ilyenkor a stabilis és nem elektronvezető oxidfilmmel borított alumíniumnak a vegyinikkelező oldattal érintkező felületi katalitikus hidrogén adszorpciós (H_{adsz}) hatása aligha érvényesülhet. A kísérlet során bebizonyosodott, hogy a gyártó (Enthone) által előírt cinkátozásos előkezelést elhagyva csupán csak a tejsavas-hipofoszfitos előkezeléssel nem lehetett elégséges mértékben aktiválni az AlMg2 ötvözetből készült mintalemezek felületét. Ezen a mintán 2 órás vegyinikkelezési idő után is csak a felület néhány elszórt pontján indult meg a Ni-P réteg leválasztása.



300x-os nagyítás	5000x-es nagyítás

20. ábra Az Enplate 431 típusú ipari vegyinikkelező fürdőből 2 óra után is csak bevonatfoltosan levált Ni-P csomók SEM felvételei.
Példa az AlMg2 hordozó elégtelen felületkatalitikus hatására.

Az eddig bemutatott kísérleti eredmények alapján megállapítható, hogy a nikkel-foszfor réteg előállításának technológiai paramétereit a korábbiakban leírtak szerint változtatva különböző minőségű és rétegvastagságú bevonatokat sikeresen állítottam elő egy újszerű, tejsavas-hipofoszfitos felületelőkezelő eljárást is alkalmazva az ugyanezeket a fő komponenseket is tartalmazó, enyhén savas hipofoszfitos vegyinikkelező fürdőnk alkalmazása előtt. Az általam sikeresen alkalmazott tejsavas-hipofoszfitos előkezelési módszer a vizsgált AlMg2 alumínium ötvözet esetében és megfelelően illesztett kísérleti beállítások és peremfeltételek mellett (6.3 fejezet) jó minőségű nikkel-foszfor bevonatot

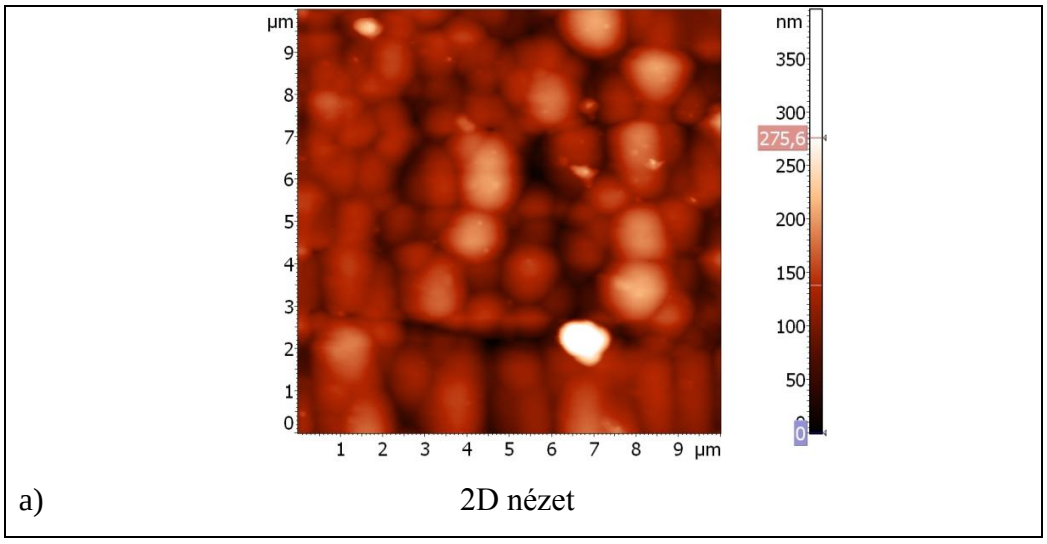
képez, olyan kedvező sajátosságokkal is rendelkezik, melyek mindenben megfelelnek az egyre szigorodó környezetvédelmi követelményeknek is.

6.3.3. Az AlMg2-ötvözetre leválasztott Ni-P réteg néhány lokális felületi tulajdonságának meghatározása atomi erő mikroszkóppal (AFM)

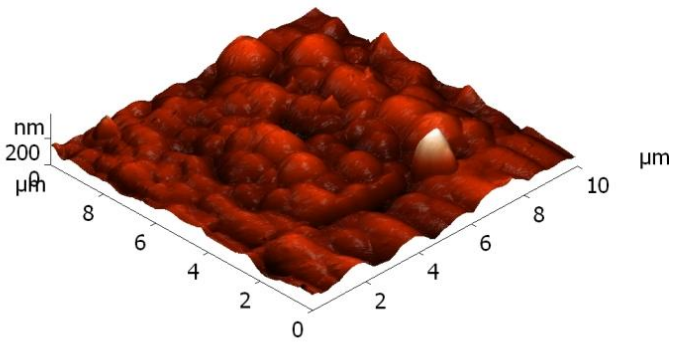
Az atomi erő mikroszkóppal (AFM-atomic force microscopy) készült felvételek a BAY-NANO Kutatóintézetben készültek. Olyan korszerű vizsgálóberendezést alkalmaztunk, amellyel a topográfiát nagy felbontással lehet vizsgálni. Az eljárás során egy nagyon „hegyes" tű alkalmazásával tapogatják le a minta felületét nagy térbeli felbontással. A többnyire 20-50 nm csúcsmérettel jellemezhető, Si, SiO_2, Si_3N_4 anyagú, piramidális tű egy torziós lapkán helyezkedik el, amely alatt a mintát piezoelektromos transzlátorokkal nagyon finoman mozgatják.

A tű és a felület közötti érintkezéskor taszító és vonzó kölcsönhatások lépnek fel, amelyek a felület topográfiájától függően változnak. Ez a torziós lapkát elcsavarja, mely deformációt egy rajta reflektált lézersugár irányból kitérése jelez igen érzékenyen (0,01 nm). A pásztázás során kirajzolódik a felület képe közel atomi felbontással [52].

A **21. és 22. ábrán** a 30 percig vegyinikkelezett AlMg2 minta két- és háromdimenziós topográfiás képei láthatók. Ezek a vizsgálatok is megerősítik, hogy a vegyi nikkel bevonat a minta felületén egyenletes fedést biztosít. A **22. ábrán** a SEM felvételeken (17.-18. ábrák) is megfigyelhető pórusokat láthatjuk.

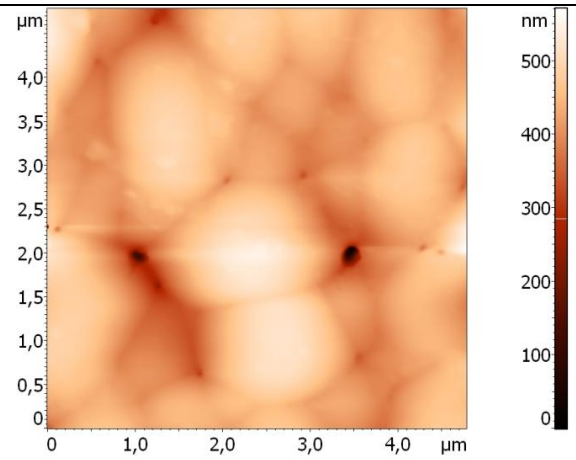


a) 2D nézet

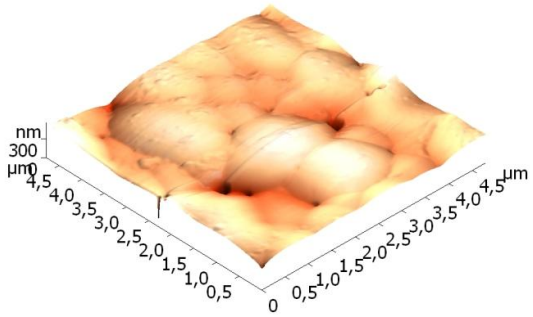


b) 3D nézet

21. a) és b) ábra A 30 percig vegyi-nikkelezett AlMg2 minta AFM topográfiás képei



2D nézet



3D nézet

22. ábra A 30 percig vegyi-nikkelezett AlMg2 minta AFM topográfiás képei a porozitásáról

6.4. Az AlMg2 ötvözet különböző felületállapotainak hatása a Ni-P bevonat kialakulására

6.4.1. Az AlMg2 minták felület előkészítésének vizsgálati körülményei és különböző felület előkezelések alkalmazása

Vizsgálataimhoz különböző felületállapotú AlMg2 ötvözetet alkalmaztam, annak érdekében, hogy megfigyelhessem, hogy a minták felületi állapotának minősége milyen hatással van a későbbi kezelések eredményére. Vizsgálataim során alumínium alapú ötvözetből készült (hengerelt) lemezből, 2x200x200 mm-es darabokat vágtunk ki. A vizsgálatokat 2-2 párhuzamos mintán végeztem. 2db (3.-4.minta) mintát műgyantába lett ágyazva, majd 1200 szemcseméretű SiC papírral csiszoltam, ezt követően 1µ-os gyémántpasztával políroztuk. A gyantából történő kivételt követően a minták 1x200x200mm méretűek voltak. Három lépcsőben alkalmaztunk zsírtalanítást, majd ezt követően lemértük a minták tömegét. Az adott összetételű zsírtalanító oldat alkalmazása előtt a mintákon mosószeres tisztítást végeztünk. Ezt követően a mintákat típusonként külön 70%-os acetonos oldatba helyeztünk és ultrahangos fürdőben 10 percig tartottuk. A 6.3 fejezetben jelölt zsírtalanító oldatot alkalmaztam. A tejsavas oldatos kezelést és az előaktiválást (tejsavas és hipofoszfitos) egy-egy fűthető mágneses keverőn végeztem. A 6. 3. fejezetben foglaltak szerint elkészített tejsavas, és tejsavas-hipofoszfitos fürdőket alkalmaztam. A mindkét minta típusból 2-2db mintát vetettünk alá a kezeléseknek.

Mindkét mintatípusnál először a tejsavas oldatos kezelést alkalmaztuk és 2, 5, 10, 30 perc időknél kiemeltük az oldatból a mintákat és öblítés, majd szárítás után lemértük a minták tömegét és fénymikroszkópos felvételeket készítettünk. A fent részletezett folyamat lépéseket alkalmaztuk a tejsav mellett már hipofoszfitot is tartalmazó előkezelő oldatnál, ugyanezen mintákon.

Jelen munkám célja az volt, hogy fénymikroszkóp felvételek készítésével és tömegméréssel megfigyeljük a felület állapotában bekövetkezett változásokat.

6.4.2. A tejsavas, illetve a tejsavas és hipofoszfitos előkezelő fürdővel történő kezelés eredményei különböző felületállapotú alumínium szubsztráton

Oxidos felületű alumíniumötvözetek pácolása erős (ásványi) savas, például sósavas oldatokban jellemezhető az alábbi reakciókkal:

1.) $\frac{1}{2}\ Al_2O_3(s) + 3\ HCl\ (aq) \rightarrow AlCl_3\ (aq) + 3/2\ H_2O$ (nincs gázfejlődés)

2.) $Al(s) + 3\ HCl\ (aq) \rightarrow AlCl_3\ (aq) + 3/2\ H_2\ (g)$ (gázfejlődés)

A szerves savak (RCOOH, például ecetsav, tejsav) töményebb oldataiban (pH=1..2) is a fentiekkel analóg reakciók játszódnak le.

$$\tfrac{1}{2}\ Al_2O_3\ (s) + 3\ RCOOH\ (aq) \rightarrow (RCOO)_3Al\ (aq) + 3/2\ H_2O$$

$$Al\ (s) + 3\ RCOOH\ (aq) \rightarrow (RCOO)_3Al\ (aq) + 3/2\ H_2\ (g)$$

A körülbelül 2,5 pH-jú tejsavban pácolás során a kiindulás utáni felületállapotú AlMg2 mintáknál a kezdetekben (5-10 perc) volt enyhe gázfejlődés, ami arra utal, hogy a felületi oxid film gyors leoldódása után a fémes alumínium oldódott H_2 gázfejlődés kíséretében. Ehhez képest a csiszolt és polírozott ötvözet minták oldódását nagyobb mértékű tömegcsökkenés, illetve H_2 fejlődés kísérte. A kezdeti kiindulási, azaz zsírtalanított minták és a 30 perces tejsavas pácoláson átesett minták fénymikroszkópos képei láthatók az ábrán jelölt nagyításokban a **23. ábrán**.

			
nagyítás: 6,5x	nagyítás: 16x	nagyítás: 6,5x	nagyítás: 16x
kiindulási és zsírtalanított felületállapot		csiszolt és polírozott (zsírtalanított) felületállapot	
			
nagyítás: 6,5x	nagyítás: 16x	nagyítás: 1,6x	nagyítás:16x
kiindulási állapot 30 min tejsavas kezelés után (1.-2. minta)		csiszolt és polírozott 30 min tejsavas kezelés után (3.-4. minta)	

23. ábra Az AlMg2 ötvözet minták fénymikroszkópos képei a tejsavas pácolás előtt és után

A 2-30 min tejsavas pácoláson átesett minták (**9. táblázat**), ezután tejsavas-hipofoszfitos előkezelő fürdőben (pH=2,5) lettek tovább kezelve, a tejsavas minták kezelési idejével megegyező időkig (10. táblázat). Hosszabb idejű (max.30 min) kezelés után a minták felülete észrevehetően mattabb megjelenést mutatott a kezdeti, még zsírtalanítást sem kapott állapothoz képest. A tömegcsökkenésben bekövetkezett változás csaknem egy nagyságrenddel nagyobb mértékű volt. Az azonos geometriai méretű minták analitikai mérlegen mért tömegei és a tömegváltozás %-os értékei a **10. táblázatban** szerepelnek.

9. táblázat. Kétféle kiindulási felületállapotú AlMg2 minták tömegváltozásai a tejsavas kezelés idejének függvényében

	Tejsavas kezelés hatása a tömegváltozásra, g			
	AlMg2 kiindulási (gyári) felületállapot		AlMg2 csiszolt és polírozott	
Eredeti tömeg	1.minta	2.minta	3.minta	4.minta
1. mérés	2,6010	2,5963	1,6290	1,8422
2. ism. mérés	2,6014	2,5960	1,6292	1,8420
Mérések átlaga:	2,6012	2,5962	1,6291	1,8421
2min kezelés				
1. mérés	2,6013	2,5962	1,6269	1,8409
2. ism. mérés	2,6014	2,5968	1,6270	1,8414
Mérések átlaga:	2,6014	2,5965	1,6270	1,8412
Tömegvált. %	0,0058	0,0135	-0,1320	-0,0516
5min kezelés				
1. mérés	2,6013	2,5958	1,6266	1,8408
2. ism. mérés	2,6016	2,5962	1,6263	1,8409
Mérések átlaga:	2,6015	2,5960	1,6265	1,8409
Tömegvált., %	0,0096	-0,0058	-0,1627	-0,0679
10min kezelés				
1. mérés	2,6003	2,5950	1,6266	1,8406
2. ism. mérés	2,6005	2,5948	1,6267	1,8401
Mérések átlaga:	2,6004	2,5949	1,6267	1,8404
Tömegvált., %	-0,0308	-0,0481	-0,1504	-0,0950
30min kezelés				
1. mérés	2,6004	2,5950	1,6266	1,8401
2. ism. mérés	2,6007	2,5953	1,6269	1,8406
Mérések átlaga:	2,6006	2,5952	1,6268	1,8404
Tömegvált., %	-0,0250	-0,0385	-0,1443	-0,0950

Az AlMg2 kiindulási (gyári) felületállapotú minták tejsavas-hipofoszfitos előkezelése közben az is szembetűnő volt, hogy a gázfejlődés nemcsak a minták felületén volt megfigyelhető, hanem a mágneses keverővel folyamatosan kevert oldat egészében is

képződtek buborékok. Ez utóbbi jelenség nagy valószínűséggel a hipofoszfit (NaH_2PO_2) önbomlásának tulajdonítható:

$$H_2PO_2^-\,(aq)\ /\text{hipofoszfit}/\ + H_2O \rightarrow HPO_3^{2-}\,(aq)\ /\text{foszfit}/\ + H^+(aq)\ + H_2\,(g)$$

A csiszolt és polírozott felületállapotú minták, tejsavas pácolás során a kiindulási felületállapotú mintákhoz képest nagyobb tömegcsökkenést mutattak.

Viszont a hipofoszfitot is tartalmazó előkezelő oldatokban tovább pácolt csiszolt és polírozott minták tömege közelítőleg a tisztán tejsavas oldatokban észlelt mértékben csökkent.

Ezeknél a mintáknál (csiszolt és polírozott) is megfigyelhető volt a felület állapotának szemrevételezésekor, hogy a felület matt megjelenésű lett. Mindkét mintatípus felületi érdessége a kétféle pácolás után megközelítőleg hasonló értékeket mutatott. A gyári állapotú minták több pontján (szálirányban-hengerlés iránya) mért felületi érdesség átlagértékei Ra=0,42 μm és Rz=4,9 μm voltak (TR100 Surface Roughness Tester). Az csiszolt és polírozott minták szintén több pontján (szál és kereszt irányban) mért felületi érdesség átlag értékei: Ra= 0,44 μm, illetve Rz= 4,1 μm voltak. A kezdeti kiindulási, azaz zsírtalanított minták és a 30 perces tejsavas-hipofoszfitos pácoláson is átesett minták fénymikroszkópos képei láthatók az ábrán jelölt nagyításokban a **24. ábrán**.



nagyítás: 6,5x



nagyítás: 16x



nagyítás: 6,5x



nagyítás: 16x

(1.-2.minta) gyári felületállapotú

(3.-4. minta) csiszolt és polírozott felületállapotú

24. ábra Az AlMg2 ötvözet minták fénymikroszkópos képei a tejsavas és tejsavas-hipofoszfitos pácolás után

A tejsavas- hipofoszfitos kezelés utáni mért és a fogyás %-ban megadott tömegváltozás értékei láthatók a tejsavas kezelés utáni értékekhez viszonyítottan.

A két-két mintapárral (1. - 2., illetve 3. - 4.) elvégzett tejsavas pácolási, majd ezt követő tejsavas-hipofoszfitos tovább-kezeléseknél mért tömegváltozások a párhuzamos méréseknél is jelentős eltéréseket mutattak, nyilvánvalóan a tömegmérések nagy bizonytalansága folytán a mg-os tartományban, ugyanakkor az egy, illetve két műveletben kezelt felületekről készített optikai mikroszkópos felvételekkel együtt már értékes információkat nyerhettünk e két fontos előkezelő művelet összhatásáról a vizsgált AlMg2 ötvözetminták kívánatos/kedvező felületállapotáról a rákövetkező vegyi nikkelező művelet eredményes végrehajtása szempontjából.

10. táblázat. Kétféle kiindulási felületállapotú AlMg2 minták tömegváltozásai a hipofoszfitos-tejsavas tovább-kezelések idejének függvényében

	Hipofoszfitos-tejsavas kezelés hatása a tömegváltozásra, g			
30 min tejsavas	AlMg2 gyári állapot		AlMg2 csiszolt, polírozott	
kezelés utáni tömeg	1.minta	2.minta	3.minta	4.minta
1. mérés	2,6004	2,5950	1,6266	1,8401
2. ism. mérés	2,6007	2,5953	1,6269	1,8406
Mérések átlaga:	2,6006	2,5952	1,6268	1,8404
2min kezelés				
1. mérés	2,5906	2,5956	1,6271	1,8405
2. ism. mérés	2,5908	2,5953	1,6272	1,8402
Mérések átlaga:	2,5907	2,5955	1,6272	1,8404
Fogyás, %	-0,3788	0,0116	0,0246	0,0000
5min kezelés				
1. mérés	2,5985	2,5935	1,6250	1,8395
2. ism. mérés	2,5991	2,5939	1,6255	1,8390
Mérések átlaga:	2,5988	2,5937	1,6253	1,8393
Fogyás, %	-0,0673	-0,0559	-0,0922	-0,0598
10min kezelés				
1. mérés	2,5975	2,5930	1,6246	1,8385
2. ism. mérés	2,5980	2,5933	1,6240	1,8376
Mérések átlaga:	2,5978	2,5932	1,6243	1,8381
Fogyás, %	-0,1077	-0,0771	-0,1506	-0,1250
30min kezelés				
1. mérés	2,5923	2,5895	1,6202	1,8385
2. ism. mérés	2,5927	2,5889	1,6208	1,8376
Mérések átlaga:	2,5925	2,5892	1,6205	1,8381
Fogyás, %	-0,3095	-0,2293	-0,3842	-0,1250

Az adott koncentrációban (lásd a 6.3 fejezetben) tejsavat tartalmazó vizes előkezelő oldatokban az AlMg2 mintalemezek mért tömegcsökkenési adataiból az is bizonyítást

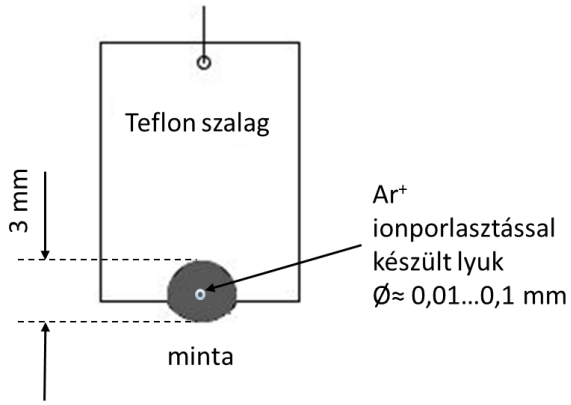
nyert, hogy az erős ásványi savak (pl. HCl, H_2SO_4) mellett a tesztelt körülmények között a tejsav is képes volt az alumínium ötvözet felületi oxidhártyáját megbontani és az alumínium felületét aktiválni.

6.5. Minta előkészítés körülményei az AlMg2 szubsztráton alkalmazott SEM és TEM (transzmissziós elektronmikroszkóp) vizsgálatokhoz

A vizsgálatokat a BAY-NANO Kutatóintézetben végeztük. Az AlMg2 lemezből 10x10 mm-es darabokat kivágtunk. A mintákat akril ragasztóval felragasztottunk egy mintatartó tömbre és 30-40 μm vastagságúra csiszoltuk. Először 320-as SiC csiszolópapírt, majd 1000-es SiC csiszolópapírt alkalmaztunk. Majd az így kapott mintát acetonnal leoldottam a mintatartóról és lyukasztógéppel 3 mm Ø korongokat ütöttünk ki a fóliaszerű mintánkból. A mintát behelyeztük egy precíziós ionporlasztó rendszerbe (PIPS), amely berendezés vákuumban, fókuszált Ar+ ionokkal bombázza a minta felületét.

Először 5 kV gyorsító feszültséggel dolgoztunk, amíg a minta közepe ki nem lyukadt, majd 2-3°-os szögben 3 kV-os feszültséggel, annak érdekében, hogy a folyamat során a mintára porlasztott réteg (minta anyagából) lekerüljön a mintáról. Az ionporlasztás eredménye egy 10-100 μm Ø-vel rendelkező lyuk, aminek a peremein vannak vékony TEM vizsgálatra alkalmas 10 nm vastag rétegek és ez már jól vizsgálható [52].

Az ionporlasztással kialakított mintákon végeztük el a hipofoszfitos előkezelést. Annak érdekében, hogy a mintát a hipofoszfitos-tejsavas oldatba meríthessük, ki kellett dolgozni egy erre alkalmas módszert (**25.ábra**) a minták nagyon piciny méretéhez mérten. A mintákon az eddigieknél alkalmazott zsírtalanítást elhagytam, az ionporlasztásos módszer utáni állapotnak köszönhetően. Teflonszalagból egy 2 cm hosszúságú rész kivágtam, majd a szalag egyik végét visszahajtottam és a minta méreténél kisebb részt kivágtam a szalagból, majd belehelyeztük a mintát úgy, hogy kb. 2 mm felületrészt hagytam szabadon. A szalag egyik sarkát kilyukasztottam és egy műanyag bevonatos huzalt vezettünk át rajta. Így már alkalmas volt a minta a tejsavas-hipofoszfitos kezelőoldatba történő merítésre. 2 min, 5 min kezelési időket alkalmaztam, majd a mintákat szűrőpapíron szárítottam.



25.ábra Az AlMg2 minta előkészítése a tejsavas-hipofoszfitos oldatos kezeléshez

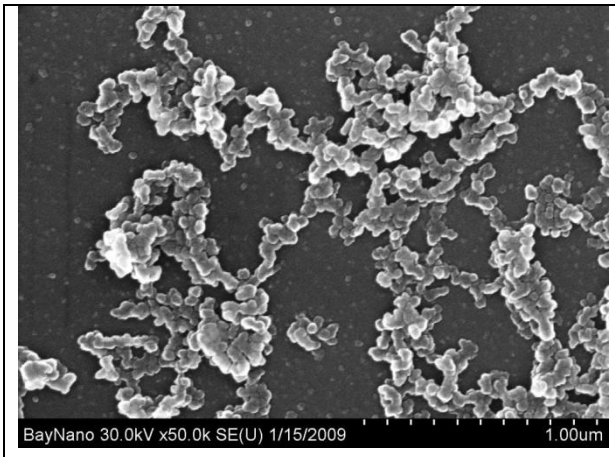
6.5.1. Az AlMg2 szubsztráton végzett TEM és SEM vizsgálatok eredményei

A 6.3. fejezetben leírtak szerint elkészített alumínium alapú szubsztráton, tejsavas-hipofoszfitos előkezelést alkalmaztam. A kezelési idők 2 min és 5 min voltak. A 2 min kezelési idejű minták egyikénél kezelés után desztillált vízzel leöblítettem a mintát, a másik mintánál öblítést nem alkalmaztam. Ezt abból a célból tettem, hogy a későbbiek során egyértelműen kimondhatóvá váljék, hogy az alkalmazott újszerű felület-előkezelési technikánál milyen optimális kezelési körülményeket lehet egyértelműen meghatározni. A TEM (FEI TECNAI (G220 X-TWIN)) és SEM (Hitachi 4800) vizsgálatokat a BAY-NANO Kutatóintézetben végeztük.

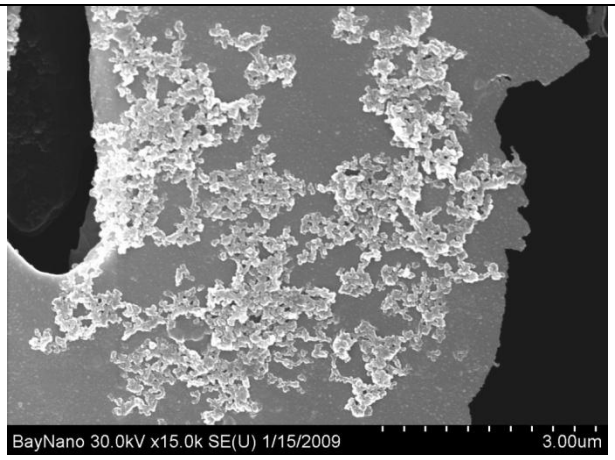
A transzmissziós elektronmikroszkóp (TEM) képalkotási elve hagyományos üzemmódban megegyezik a fénymikroszkópéval, ahol a mintát átvilágítva valós képet kapunk. Alapvető különbség az, hogy a TEM vizsgálatokhoz a látható fény helyett elektronsugarat használnak, amelynek kis hullámhossza a képalkotásban atomi felbontást tesz lehetővé [52].

26.a)-g), ábrákon a 2 percig tejsavas-hipofoszfitos kezelt, nem öblített minta szekunder elektronokat érzékelő detektorral készült SEM képei láthatóak. Az **26.a) és b)** ábrán a minták felületén nukleálódott foszforos (foszfortartalmú vegyületi) réteg látható, amely a minta teljes felületét befedi és helyenként szigetes elrendeződésben figyelhető meg. A **26.c)d)** és e) ábrán egy kisebb nagyításnál megfigyelhetők az AlMg2 ötvözetre jellemző kiválások A **26.d)** és **e)** ábrán a c, ábrán látható mintarészletről elemtérképet készítettünk. Megfigyelhető a pirossal jelölt foszfor (foszfor tartalmú vegyületekkel) borítottsága a minta felületének. A minta felületén réz is megjelent (**27. ábra**), amely nyilvánvalóan nem

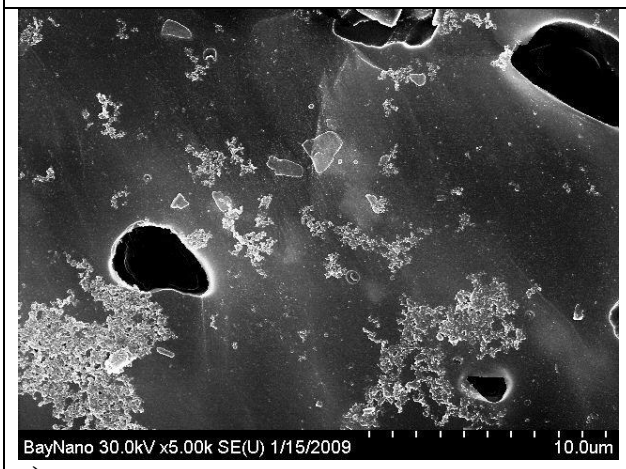
a kezelés hatása, hanem a minta ionporlasztásánál alkalmazott mintatartó anyagával magyarázható **(26. f)** és **g) ábra**).



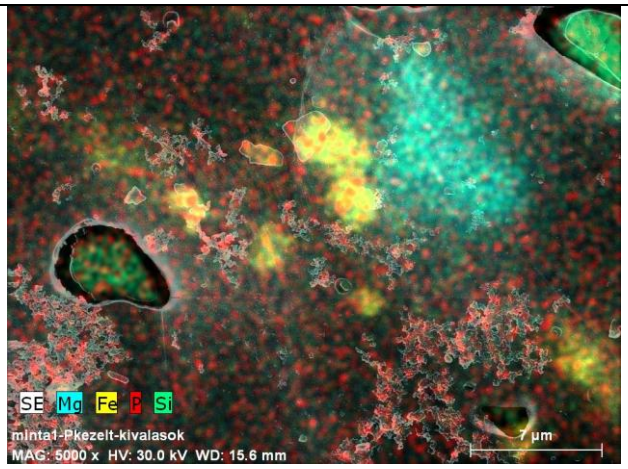
a) 50000x-es nagyítás



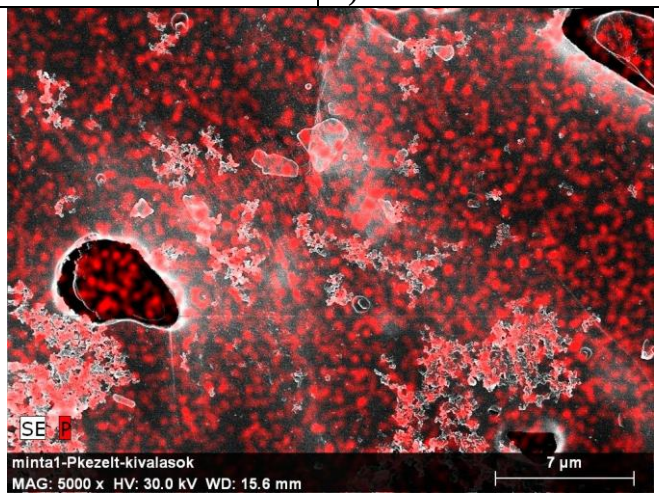
b) 15000x-es nagyítás



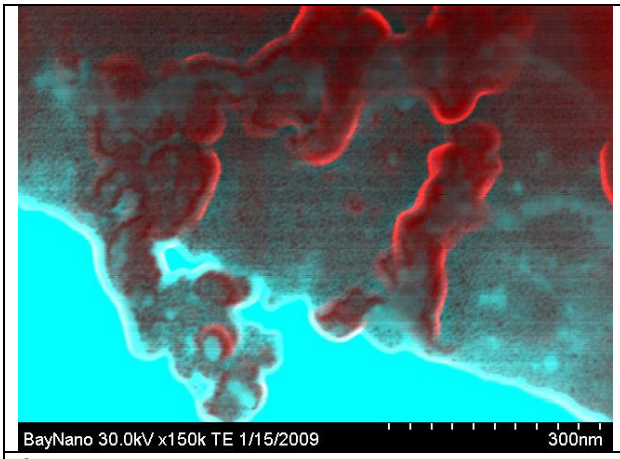
c)

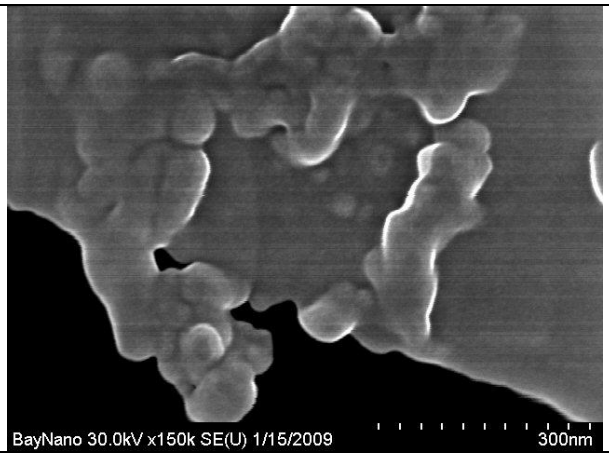


d)



e) 5000x-es nagyítás



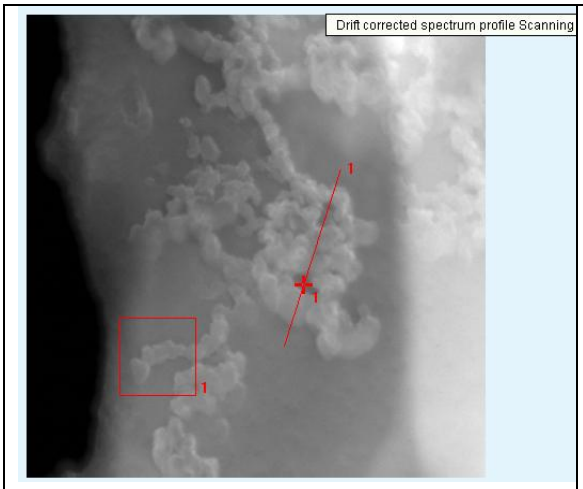


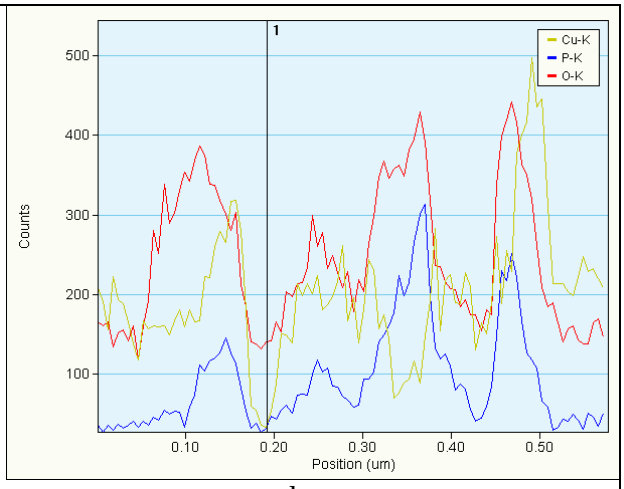
f) 150000x-es nagyítás g)

26.a)-g) ábra A 2 percig hipofoszfitos-tejsavas fürdőben előkezelt, nem öblített AlMg2 minta SEM képei különböző nagyításban

Az **27.a)** és **b)** ábrán a 26. ábrákon már bemutatott minta TEM képe látható és a képen jelölt vonal menti elemösszetétel is megfigyelhető. A P és O mellett a Cu is megjelent, ami a PIPS-nél alkalmazott mintatartó anyagából porlasztódott a mintára.

A vizsgálat alatt drift korrektor került alkalmazásra, abból a célból, hogy ha csúszik a minta, akkor az elektronnyaláb követni tudja.

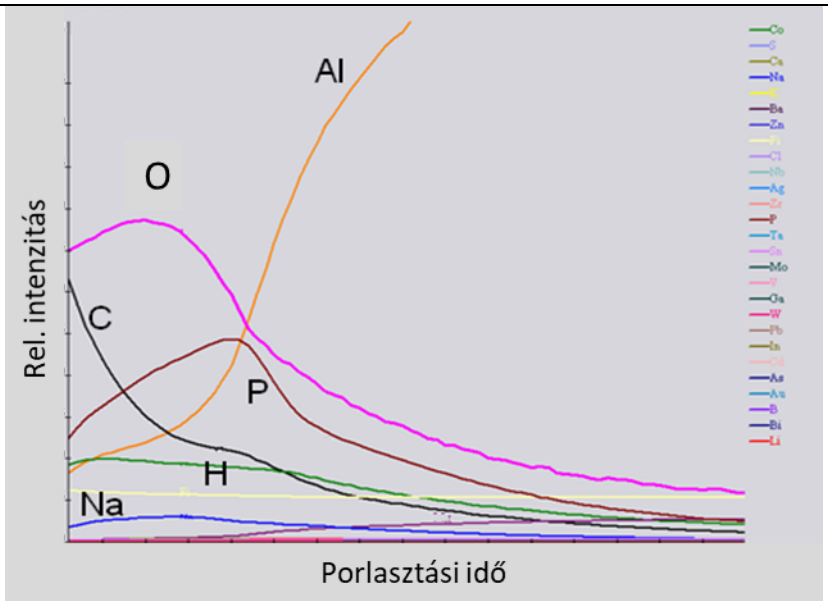




a, b.,

27. ábra. a-b) A 2 percig hipofoszfitos-tejsavas fürdőben kezelt, nem öblített minta TEM képei

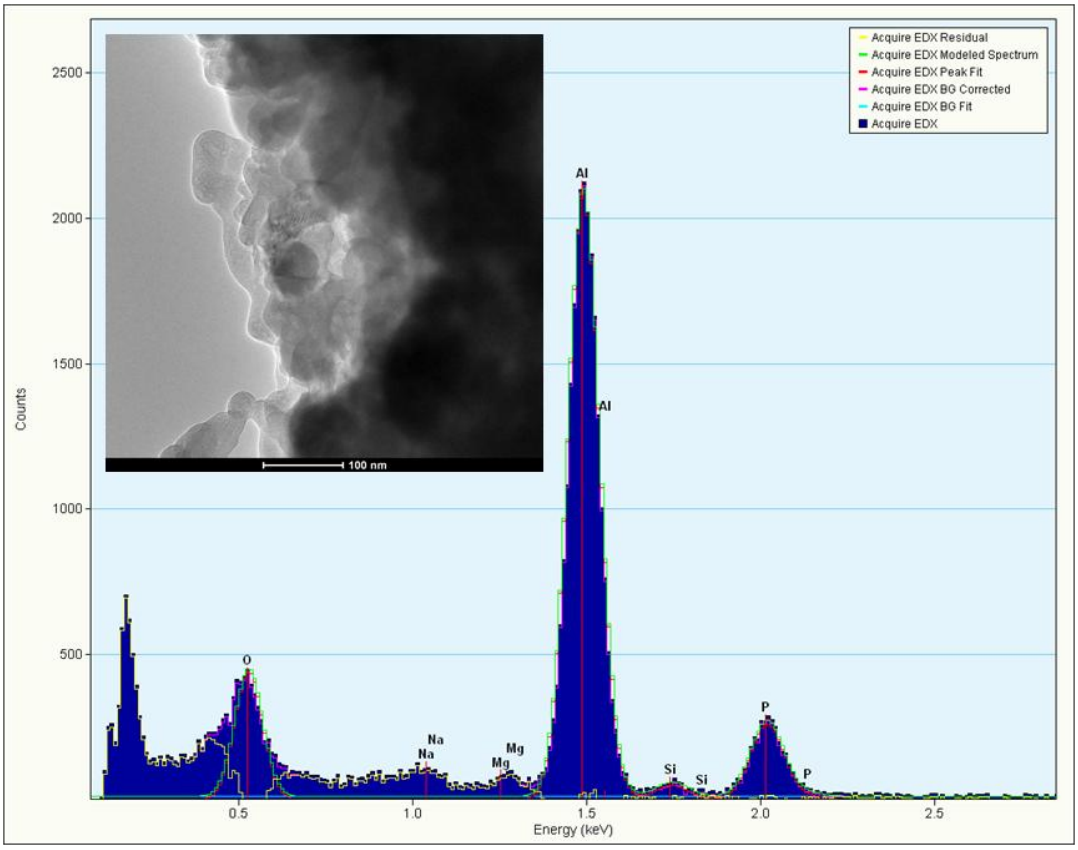
c)



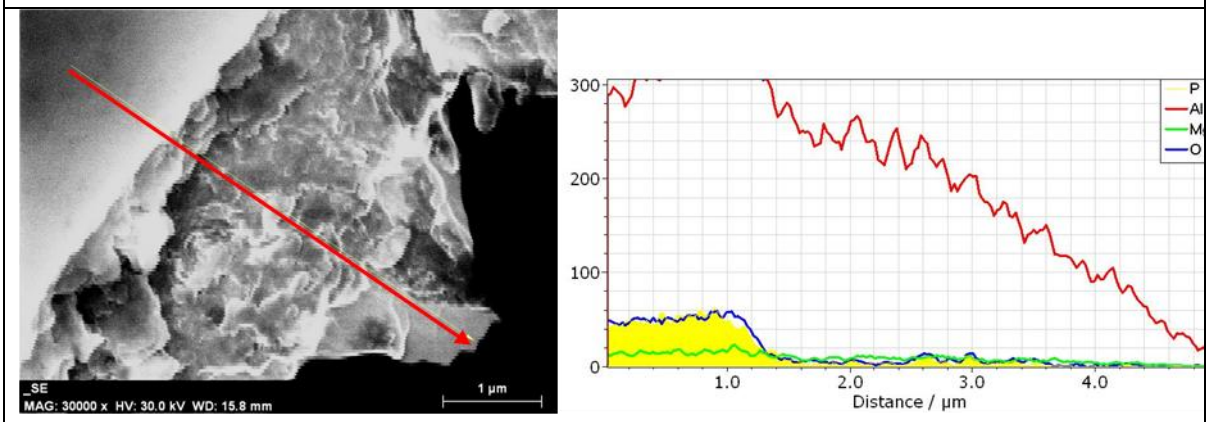
27. ábra. c) Hipofoszfitos előkezelés után az alumíniumlemez felületén **szorbeálódott** komponensek elemi összetevői (P, H, O, C, Na) a GDOES spektrumon {3}.

A **27. c)** ábrán a felületre szorbeálódott hipofoszfit elemi összetevői (P, H, O, C, Na) a **27. a)-b)** ábrán látható TEM felvételeken detektált P és O elemekhez hasonlóan, egyértelműen kimutathatók voltak, bizonyítva az előkezelés hatásosságát.

A **28.a)** ábrán a 2 percig tejsavas-hipofoszfitos fürdőben kezelt, majd öblítést kapott minta TEM képe és EDX spektruma látható. A **28.b)** ábrán látható a **28.a)** ábra TEM képének egy részlete és annak vonal menti elemanalízise. A foszfor szintén detektálható volt az öblített mintákon. Ennél a mintánál a kezelést követően még PIPS-ben ionporlasztást alkalmaztunk. Ionporlasztáskor az ionnyaláb részben lemarta a foszforos réteget a lyuk peremérő, ezért nem volt jól megfigyelhető (28.b) ábra).



a)

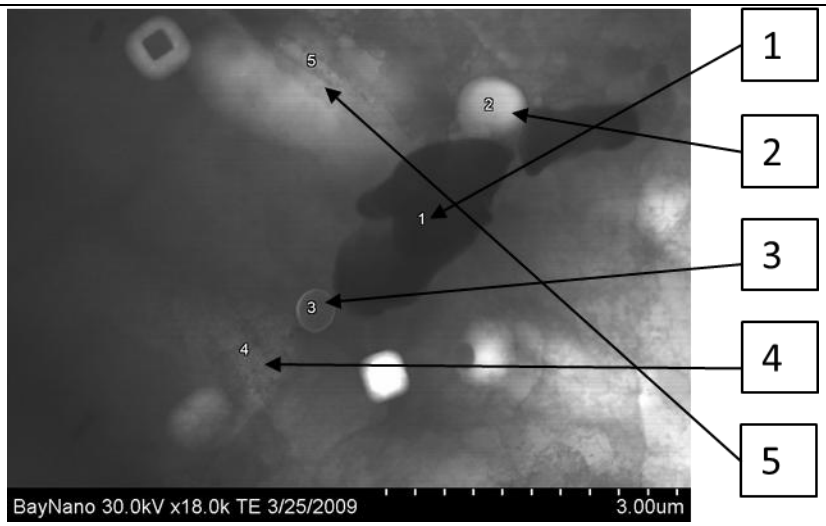


b,

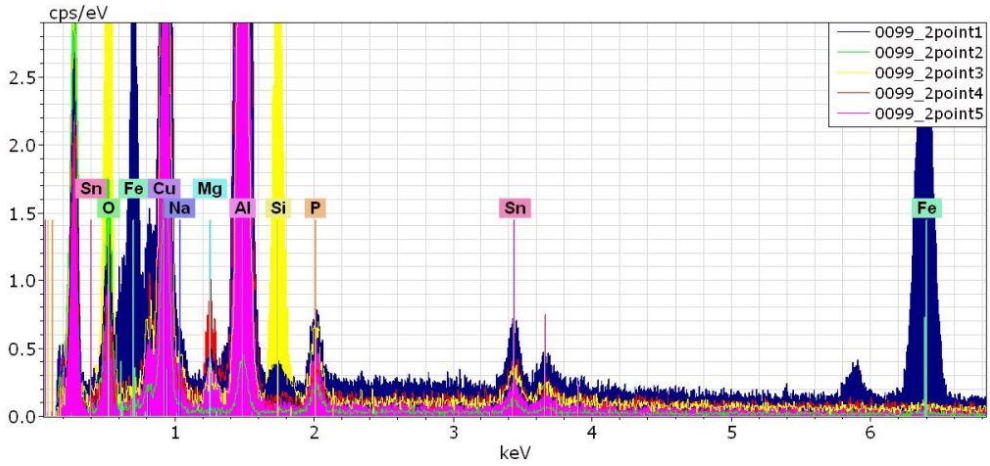
28.a) és b) ábra A 2 percig tejsavas-hipofoszfitos fürdőben kezelt, majd leöblített minta TEM képe és EDX spektruma, illetve a vonal menti elemanalízise a jelölt P, O, Al, Mg elemekre

A **29. a)** ábrán a 2 percig tejsavas-hipofoszfitos kezelt, nem öblített minta szekunder elektronokat érzékelő detektorral készült TEM képe látható. Az ábrán 1-5 ig

jelölt pontok összetételi elemzése a **29.b)** ábrán látható. Azonosítottam az ötvözetre jellemző kiválásokat és az atomi koncentráció arányokat a **11. táblázatban** tüntettem fel.



a)



b)

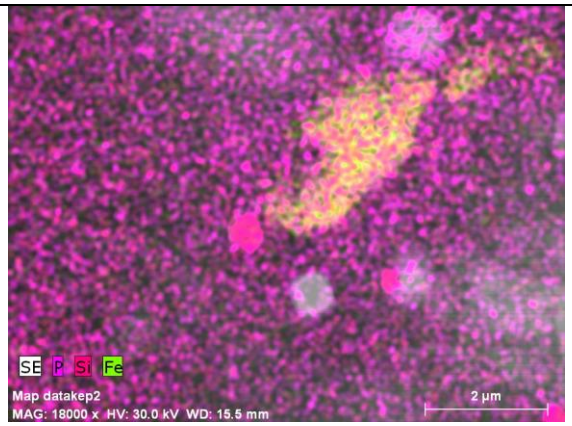
29. a) és b) ábra A HP (hipofoszfitos és tejsavas) előkezelt AlMg2 minta TEM-SEM képe és EDX spektruma

11. táblázat. Az AlMg2 ötvözetre jellemző kiválások 29.a) ábrán jelölt pontjainak atomi koncentráció arányai

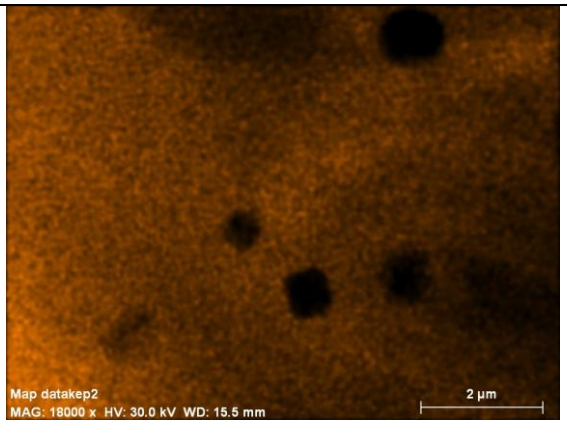
Atomic percent (%), Date: 26/03/2009, Quantification results, Bruker AXS Microanalysis GmbH, Germany									
Spectrum	O	Na	Mg	Al	Si	P	Fe	Cu	Sn
0099_2point1	6,33	2,81	1,82	56,28	0,85	1,32	7,53	22,43	0,62
0099_2point2	67,58	3,67	2,23	8,10	0,47	2,32	0,30	14,78	0,57
0099_2point3	45,83	3,11	1,77	21,71	12,23	1,82	0,25	12,73	0,55
0099_2point4	9,18	0,95	3,96	67,01	0,42	0,93	0,22	16,65	0,68
0099_2point5	17,39	3,97	3,34	55,64	0,43	2,44	0,32	15,70	0,77

A **30. a)-f)** ábrákon a **29. a)** ábrán látható mintarészletről elemtérképet is készítettünk. A **30.a) ábrán** (kompozitkép) jól megfigyelhető a foszfor borítottsága a felületen, amit a későbbi fejezetben tárgyalt XAES eredmények is alátámasztanak.

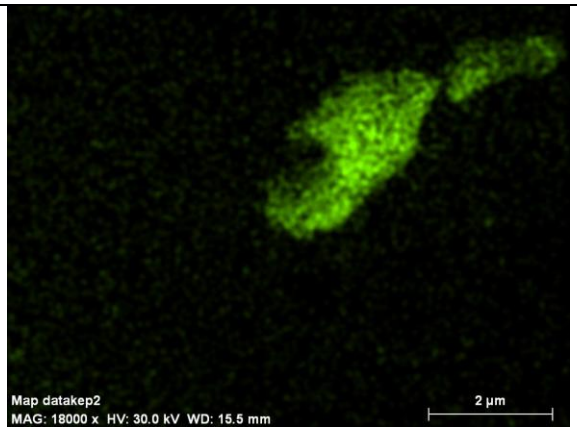
Megfigyelhető, hogy a Si és O elemeloszlása (d és f) hasonló képet mutat, ami a SiO_2 kiválásoknak felel meg. Valamint a Fe és O eloszlás is hasonló képet mutat, ami a vas-oxidos kiválásokra utal. A P elemeloszlása az O elemeloszlásával nagyjából azonosnak tekinthető.



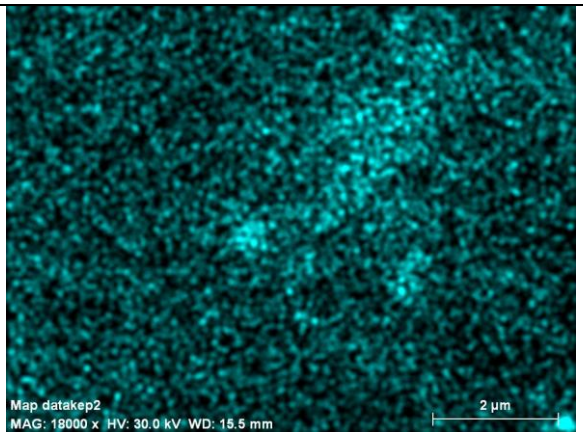
a)



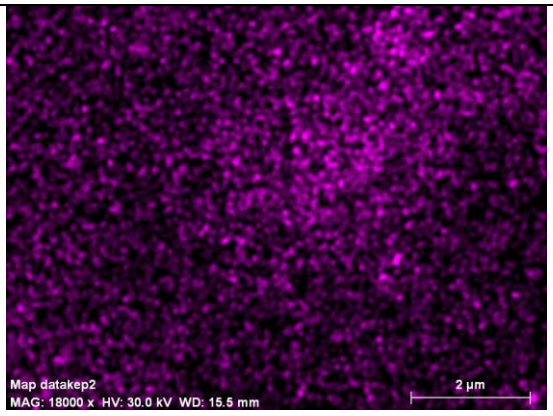
b) (Al)



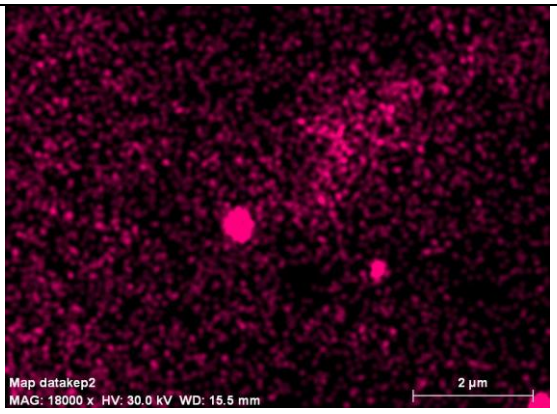
c) (Fe)



d) (O)



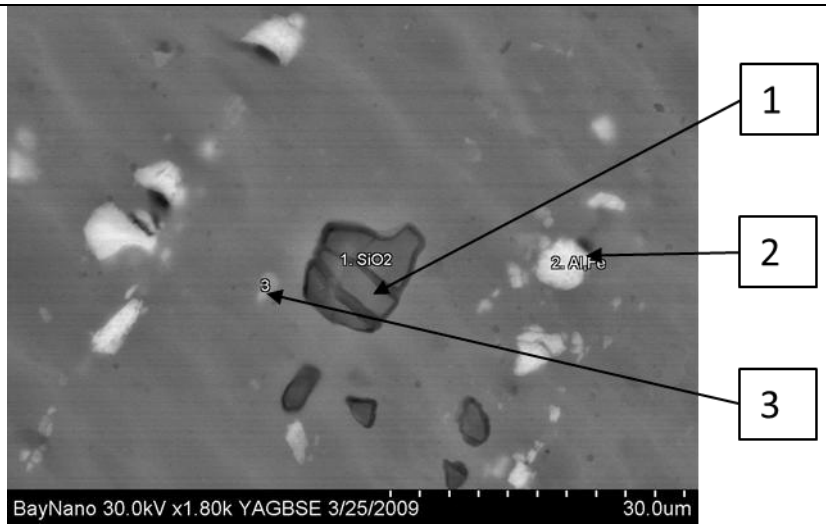
e) (P)



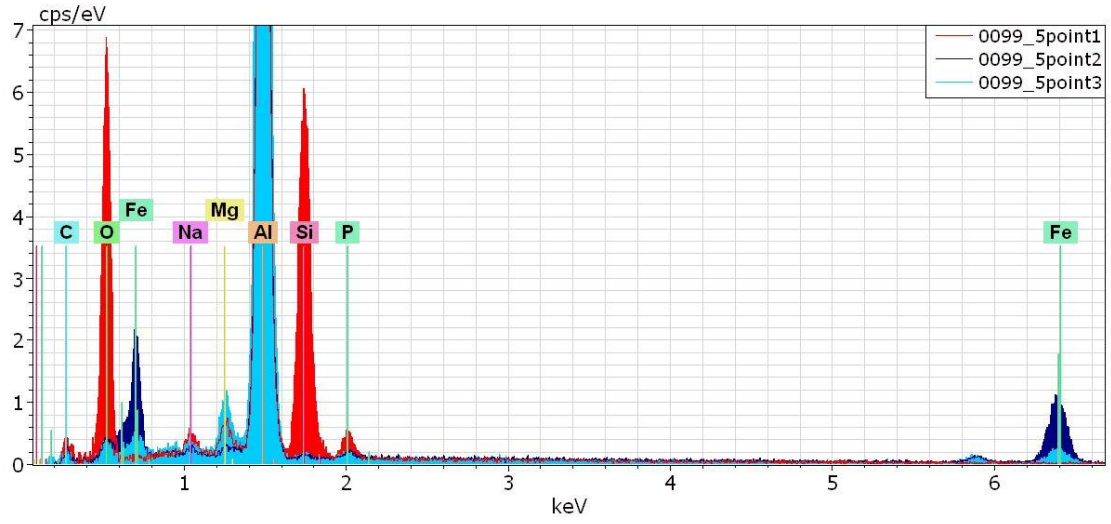
f) (Si)

30. ábra A HP előkezelt, nem öblített AlMg2 minta elemtérképei

A **31.a)** és **b)** ábrákon az előkezelt, majd azt követően öblítést nem kapott AlMg2 minta SEM képe és EDX spektruma látható. A **31.a) ábra** visszaszórt elektronokat érzékelő detektorral készült. A jelölt pontokban szintén az AlMg2 ötvözetre jellemző kiválások láthatók. Az 1. jelölt pontban Si és O elemeket detektáltam, melyet a b) ábrán látható EDX spektrum és az e, ábrán látható elemtérkép is igazol. A 2. és 3. –as jelölt pontban Fe tartalmú kiválást detektáltunk, mely jól mefigyelhető a **32.c)** ábrán látható elemtérképen, melyből az is kiderül, hogy a 31.a) ábrán nem jelölt világos foltok szintén főképp Fe tartalmú kiválások. A 3.-jelölt pontban a Mg nagyobb atomi koncentrációban van jelen. A **32.a)** ábrán a **31.a)** ábrával alkotott kompozikép látható. A **32.b)** ábrán az Al elemtérképe látható, még a d) ábrán az O szerepel.



a)



b)

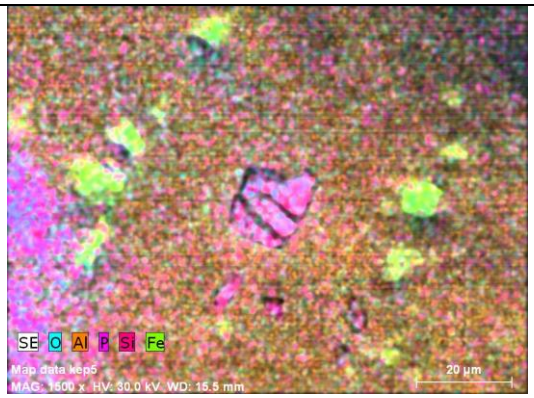
31.a)-b) ábra A HP előkezelt (nem öblített) AlMg2 minta SEM képe és EDX spektruma

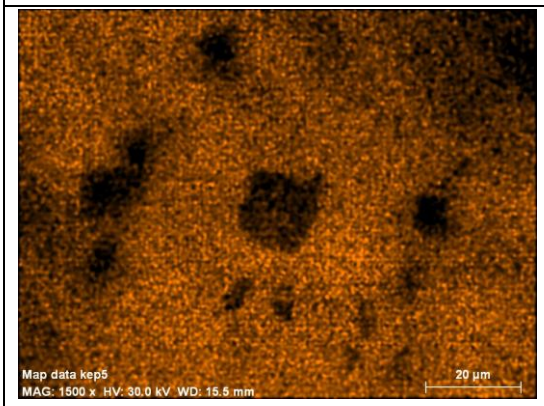
A **12. táblázatban** az atomi koncentrációk szerepelnek %-ban kifejezve.

12. táblázat. Az előkezelt és öblítést nem kapott AlMg2 minta atomi koncentráció arányai

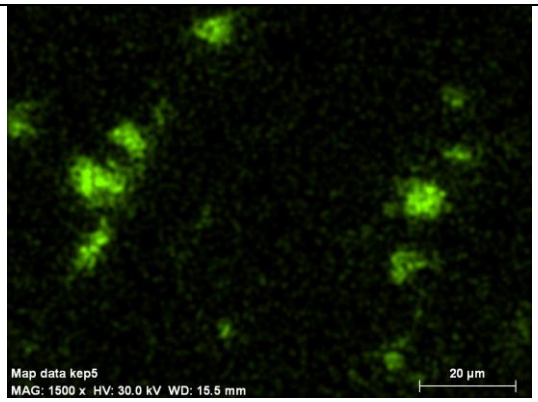
Atomic percent (%), Date: 26/03/2009, Quantification results, Bruker AXS Microanalysis GmbH, Germany							
Spectrum	O	Na	Mg	Al	Si	P	Fe
0099_5point1	48,303	1,43	1,31	31,26	16,19	1,23	0,27
0099_5point2	11,587	1,30	0,72	69,64	0,26	0,62	15,88
0099_5point3	6,62	1,21	3,03	85,03	0,40	0,48	3,23

a)

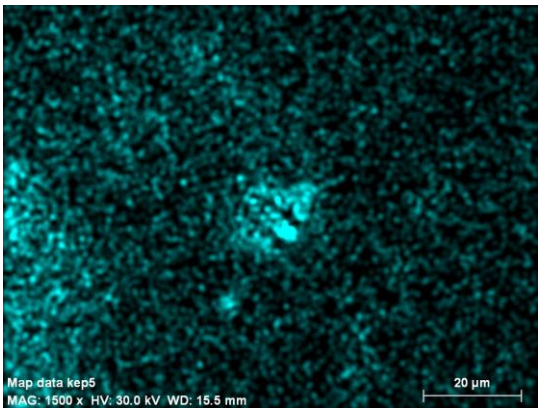




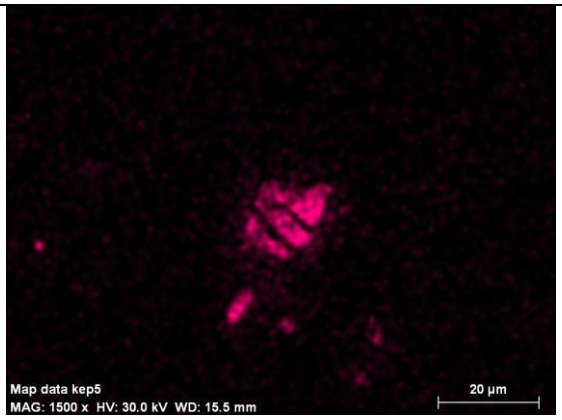
b) (Al)



c) (Fe)



d) (O)

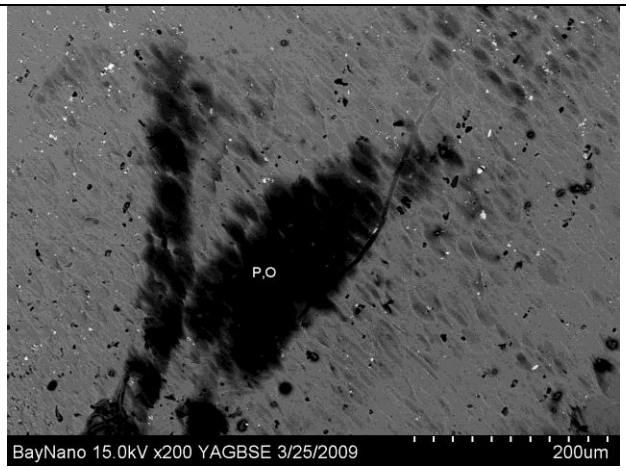


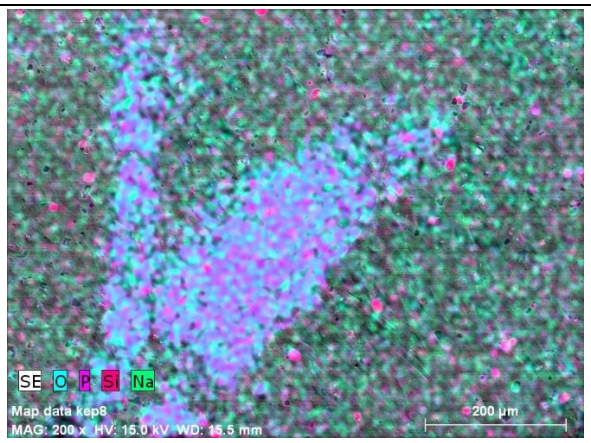
e) (Si)

32. ábra A HP előkezelt, nem öblített AlMg2 minta elemtérképei

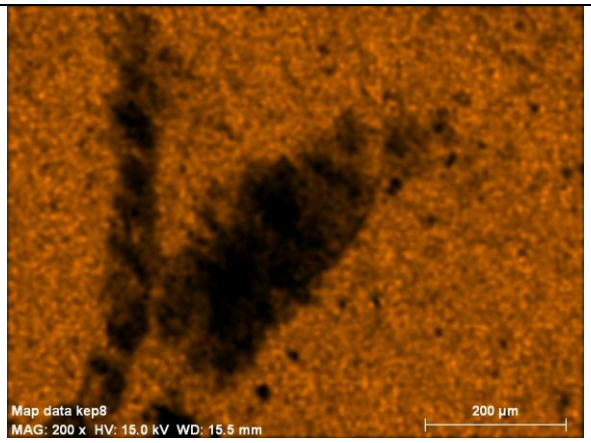
A **33.a) ábrán** látható SEM képen, középen a fekete nagyobb foltokban főképp Na, O és P elemeket detektáltunk, **mely a 33.e)f) és g),** elemtérképekből jól megfigyelhető, ami a hipofoszfitos-tejsavas előkezelésnek köszönhető.

a)

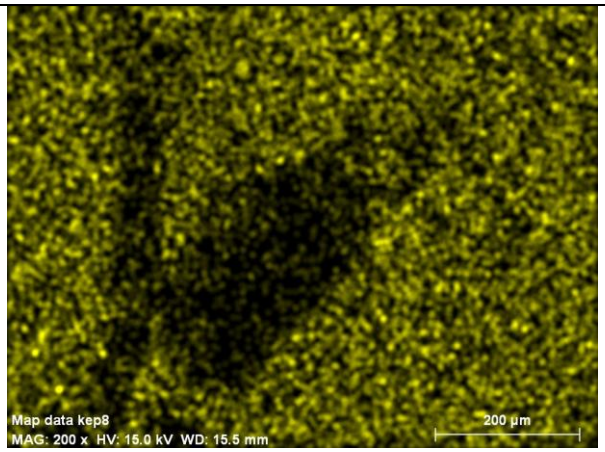




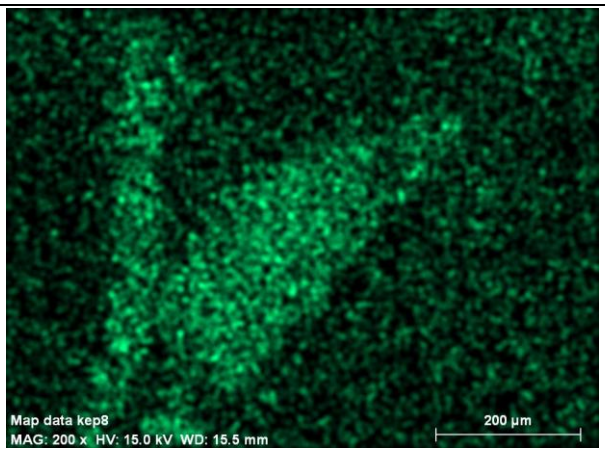
b) (O, P, Si, Na)



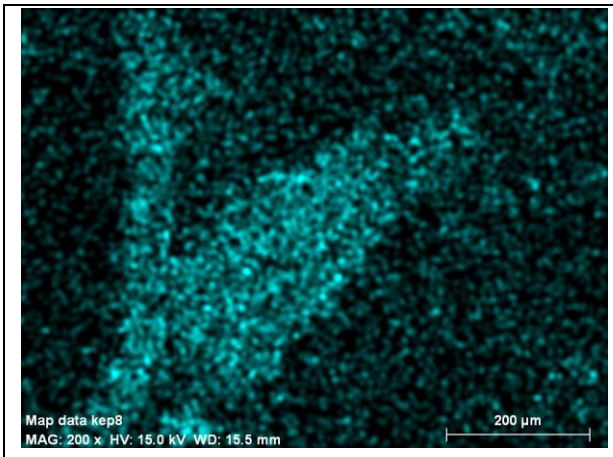
c) (Al)

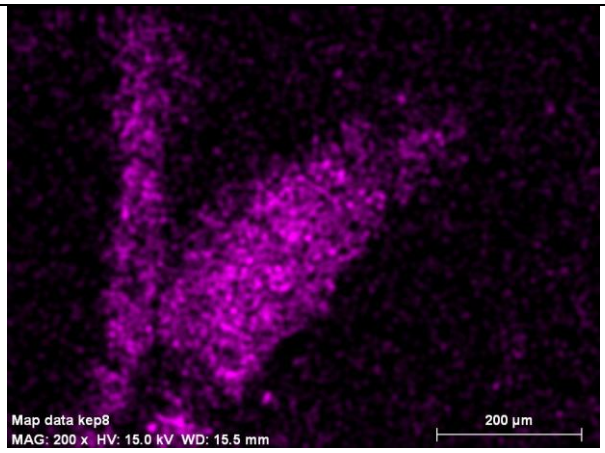


d) (Mg)



e) (Na)

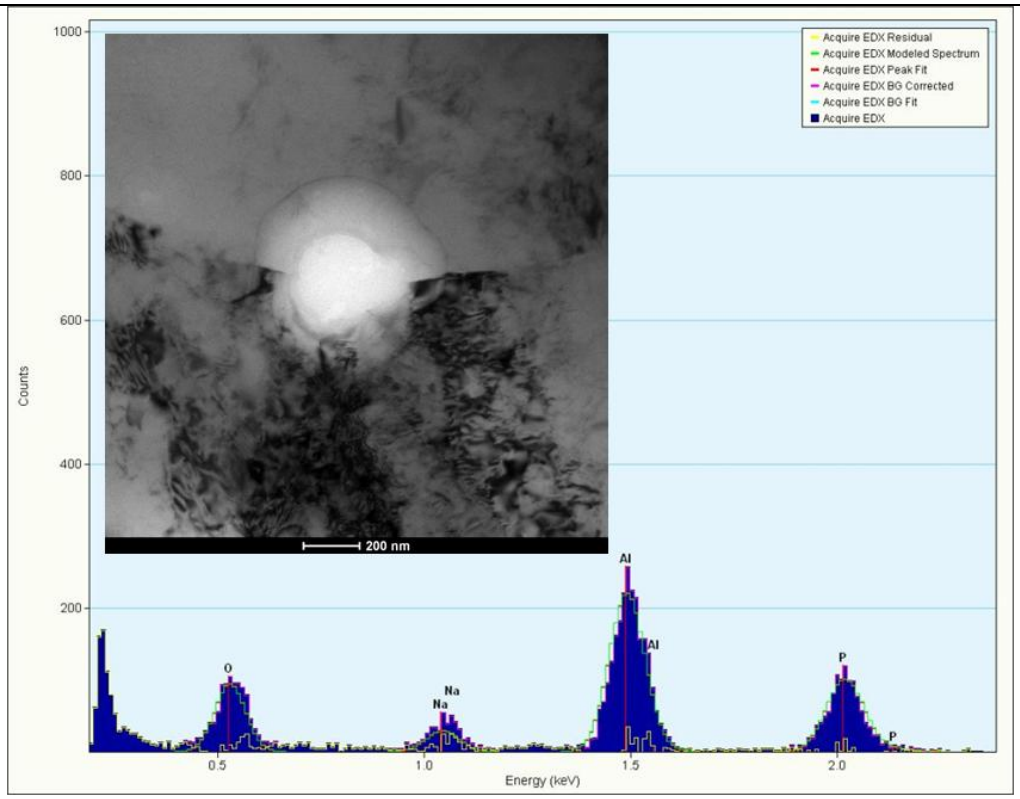




f) (O) g) (P)

33 ábra A HP előkezelt, nem öblített AlMg2 minta elemtérképei

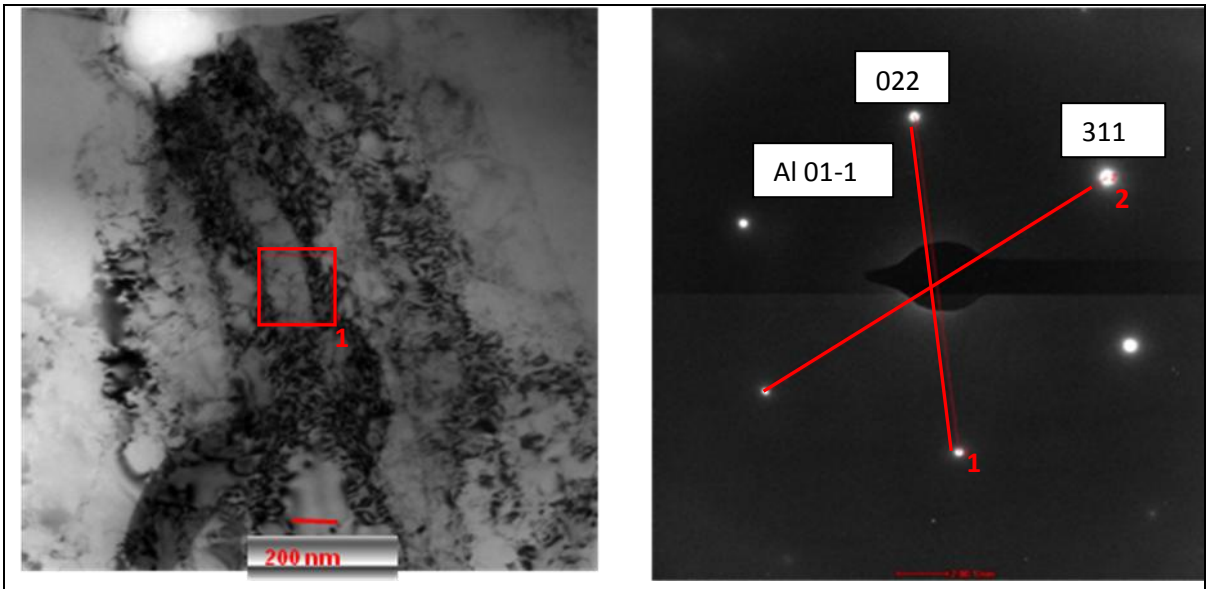
A **34. ábrán** a 4 percig hipofoszfitos és tejsavas előkezelt, nem öblített AlMg2 minta TEM képe és EDX spektruma látható. A 34. ábrán lévő TEM kép közepén a világos foltszerű rész főképp P-ban gazdag terület (EDX spektrum).



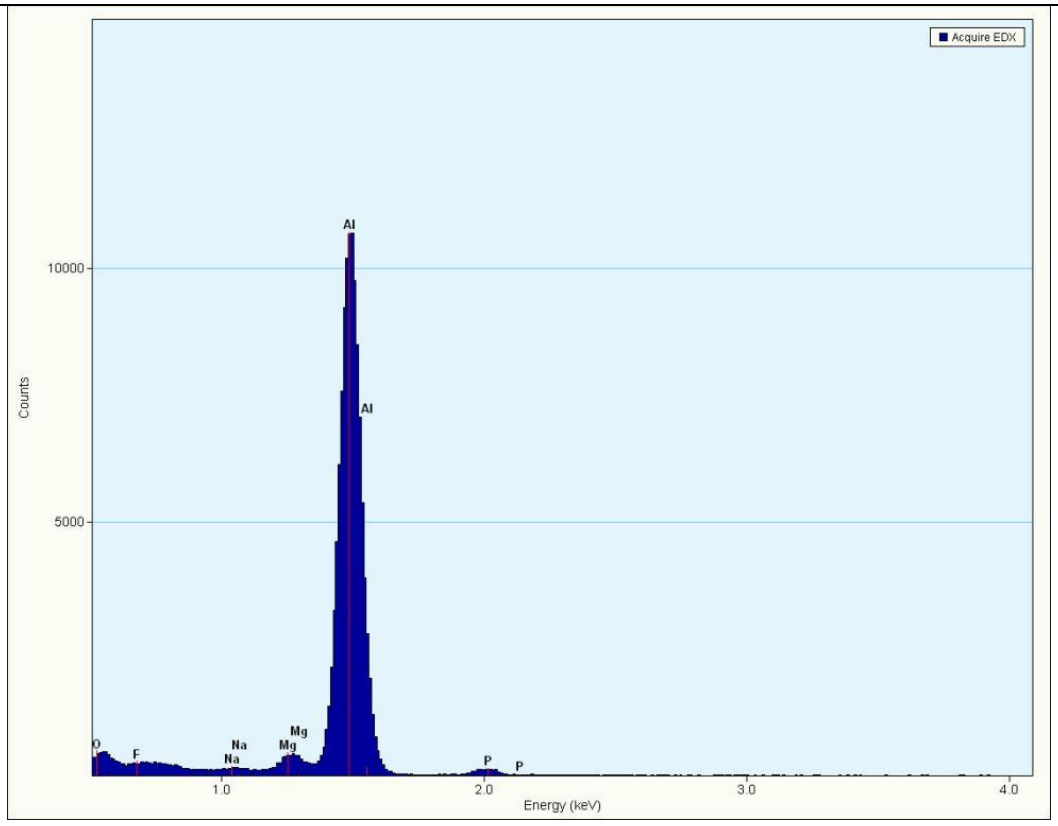
34. ábra A 5 min HP előkezelt, nem öblített AlMg2 minta TEM képe és EDX spektruma

A **35.a)** és **35.b)** ábrán a 34. ábrán szereplő minta egy másik részlete látható. Középen a piros négyzettel jelölt részből a 35.b) ábrán szereplő elektrondiffrakciót kaptam, mely az

ötvözet mátrixát alkotó Al <0 1 -1> orientációjú kristálynak az ábrán jelölt Miller-indexekhez tartozó elektron-diffrakciója.



a) b)

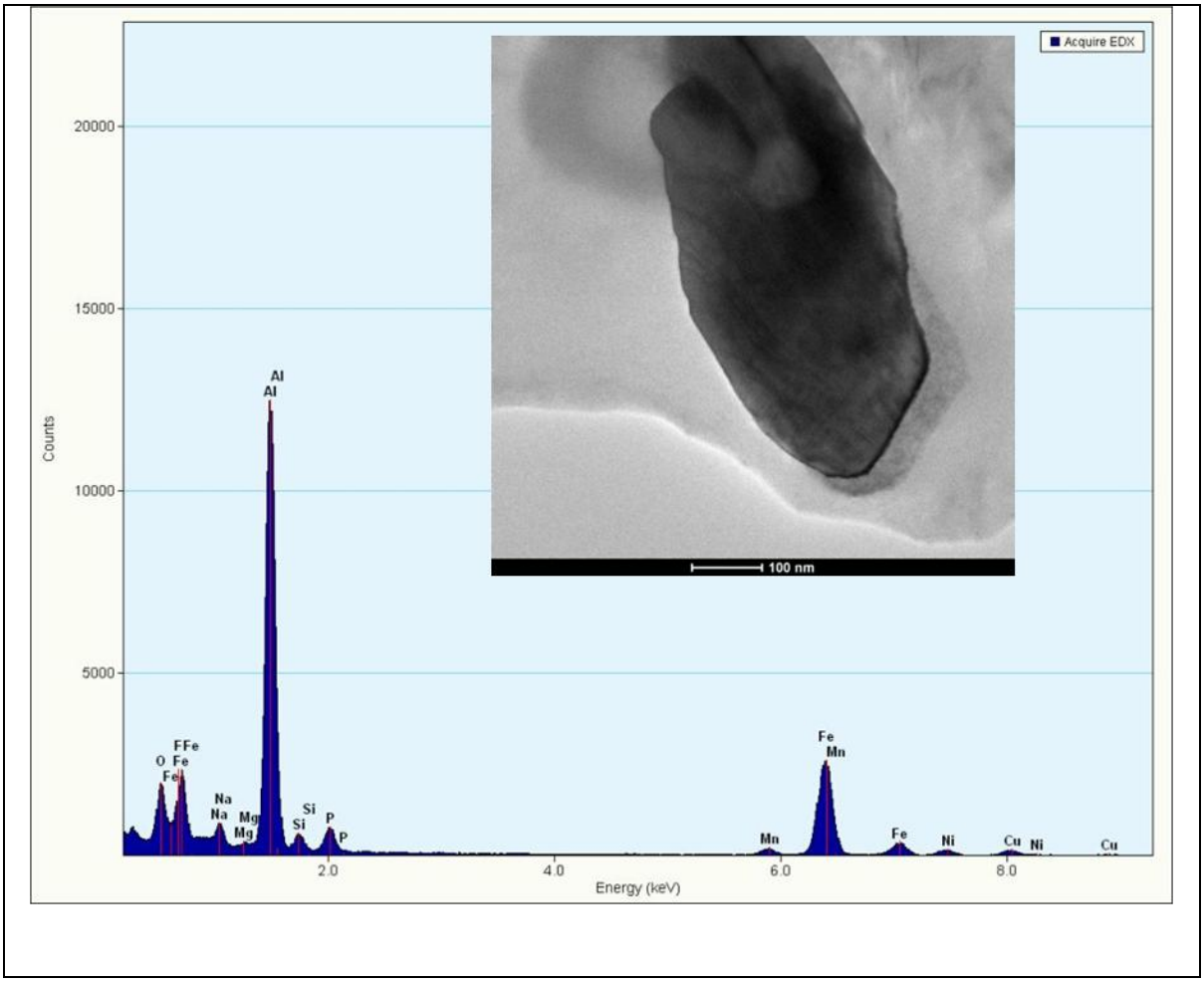


c)

35.a)b)c) ábra Az 5 min HP előkezelt, nem öblített AlMg2 minta TEM képe, elektrondiffrakciós képe és EDX spektruma

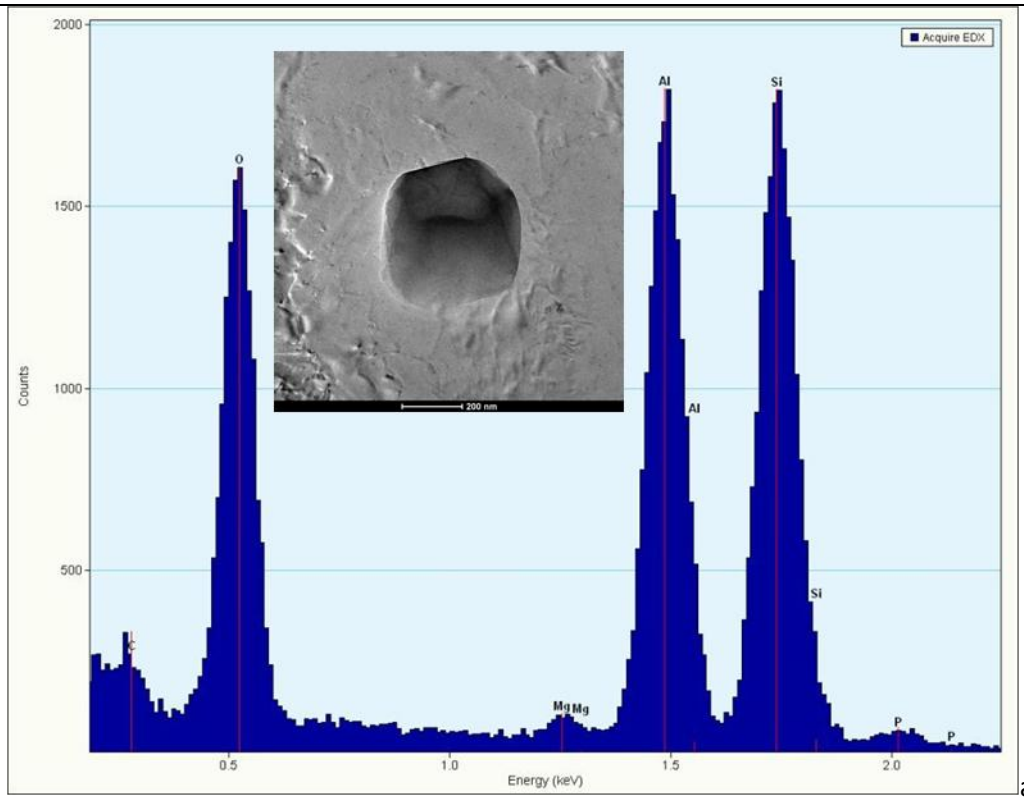
A **35. c,** ábrán a **35.** a) ábrán jelölt területrész EDX spektruma látható. A P csúcs is detektálható volt az Al intenzív csúcsa mellett.

A **36. ábrán** látható TEM képen az 5 percig HP előkezelt, nem öblített AlMg2 mintáról készült másik részlet látható, ahol a kép középső részén látható sötét területről készült EDX spektrumon Fe és Mn csúcsok jelentek, ami szintén az ötvözetre jellemző kiválások.



36. ábra A 5 min HP előkezelt, nem öblített AlMg2 minta TEM képe és EDX spektruma

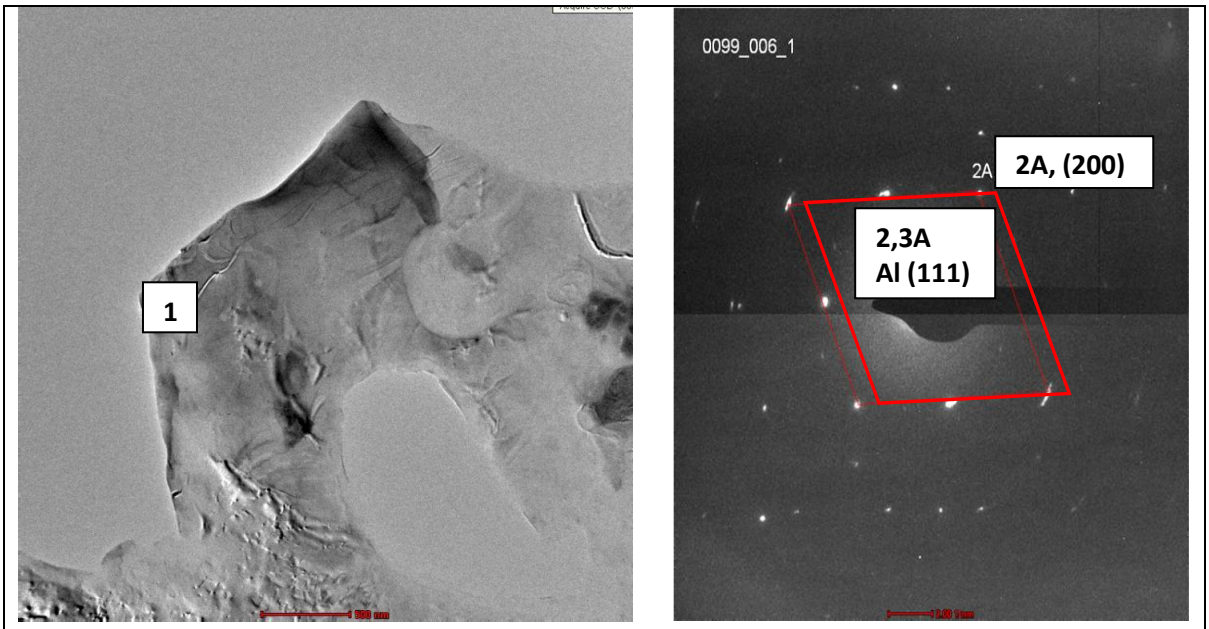
Egy másik mintarészlet TEM képét és annak EDX spektrumát láthatjuk a **37. ábrán**. A vizsgált kiválás fő alkotói az alapmátrix mellett a Si és O elemek.



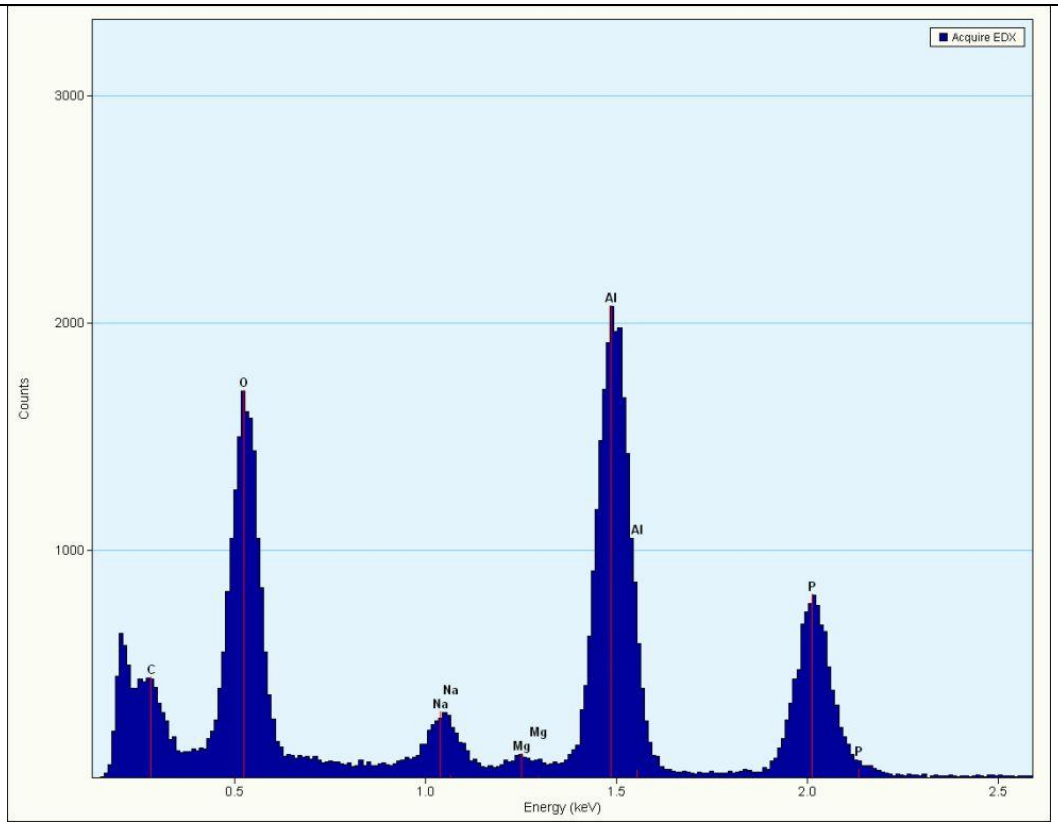
a,

37. ábra A 5 min HP előkezelt, nem öblített AlMg2 minta TEM képe és EDX spektruma

A **38. ábrán** a minta egy másik részletének TEM képe látható. Az 1.-sel jelölt részről elektrondiffrakciót készítettünk, mely a 38.b) ábrán szerepel. A rácstávolságokból azonosított Miller-indexek alapján egyértelműen meghatározható volt az Al rács. A TEM képen a jelölt területrész EDX spektrumán (c) jelentősebb P csúcsot detektáltunk és az O arány is megnőtt.



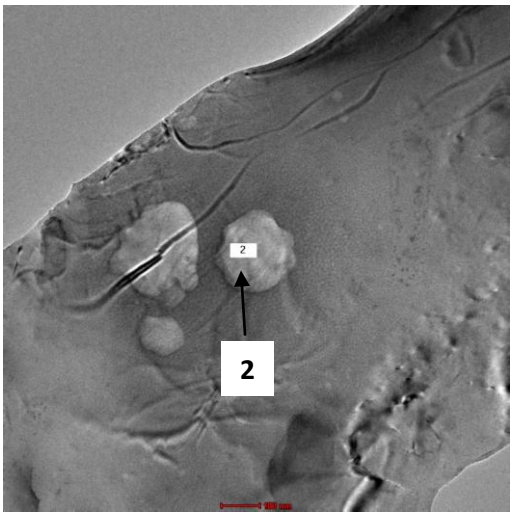
a)	b)

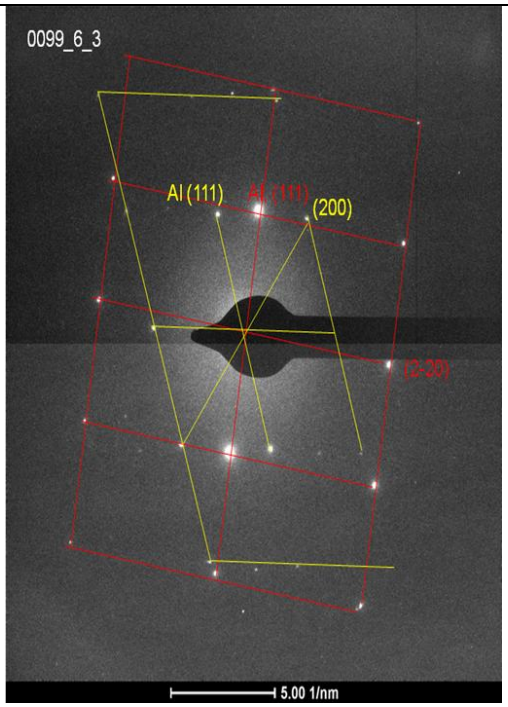


c)

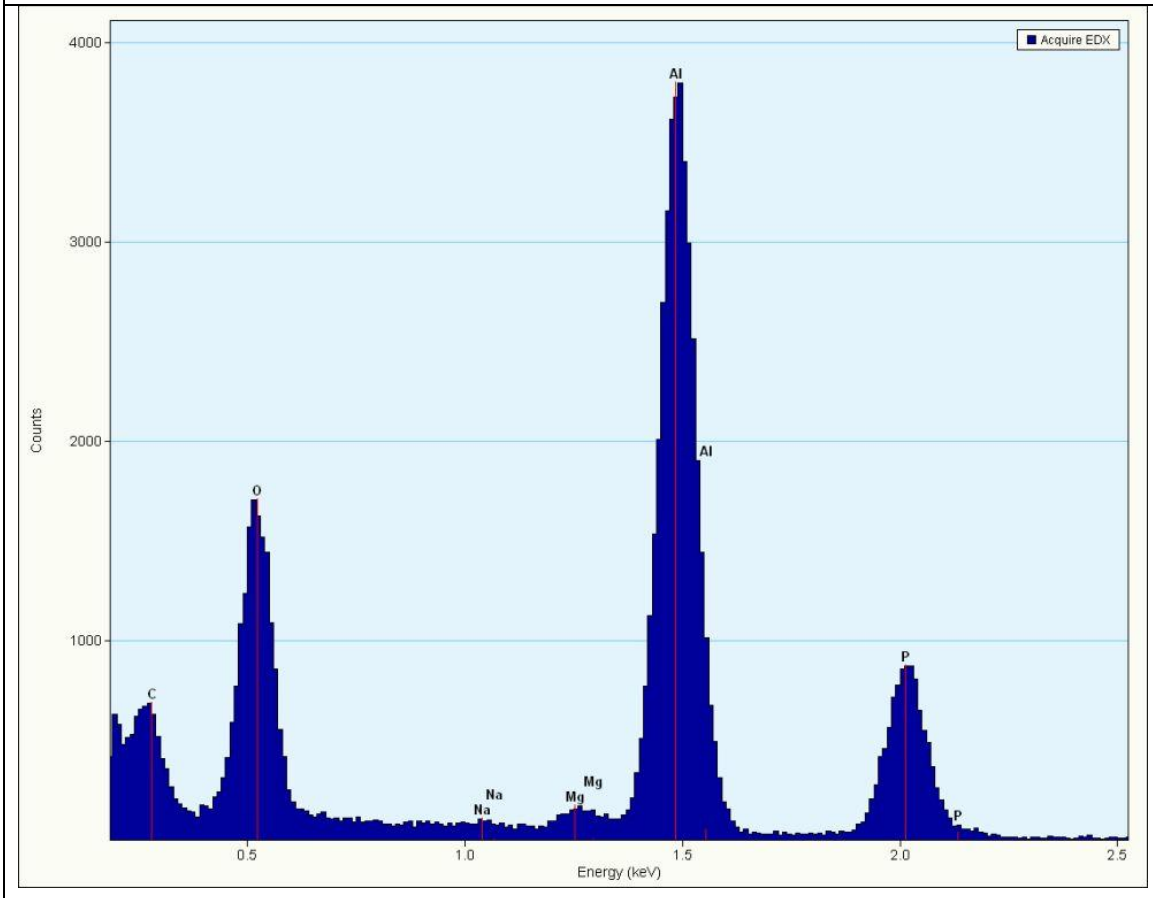
38. ábra. A 5 min HP előkezelt, nem öblített AlMg2 minta TEM képe, elektrondiffrakciós képe és EDX spektruma

A minta egy másik részletéről a **39.a)** ábrán jelölt 2-es világos foltról elektrondiffrakciós képet készítettünk, ami a **39.b)** ábrán látható. A rácstávolságokból szintén az Al rácsa volt azonosítható másik orientációkból. A jelölt pont EDX spektruma (**39.c**) ábra.) a **38.c**) ábrához hasonló eloszlást mutat.





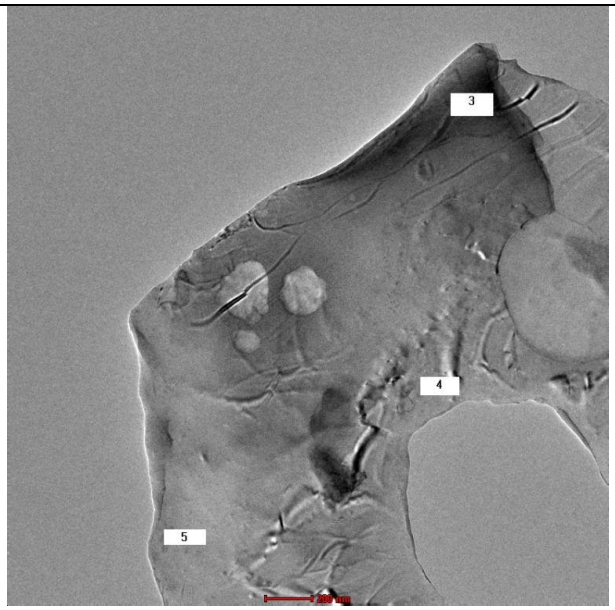
a) b)



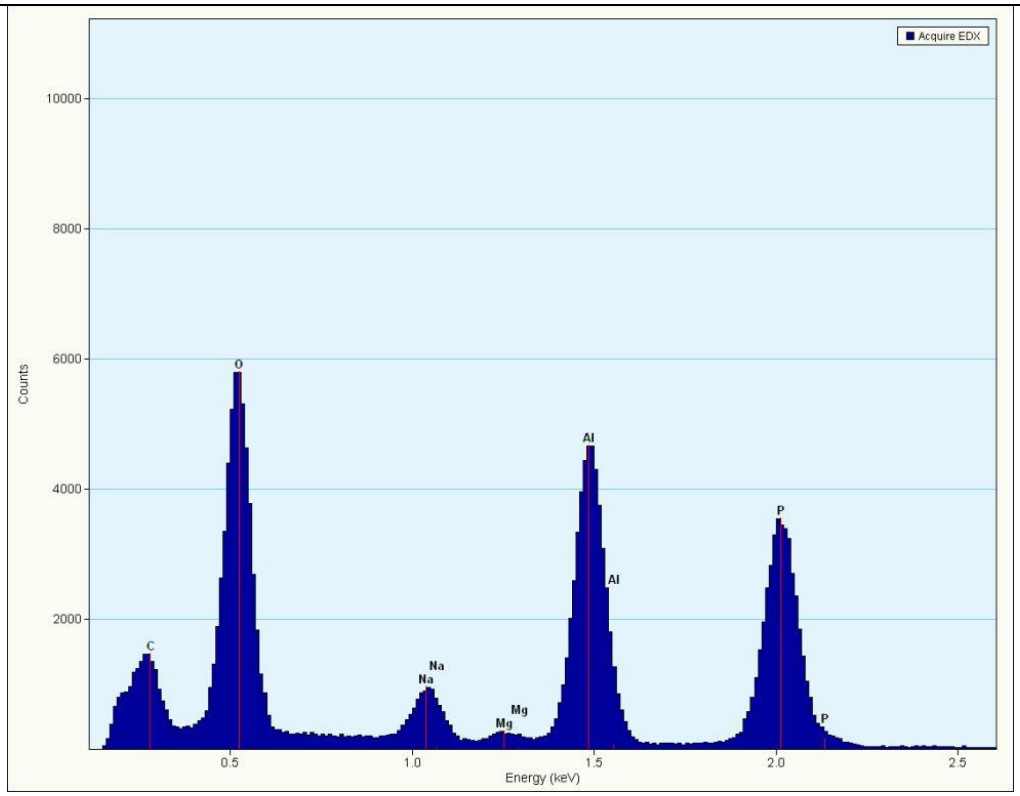
c)

39. ábra A 5 min HP előkezelt, nem öblített AlMg2 minta TEM képe, elektrondiffrakciós képe és EDX spektruma

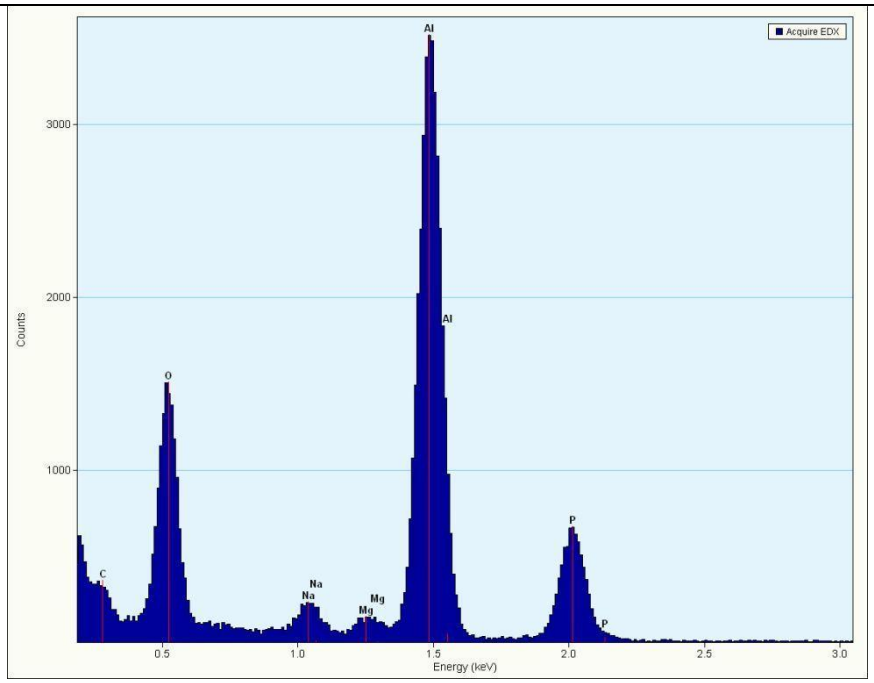
A **40.a) ábrán** a minta egy másik részének TEM képe látható, valamint a jelölt pontoknál készült EADX spektrumok a **40. b)c) és d) ábrákon.** A spektrumokból megfigyelhető, hogy a P mindig detektálható, helyenként különböző intenzitás csúcsokkal. A **40.d)** ábrán az EADX spektrum az elektrondiffrakciós képpel együtt látható, ahol ismét csak az Al rácsát sikerült azonosítani.



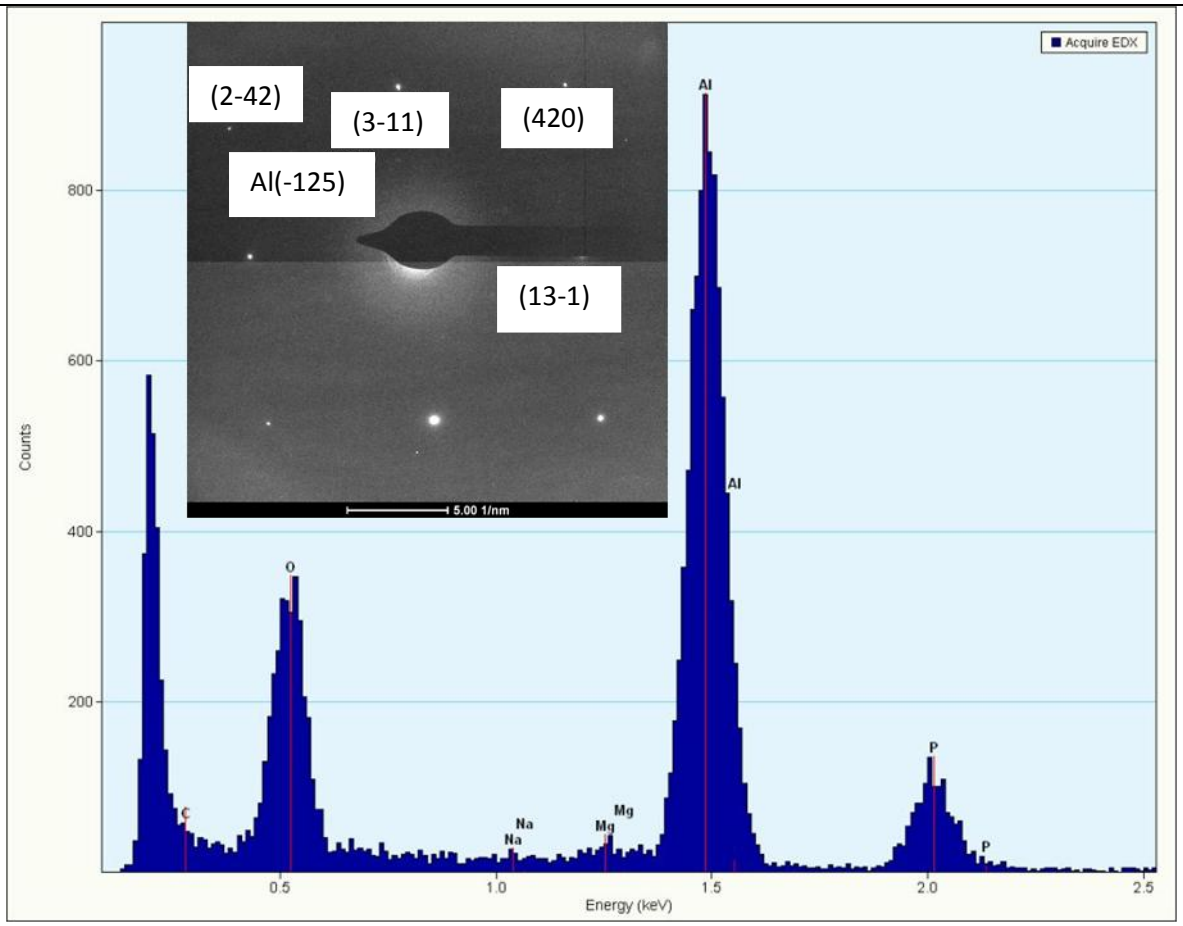
a)



b) (3.jelölt)



c) (4. jelölt)

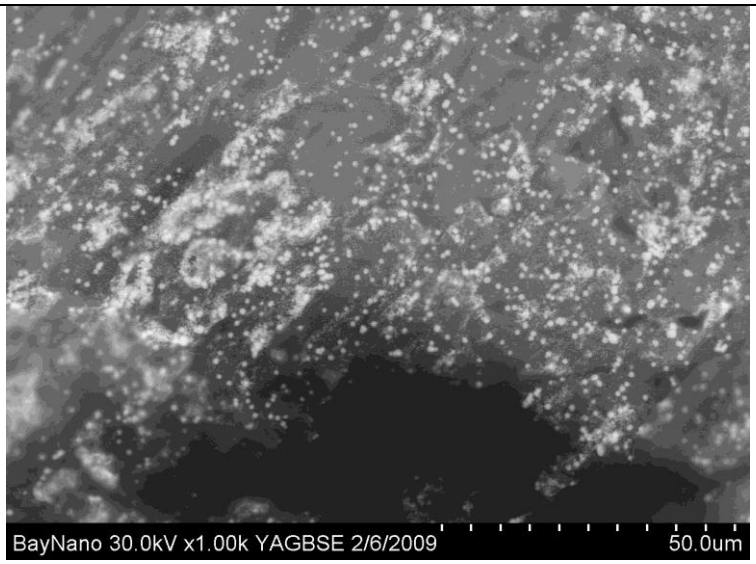


d) (5. jelölt)

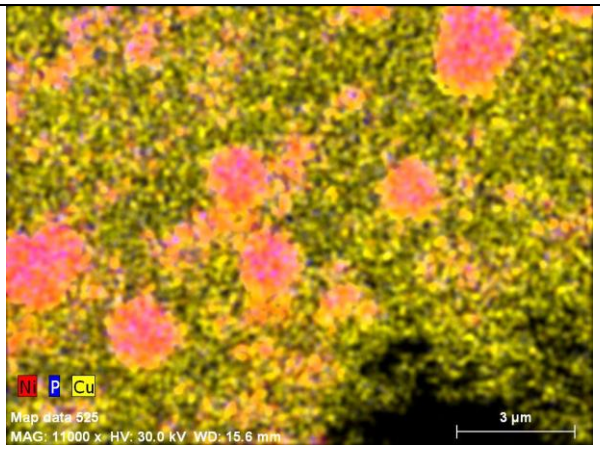
40. ábra. A 5 min HP előkezelt, nem öblített AlMg2 minta TEM képe, EDX spektruma és elektrondiffrakciós képe

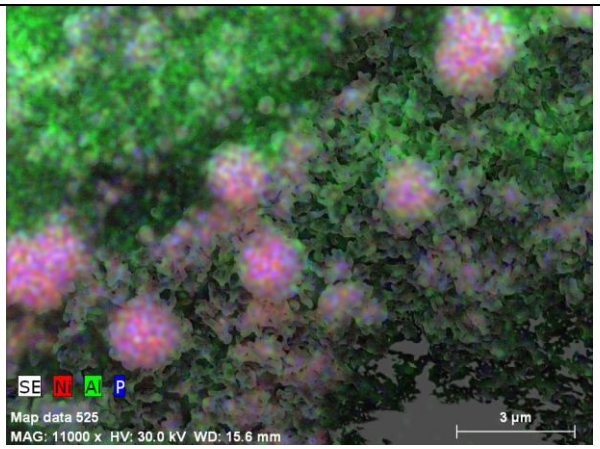
A **41.a)** ábrán egy 2 percig hipofoszfitos és tejsavas előkezelt, majd 2 percig kémiai nikkelfürdőben kezelt AlMg2 minta SEM képe látható. A **41.b)c)** és **d)** ábrákon a minta egy részletének elemtérképe látható. A 41.b) ábrán a nem kívánt Cu (sárga) jelenléte a TEM minta előkészítéshez történő ionporlasztás eredménye.

A 41.c) ábrán megfigyelhető, hogy a P (kék) és Ni (piros) együtt jelentkezik. A **41.d)** ábrán látható elemtérképen csak a P (kék) szerepel, megfigyelhető, hogy a teljes felületet borítja.

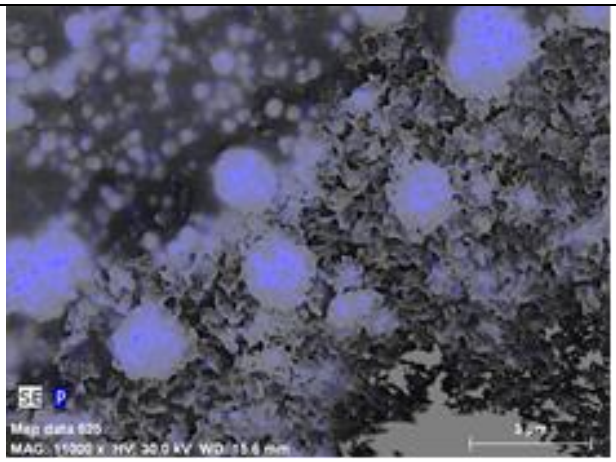


a)





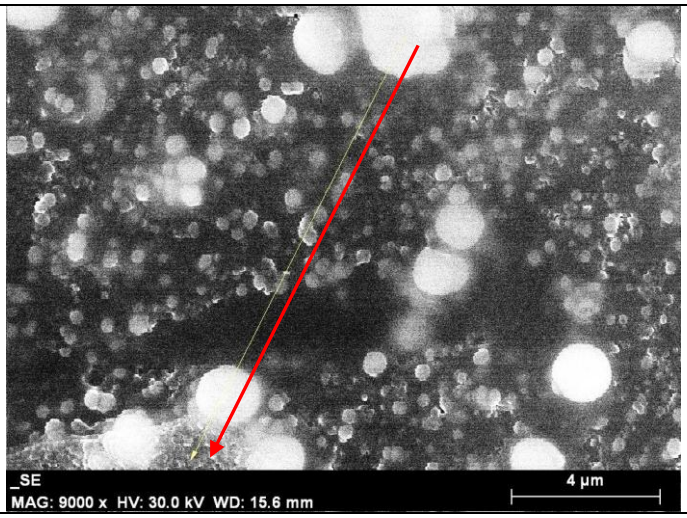
b) (Ni, P) c) (Ni, Al, P)

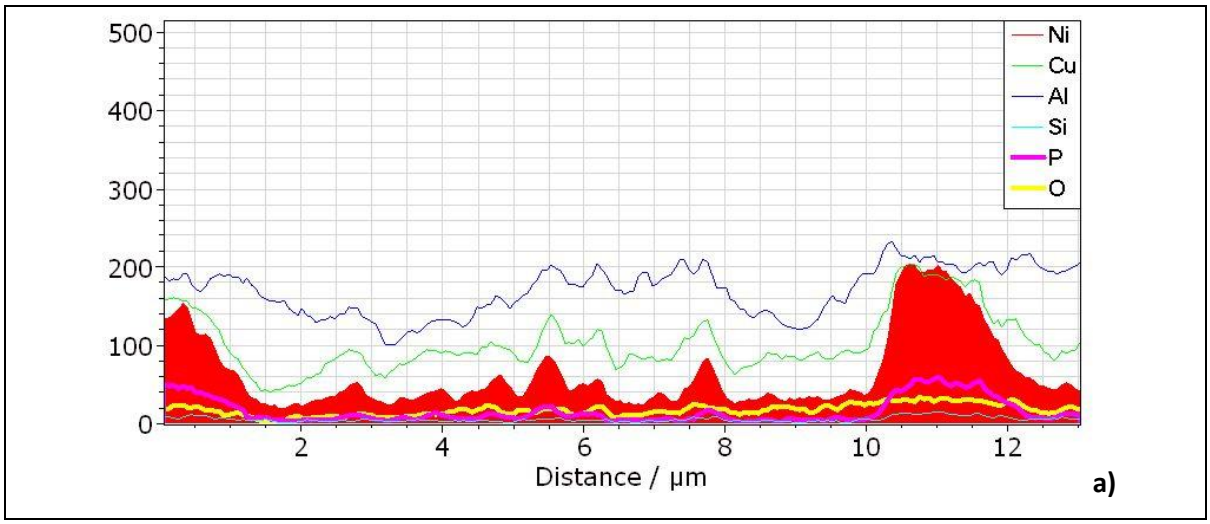


d) (P)

41. ábra A 2 perc ideig kezelt Ni-P réteg SEM képe és elemtérképe

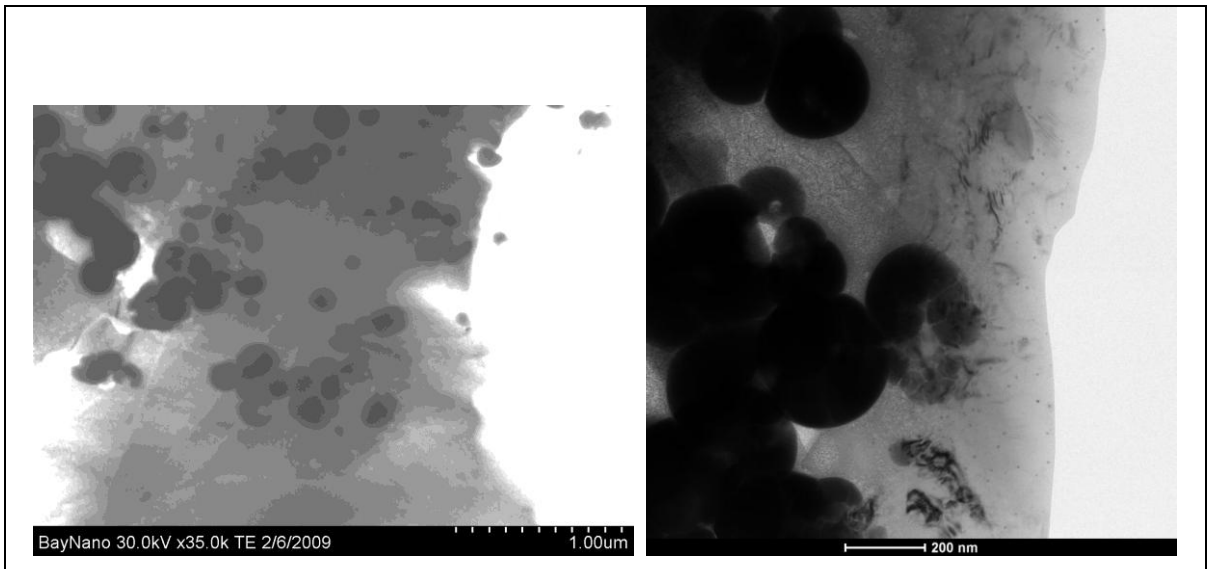
A **42. ábrákon** az előző ábrákon is szereplő minta SEM képe és vonal menti elemeloszlása látható. Kijelöltünk két nagyobb Ni-P szigetet, majd vonal menti elemanalízist készítettünk. A két végpont között lecsökkent a Ni és P mennyisége.

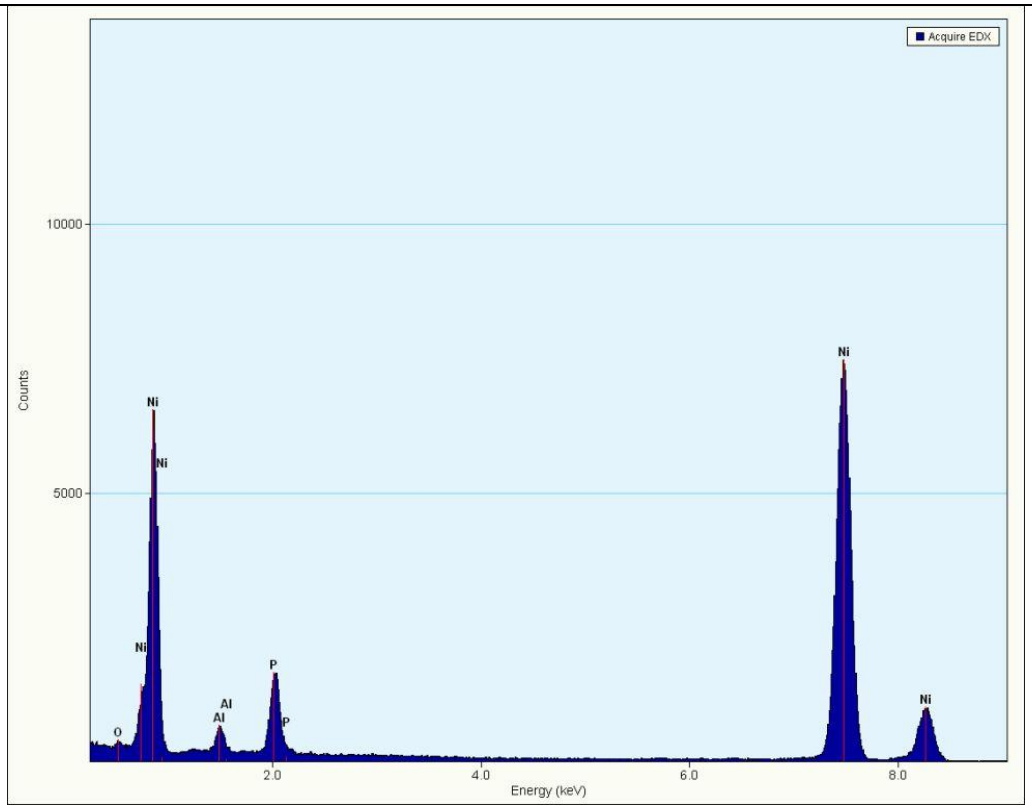




42. a) ábra A 2 perc ideig kezelt Ni-P réteg SEM képe és vonal menti elemanalízise

A **42. ábrákon** a 2 percig kezelt Ni-P réteg TEM képe és EDX spektruma látható. Ugyanaz a kezelt minta szerepel, mint a 41. ábrákon. A 2 perc kezelési idő túl hosszúnak bizonyult a TEM vizsgálatokhoz. A minta közepén található 10-100 µm Ø-vel rendelkező lyuk peremein szerettünk volna megfigyelni olyan felületrészeket, ahol a képződött Ni-P réteg mellett külön megtalálható az előkezelés során megkötődött foszfor is.





d)

42. b)c)d) ábra A 2 perc ideig kezelt Ni-P réteg TEM képe és EDX spektruma

6.6. XPS vizsgálatok

6. 6. 1. Röntgen-fotoelektron spektroszkópiai (XPS vagy ESCA) módszer ismertetése

Az elektron spektroszkópiai módszerek információt szolgáltatnak az anyag fizikai és elektronszerkezetéről, és széles körben alkalmazhatóak szilárd testek felületi kémiai elemzésére. Fotoelektron-spektroszkópiának általában a monokromatikus fotonokkal gerjeszetett fotoelektronok energiaeloszlási spektrumának mérésén alapuló vizsgálati eljárásokat nevezzük. Az XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) és az ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Applications) elnevezések egyaránt használatosak a szakirodalmakban. Az ESCA elnevezés az XPS-t és az AES-t is magába foglalja.

Az XPS módszer lényege, hogy röntgensugárzással ionizáljuk és gerjesztjük a mintát alkotó atomokat. A röntgenfotonok fotoelektronokat kelthetnek, melyek a szilárd mintában történő transzportot követően kilépnek a mintából. Az ismert energiájú röntgensugárzással kiváltott fotoelektron csúcsok energiáinak és intenzitásainak mérésével azonosítjuk a mintában előforduló elemeket és azok kémiai állapotait, valamint következtethetünk azok koncentrációira. Felületanalitikai célra az AES-nek két változatát

alkalmazzák. Egyik a röntgensugárzásos, amely esetben a fotoionizációt követi az Auger elektronok emissziója (XAES). A másik válozat az elektrongerjesztéses, amikor az elektronok hozzák létre a kezdeti lyukállapotot, amelyek betöltődése során döntően Auger-elektronok lépnek ki az anyagból. A méréseket ultra nagy vákuumban végzik. A konvencionális XPS-ben általában az Al, és a Mg karakterisztikus röntgen vonalait használják gerjesztésként. Az ún. kemény röntgen sugárzással keltett XPS (Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy: HAXPES) esetében más, pl. Cr, Ag, Mo, Cu karakterisztikus vonalait is alkalmazák. Ezen anódok a nagyobb rendszám miatt jól alkalmazhatók az XAES analitikai érzékenységének javítására, a nagyobb rendszám miatt nagyobb fékezési sugárzással rendelkeznek (az Auger-elektronok nem emlékeznek a gerjesztő röntgen fény energiájára). A kilépő elektronok tipikus kinetikus energiája 50 eV-tól a néhány keV-ig terjed. Jó energiafelbontás elérése érdekében monokromatizált röntgennyalábot alkalmaznak. Az XPS széles körben elterjedt, mind ipari, mind alapkutatási célokra használatos analitikai technika. Tipikusan XPS-sel vizsgált problémák pl. a felületi tisztaság ellenőrzése, felületi szennyezők meghatározása, vékonyrétegek növekedése, ultra vékony felületi réteg összetételének és vastagságának meghatározása, a felületi összetétel módosulásának monitorozása ötvözetekben, valamint diffúziós, felületi szegregációs, oxidációs, korróziós és katalitikus folyamatok megfigyelése. A fotoelektron vonalak energiáinak eltolódásából következtethetünk az adott elem kémiai állapotára. Más technikákkal összehasonlítva, az XPS kiemelkedik a kvantitatív elemösszetétel és a kémiai állapot meghatározásának pontosságában és gyorsaságában.

A töltött részekkel való gerjesztéseken alapuló módszerekkel szembeni nagy előnye, hogy kevésbé roncsolja a mintát [53, 54, 55, 56] és általában a felületi feltöltődés is kisebb az XPS-nél összevetve az elektron vagy az ion gerjesztéses módszerekkel.

Fotoionizáció: a röntgen fény-villamos jelenség

A folyamat során az atommal kölcsönható röntgen foton elveszti a teljes energiáját, miközben megsemmisül. Ezen energia egy része az elektron kötött állapotából folytonos energiaeloszlású, szabad állapotba való gerjesztésre fordítódik, a maradék pedig a keltett fotoelektron kinetikus energiája (E_{kin}). A folyamat energiamérlege:

$h\nu = E_{köt} + E_{kin}$, ahol a $h\nu$ a gerjesztő foton energiája, $E_{köt}$ a mérendő anyagot felépítő atomok különböző héjain lévő elektronok kötési energiája.

Auger-folyamat

Az atom (röntgenfotonnal vagy töltött részecskével történő) besugárzásának hatására elektron gerjesztődhet magasabb energiájú pályára, illetve emittálódhat az anyagból: a belső atomi héjon vakancia, „lyuk" keletkezik. A lyukat egy magasabb energianívóról származó elektron tölti be, a magasabb energianívó és a „lyukat" tartalmazó nívó energiakülönbsége kisugárzódik karalterisztikus röntgen foton formájában, vagy ezt az energiakülönbséget egy másik elektron, az Auger-elektron kapja (Z=25-ig ez az utóbbi folyamat a nagyobb valószínűségű), amelyik a magasabb nívóról repül ki, s a szóbanforgó energia különbség a mintából kilépő Auger-elektron emissziójára fordítódik, illetve kinetikus energiáját adja. KL_iL_j Auger-átmenet esetén:

E_{kin},A= E(K)-E(L_i)-E(L_j), ahol E(K), E(L_i), E(L_j) a K, L_i, L_j nívókon lévő elektronok kötési energiái és E_{kin},A az L_j héjról kilépő Auger-elektron kinetikus energiája.

Az elektonspektrumok mérése során az emittált elektronok számát mérjük azok mozgási energiájának függvényében [57].

Kémiai eltolódás

A molekulákban lévő kémiai kötések miatt az egyes atomok belső héj elektronjainak pályái, s azok kötési energiái is megváltoznak (0,1-10 eV) (nemcsak a vagyérték elektronok pályái). Az emittált elektronok számát a kinetikus energiájuk függvényében ábrázolva kapjuk az elektronspektrumot. A spektrumot megadhatjuk kötési energia, valamint kinetikus energia skálán. A kettő egyenértékű, hiszen egyik ismeretében a másik már kiszámítható a gerjesztő röntgen energia ismeretében. A fotoelektron és az Auger-elektron spektrumokban megjelenő csúcsok (elektron vonalak) (szabatosabban fogalmazva színképi sávok) a belső elektronhéjakat (alhéjakat) jelzik. A csúcs energiájából az elektron emissziójakor lejátszódó folyamatokra és arra az atomra következtethetünk, amely a detektált elektront kibocsátotta. Az elemek azonosítását az is megkönnyíti, hogy egyetlen atom esetében is, a különböző héjakon az elektronok kötési energiája más és más, ami a spektrumában az ezen energiákhoz tartozó csúcsokban mutatkozik meg. Azaz a szóbanforgó módszerek nagyon jó szelektivitással rendelkeznek, ami lehetővé teszi a vegytani elemzésra történő alkalmazásukat.

Kiszélesedett csúcsalakot kapunk éles, tűszerű csúcs helyett, amelyet a gerjesztett nívó, illeteve a gerjesztő röntgensugár természetes energiakiszélesedése, valamint az elektronspektrométer véges energiafeloldása miatti energiakiszélesedés okoz (ezért sokkal szabatosabb a színképi sáv elnevezés használata a színkép vonal helyett). Emiatt előfordul,

hogy bizonyos esetekben két egymáshoz túl közeli csúcsot nem tudunk egyértelműen megkülönböztetni, még akkor sem, ha a spektrométer felbontóképessége ezt lehetővé teszi [55].

Mélységi analízis XPS-sel:

„Többféle módon lehet XPS-sel mélységi analízist végezni. Egyik lehetőség például, ha a mintafelület és a gerjesztő röntgen sugárzás szögét változtatjuk, ezáltal változik az elektronok kilépési mélysége. Egy másik lehetőség az ionmarásos eljárás, mely során a felületbe becsapódó ionnyaláb ionjai a szilárd test felületén lévő atomokkal ütköznek, melyek eredményeképpen a felületi ionok, atomok elhagyják a felületet"[57].

6. 6. 2. Az alumínium szubsztráton alkalmazott XPS és XAES vizsgálatok

Az XPS vizsgálat során a minta atomjai röntgen sugárzás hatására ionizálódnak és gerjesztődnek. A röntgen gerjesztés hatására a szilárd minták felületi atomjaiból kilépő elektronok energiáját és intenzitását mérjük. Ilyen módon az elemek kémiai állapotáról, és relatív koncentrációjukról információ nyerhető. Az eljárás nagy felületi érzékenységgel rendelkezik, alkalmas vékonyrétegek vizsgálatára, nemcsak az elemi összetételük, a kémiai állapotuk és a koncentrációjuk, hanem a vastagságuk meghatározására is. Alumínium K_α gerjesztéssel XPS méréseket végeztünk, nagy energia felbontással, az ATOMKI saját fejlesztésű XPS berendezésen (ESA-31) [58-60] a hipofoszfitos előkezelést kapott alumínium ötvözet felületén. A P 2p, P 2s, C 1s és O 1s elektronpályákról mért részletes XPS elektron színképeit elemeztük a mélység függvényében. A Vacuum Generators (UK) által gyártott AG21-es típusú hideg kisüléses ionágyúval végeztük az ionporlasztásokat. Az ionporlasztási lépések során a felületi rétegeket különböző mélységekben tudtuk elemezni nanométer skálán. Az egyes ionporlasztások során az Ar^+ ionok energiája 2 keV, az Ar^+ ion áramsűrűség kb. 20 $\mu A/cm^2$, az ionnyaláb beesési szöge a minta felületi merőlegeséhez képest 40 fok volt. Az EWA számítógépes programmal [59] végeztük az említett atomi belső héjak elektron csúcsainak (elektron színkép vonalainak, még szabatosabban színképi sávjainak) a kiértékelését. A vonalak helyzetéből a belső héjak kötési energiáját határoztuk meg, ebből a kémiai állapotra következtettünk. Az elektron vonalak terület arányaiból pedig a relatív atomi koncentrációkat határoztam meg. A kötési energia skála hitelesítésére az alumínium fém kötési energiáját 72,9 +-0.1 eV-nak fogadtuk el, amelyet az ESA-31-

gyel korábbi mérésekben is tapasztaltak, és a nemzetközi szakirodalomban is elfogadott érték. A kémiai állapotok azonosításához a NIST adatbázisát használtuk [61].

6.6.2.1. Az AlMg2 minták előkészítési körülményei az XPS vizsgálatokhoz

Az AlMg2 mintákat az XPS vizsgálatokhoz megfelelő méretűre vágtam (10x10 mm). A mintákat acetonnal feltöltött PE edényekbe helyezve lezártam és ultrahangos zsírtalanító fürdőbe helyeztük, majd öblítés után a 2. fejezetben leírt recept szerinti saját készítésű zsírtalanító oldatot alkalmaztam. A zsírtalanítás és öblítés után a mintákat tejsavas és hipofoszfitos kezelésnek vetettem alá. A kezelés körülményi és a minták vizsgálatának időpontja a 13. táblázatban szerepel. Csak azokat a mintákat tüntettem fel a táblázatban, amelyek spektruma a dolgozatban szerepel. Az XPS vizsgálatok elsődleges célja a foszfor kémiai állapotának a felderítése volt, másodsorban a foszfor felületi koncentrációjának a meghatározása.

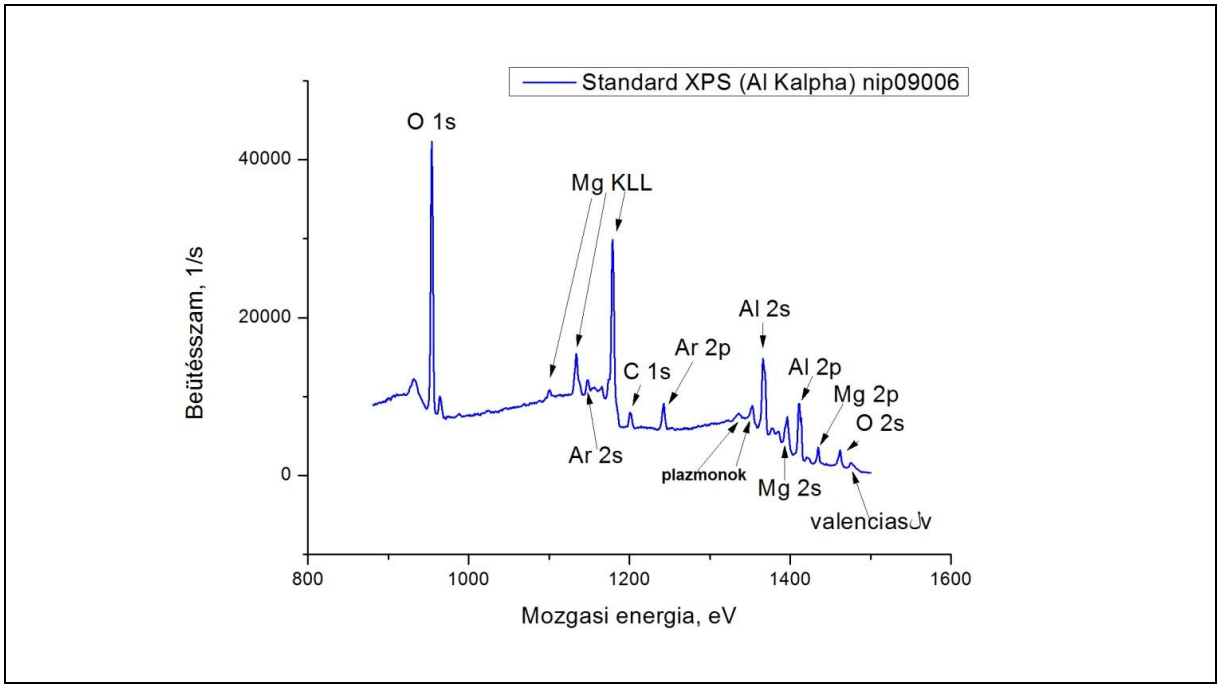
13. táblázat. Minta előkészítés körülményei az AlMg2 szubsztráton alkalmazott XPS vizsgálatokhoz

Minta jelölése	Minta készítés dátuma	Vizsgálat ideje	Spektrum-jelölések	Hipofoszfitos kezelés ideje	Kémiai nikkelezés alk. ideje
XPS_11	2008.11.04	2008.dec.21.	Ni-P No.11	2 min	X; 30min
XPS_r_090320	2009.03.20	2009.márc.31	Ni-P09019	–	–
XPS_HP5_O_090320	2009.03.20	2009.márc.31	Ni-P09016; Ni-P09020	5 min	–
XPS_HP5_NO_090320	2009.03.20	2009.márc.31	Ni-P09015; Ni-P09021	5 min	–
Jelölés rendszer: r: referencia (kezeletlen minta), O:öblített, NO: nem öblített					
X: volt alkalmazva, -: nem volt alkalmazva					

6.6.2.2 Az AlMg2 szubsztrát, az előkezelt, és a Ni-P bevonatos minták XPS-HAXPES-XAES vizsgálati eredményei

Az 43. ábrán az AlMg2 kezeletlen minta egy áttekintő spektrumát láthatjuk, amit abból a célból készítettünk, hogy a mintára jellemző csúcsintenzitások meghatározásával a későbbi mérések során már javított feloldású spektrumokon határozhassuk meg a kötési energiákat. Az oxigén (O 1s és O 2s), és a szén (C 1s) csúcsok mérése az energiaskála vonatkoztatási pontjának a meghatározása céljából történt, de a későbbiek során végül más vonalakat

választottam erre a célra. Megfigyeltük, hogy a későbbi ionporlasztáskor a mintán kialakult felületi réteg mennyire porlódik. Végül az Al fém és Al oxid komponenseket vettem vonatkoztatási alapul a kötési energiák meghatározásánál, mivel az Al kémiai állapotát biztosan tudtam. A kísérleteim során megállapítottam, hogy az XPS módszer alkalmas a hipofoszfitos-tejsavas előkezelés eredményeképpen megkötődött foszfor kimutatására és a kémiai állapotának a meghatározására, a mintáim néhány nanométer vastagságú felületi rétegeiben.



43. ábra. Az AlMg2 kezeletlen minta XPS spektruma

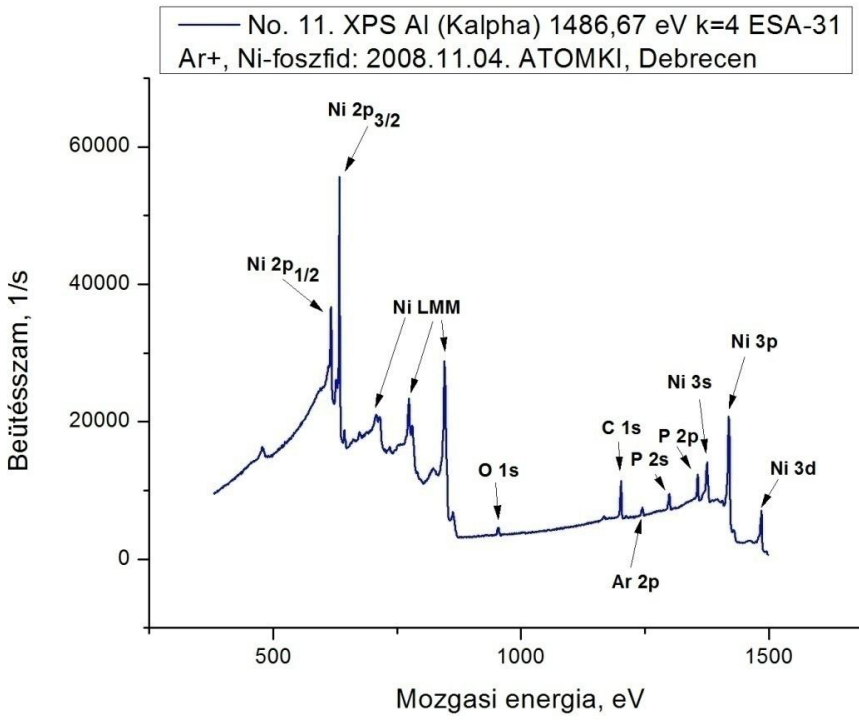
A Ni-P No.11 jelölésű mintánál (44. ábra) 30 min kezelési idejű kémiai nikkelezést alkalmaztam. A spektrumon látható csúcsmagasságok a felületi réteg atomi koncentráció arányait tükrözik. A **14. táblázatban** a No.11 jelölésű minta szerepel. A táblázatban szerepelnek a kémiai állapotok, valamint az Ar+ ionporlasztás előtt és után mért XPS csúcsok mozgási és kötési energia értékei.

14. táblázat. A No.11 jelölésű mintán mért XPS vonalak mozgási és kötési energia értékei

Ni-P08008-Ar+ ionmarás előtt			Ni-P 08016-Ar+ ionmarrás után		
	Emozg.	Ekotesi= 1486,67-Emozg		Emozg.	Ekotesi= 1486,67-Emozg
Ni 2p 3/2 "shake up"	630,62	856,05	Ni 2p 3/2	633,41	853,253
Ni 2p 3/2	633,75	852,92	P 2s-t.foszfor	1298,75	187,92
O 1s	954,31	532,35	P 2p-t.foszfor	1356,51	130,16
C 1s, (C=C)	1198,79	287,88	Ni "shake up"	1371,33	115,33
C 1s (C-H, C-C)	1201,34	285,33	Ni 3s	1375,67	111
P 2s foszfát	1296,4	190,26	O 1s	953,17	533,49
P 2s-t.foszfor	1299,1	187,55	O 1s	955,32	531,34
P 2p-foszfát	1353,78	132,89	C 1s	1201,63	285,04
P 2p-t.foszfor	1356,65	130,01			
Ni 3s "shake up"	1371,42	115,2			
Ni 3s	1375,63	111,04			

Megjegyzés: a fenti táblázatban a kémiai redukcióval leválasztott bevonatban a nikkel mátrixban a Ni melletti tömbi foszfor jelölésére a „t.foszfor” rövidítést használtuk.

A felületi foszfát réteg P 2s és 2 p csúcsainak kötési energiái hasonlóak a szakirodalomban leírtakkal. A Ni 2p és a Ni 3s „shake up” mellékcsúcsok energiái a főcsúcsokhoz képest, rendre 4.1 eV és 4.2 eV, szintén jól egyeznek a szakirodalomban található értékekkel [61, 62]. Az O 1s kisebb kötési energiájú összetevője oxidra utal, a magasabb kötési energiájú összetevője szerves oxigén vagy hidroxid jelenlétét mutatja.



44. ábra Az AlMg2 minta Ni-P bevonatának XPS spektruma 30 min leválasztási időnél

A P/Ni arány a következő egyenletből kifejezhető [63]:

$IP/INi = nP/nNi * \sigma P2p/ \sigma Ni3s * ((EP2p\ (E_{kin})) / (ENi3s(E_{kin})))^{1.75}$

ahol I=csúcsterület, σ = fotoionizációs hatáskeresztmetszet, E=mozgási energia

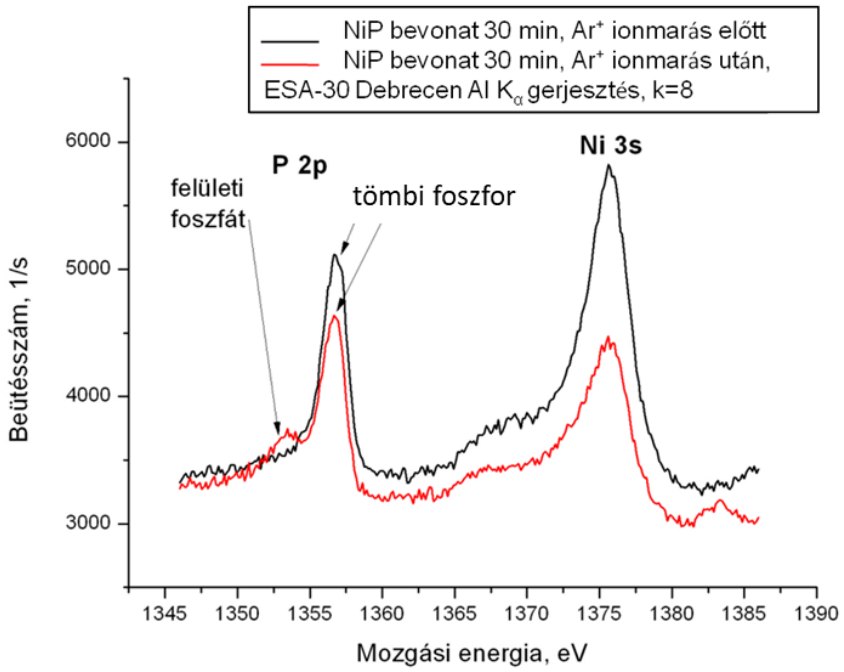
$nP/nNi = 3713,8/14106,2 * 1/ 1,617/1,21 * (1356,51/1371)^{1.75}$

np/nNi= 0,11 P : Ni = 11 : 100

P= 9,9 at%, Ni = 90 at%

A **45. ábrán** a Ni-P minta XPS spektrumáról a P 2p és Ni 3s csúcs látható, mely csúcsok mérésével meghatároztam a sztöchiometriát és az atomi koncentráció arányokat. A piros vonallal rajzolt spektrumban a felületi foszfát és a tömbi foszfor komponensei láthatóak. A foszfát csak a felületen kb. 1-3 nm vastagságban van jelen, ez abból következik, hogy fekete vonallal rajzolt, Ar+ ionporlasztás (2 keV, 30 μA, 1 perc) után mért spektrumban már nem látszik.

A továbbiakban tervezzük, hogy a minta döntésével különböző szögeknél kimérjük a P 2p csúcsokat, melyből megfigyelhető lesz, hogy a foszfát intenzitása megváltozik-e a tömbi foszforéhoz képest. Valószínűleg a foszfát, mint korróziós termék jelenik meg a Ni-P bevonat felületén.



45. ábra A Ni-P minta foszfor 2p kémiai komponensei

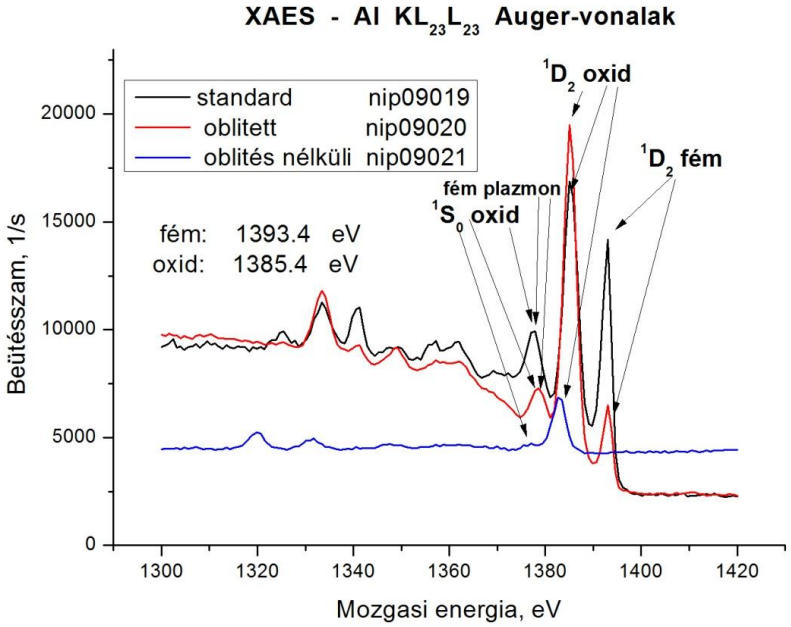
A **46. ábrán** az XAES (X-ray excited Auger-electron Spectroscopy: röntgen gerjesztéses Auger-elektron spektroszkópia) spektrumokban a kezeletlen (standard) minta és hipofoszfitos kezelés után öblített és a hipofoszfitos kezelés után öblítést nem kapott AlMg2 minták XAES spektrumai láthatók. Az XPS spektrumokban a foszfor detektálása a P 2s és a P 2p csúcsok mérése hosszabb időt igényel a gyenge csúcs/háttét miatt (1/3) ezért alkalmaztuk az XAES módszert Mo L_α gerjesztéssel, a P $KL_{2,3}L_{2,3}$ XAES spektrumban a csúcs/háttér arány 4/1, ami jelentősen növeli az analitikai érzékenységet, a minimálisan detektálható mennyiséget. A spektrumokban az Al $KL_{2,3}L_{2,3}$ Auger-vonalai láthatók, ami számunka azért fontos, mert az Al kémiai állapotai jól azonosíthatók.

A három spektrum összevetésével megfigyelhető, hogy a csúcsok elhelyezkedése azonos kémiai állapotra utal. Az XAES mérésekhez 225 W teljesítményű (15 kV, 15 mA) Mo anódot alkalmaztunk, az energia analizátor k=8 fékezési tényezővel működött, ami jó energia feloldást biztosít. A Mo L_α suárzás kvantumenergiája 2293,16 eV ideális az Al 1s és a P 1s belső héjak ionizációjához.

A feketével jelölt a kezeletlen (standard) minta spektruma, a pirossal jelölt az öblített mintáé és a kék az öblítést nem kapott minta spektruma (46.ábra.).

Az öblített minta XAES Al $KL_{2,3}L_{2,3}$ színképében az $^1D_2$ Auger-csúcs az alumínium-oxidra és az Al fémre jellemző szerkezetet mutat rendre 1385,4 eV és 1393,4

eV mozgási energiáknál (mindkét csúcs mozgási energia értékei jól egyeznek a standard mintán mérhető értékekkel (fekete vonal)). Az öblítés nélküli mintánál nem látszik a fém csúcs (kék vonal), azaz teljesen oxidálódott a felület. A másik lehetőség az, hogy a bevonat olyan vastag volt, hogy az Al fém csúcs már nem látszik ki az oxid réteg alól.



46. ábra Az AlMg2 minta kezeletlen és hipofoszfitos kezelt minták XAES spektruma

A **15. táblázatban** az AlMg2 kiindulási (kezeletlen) felületállapotú, HP-(elő)kezelt, majd ezt követően öblített és öblítést nem kapott minták Ar+ ionporlasztás előtti és utáni kötési energia és mozgási energia értékei szerepelnek. A 4. oszlopban a Al fém vonalra korrigált kötési energiaértékek találhatók.

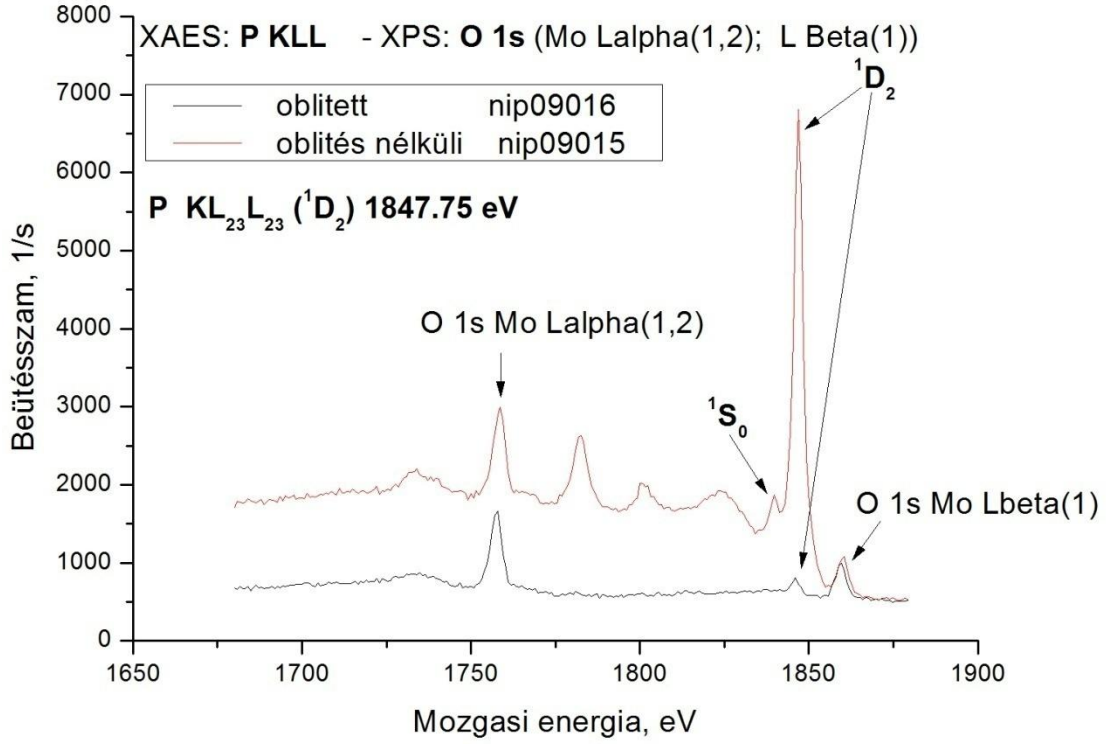
15. táblázat. XPS-HAXPES-XAES módszerekkel kapott belső héj elektron kötési és mozgási energiák eV-ban.

Ni-P09004 (Ar+ előtt)				Ni-P09005 (Ar+ után)			
	$E_{mozg.}$	E_{kotesi}= 1486,67- E_{mozg}	E_{kotesi}(Alfem) -72.9= korr1 (0,87)		$E_{mozg.}$	E_{kotesi}= 1486,67- E_{mozg}	E_{kotesi}(Alfem) -72.9= korr1 (0,51)
O 1S	953,53	533,14	532,27	O 1s	953,53	533,14	532,63
C 1s	1200,57	290,64	289,77	Al oxid	1410,37	76,29	75,78
Al oxid	1409,73	76,93	76,06	Al fem	1413,25	73,41	72,9
Al fem	1412,89	73,77	72,90	Mg 2p	1434,25	52,42	51,91
Mg 2p	1433,93	52,74	51,87				

Ni-P 09016			Ni-P 09017		
	$E_{mozg.}$	E_{kotesi}= 2293,16- E_{mozg}		$E_{mozg.}$	E_{kotesi}= 1486,67- E_{mozg}
O 1s	1757,42	535,74	O 1s	951,91	534,76
O 1s	1859,39	535,42			
Ni-P 09015			Ni-P 09015		
	$E_{mozg.}$	E_{kotesi}= 2293,16- E_{mozg}		P KL23L23 (1D)	E_{kotesi}= 2394.81- E_{mozg}
O 1s	1758,41	534,75	1 SO	1839,65	
O 1s	1859,91	534,9	1 D2	1847,00	
			O 1s	1860,18	534,63
(Ni-P09005-Ni-P09016 Ar+ utáni)					

Az **47. ábrán** a hipofoszfitos kezelést kapott öblített (fekete) és öblítést nem kapott (piros) AlMg2 minták P KL2,3L2,3 XAES spektrumai láthatóak. A spektrum O 1s csúcsra volt kalibrálva Mo L_α gerjesztésnél. Az ATOMKI-ban különösen nagy érzékenységgel tudnak foszfort mérni Auger-elektronok gerjesztésével, a kimutathatósági határ közel tízszer jobb, mint az Al K_α XPS-nél, nevezetesen a P 2s-ről van szó, valamint a P $KL_{2,3}L_{2,3}$ ($^1D_2$) vonalról, a csúcs/háttér jelentősen javult a P $KL_{2,3}L_{2,3}$ ($^1D_2$) (4/1) esetében a P 2s-hez (1/3) képest.

A kémiai állapot meghatározása hasonló az XPS-hez, de sok esetben nagyobb a kémiai eltolódás a KLL Auger-vonalak esetében, mint a fotoelektron vonalak esetében, ami könnyíti a kémiai állapotok azonosítását. A P $KL_{2,3}L_{2,3}$ ($^1D_2$) Auger-színképi sáv 1847,75 eV mozgási energiájú, ami jelentősen eltér a szakirodalomban [64] talált elemi foszforra jellemző értéktől 1856,3 eV.



47. ábra Az AlMg2 minták XAES spektrumai hipofoszfitos kezeléseket követően

Az XPS és a vele rokon nagyműszeres felületanalitikai vizsgálatokkal a fentebbiek alapján megerősítést nyert, hogy az általam kiválasztott AlMg2 típusú alumíniumötvözetnél az újszerű tejsavas-hipofoszfitos előkezelés olyan szorbeált módosult felületállapotot eredményezett, melyre sikeresen lehetett leválasztani a Ni-P bevonatot, ugyanezen fő komponenseket tartalmazó vegyi nikkelező vizesoldatból.

7. Kísérleti eredmények összegzése, tézisek

Szerkezeti anyagként az alumínium, de különösen a magnézium alapú könnyűfém-ötvözetek számos előnyös tulajdonsága teljesebb körűen igazán csak akkor kihasználható, ha gondoskodunk a belőlük készített alkatrészek és egyéb késztermékek megfelelő felületkikészítéséről, a csomagolástechnikai alkalmazásoktól egészen az űrtechnológiai felhasználásokig. Az alumíniumötvözetek felületén atmoszférikus körülmények között spontán kialakuló oxidrétegről többnyire ismert, hogy kémiailag jó ellenálló képességű, noha nagyon vékony (2-4 nm) alumínium-oxid filmnek tekinthető. Ugyanakkor a magnéziumötvözetek felületén kialakuló, hasonlóan vékony oxid-hidroxidos vegyületréteg fizikai- és kémiai stabilitásáról még ez sem mondható el. Emiatt mindkét könnyűfémnél változatos összetételű és az előbb említettnél sokkal vastagabb (akár több száz mikrométeres), s többnyire szigetelő (dielektromos jellegű) szervetlen (pl. anodizálással módosított, ún. elox) vagy szerves kötőanyagos változatos kompozit (pl. festék, lakk, laminált műanyag, stb.) védőbevonatokat szükséges alkalmazni. Amennyiben fémes és a korrózióval szemben is megfelelő ellenálló képességű bevonatra van szükség, akkor az egyik legjobb megoldás a nagyobb foszfor-tartalomnál már amorf szerkezetűnek tekinthető olyan nikkel-foszfor /Ni-P/, illetve más néven ún. vegyi-nikkel vagy kémiai-nikkel bevonat lehet, melyet egyfajta sajátos felületkatalitikus oldatfázisú kémiai redukciós leválasztással, „egyszerűen” csak az adott célra megfelelően összeállított vegyi-nikkelező „fürdőbe” történő bemártással elő lehet állítani. Részben ez a látszólag „egyszerű” kivitelezhetőség keltette fel már több évtizede a kutatók, fejlesztők és alkalmazók érdeklődését eme sajátos felülettechnikai fémbevonó eljárás iránt. Ugyanakkor az eddig kidolgozott eljárások több, elsősorban egészség- és környezetvédelmi szempontból veszélyes anyagokkal (kromátok, ciánvegyületek, folysav, stb.) is dolgoznak, különösen a vegyi-nikkelezés előtti felület-előkezelő műveleteknél. Magának a felületelőkezelésnek az eredménye, vagyis a szubsztrátnak (a bevonandó tárgynak) a bevonatképzés előtti felületállapota viszont igen jelentős hatással van a felületkatalitikus nikkel-foszfor leválás kezdeti nukleációs folyamataira.

Kutatásaim során éppen ezért, részletesen tanulmányoztam a vizsgálatokra kiválasztott kétféle szubsztrát, nevezetesen egy alumínium alapú (AlMg2 típusú) és egy magnézium alapú (AZ91D) ötvözet újszerű, ún. tejsavas-hipofoszfitos előkezelését e kétféle szubsztrát anyagnak a környezetre nem veszélyes hipofoszfitos előkezelések eredményességére (felületállapotokra) gyakorolt felületkémiai hatását, továbbá az előkezelések utáni bevonat-

kiépülési (nukleációs) folyamatok időbeli előrehaladását, nagyműszeres (SEM+EDX, GDOES, TEM, röntgendiffrakció, XPS, Auger) felületanalitikai módszerekkel. A kísérleteket részben a Miskolci Egyetem Metallurgiai és Öntészeti Tanszékének felülettechnikai laboratóriumában, ahol már rendelkezésre állt az újonnan beszerzett GDOES (Glow Discharge Optical Emission Spectrometer) Profiler 2 típusú kémiai elemanalitikai mélységprofil-elemző nagyberendezés, részben pedig a Bay Zoltán Kutatóintézet miskolci laboratóriumában végeztem.A különleges röntgen-fényvillamos elektron színképészeti (X-ray Photoelectron Spectroscopic: XPS), kemény röntgen-fényvillamos elektron színképészeti (Hard X-ray Photoelectron Spectroscopic: HAXPES és a röntgen keltésű Auger-elektron színképészeti (X-ray excited Auger-electron spectroscopic: XAES) mérések elvégzésére a debreceni MTA ATOMKI Elektron Spektroszkópiai Laboratóriumában nyílt lehetőségem. Az előző mondatban említett, elektron színképészeti technikákkal végzett, mérések az ATOMKI saját fejlesztésű ESA-31 jelű (XPS-HAXPES-XAES-e^-AES-REELS) elektron színképmérő berendezéssel történtek, amely berendezésben nemcsak a színképmérő rész, hanem a röntgen gerjesztő források is saját fejlesztésűek, az eAES-REELS elektron gerjesztő forrás VG Microtech (UK). (Az utóbbit a jelen munkában még nem használtuk.) A laboratóriumi korróziós teszt vizsgálatokat vizes NaCl oldatokkal végeztem, követve a vizsgált rendszerek szempontjából érdekes környezeti hatásokra (korróziós igénybevételekre) vonatkozóan a nemzetközi szabványokban is rögzített ajánlásokat és eljárásokat.

A könnyűfém-ötvözet minták szennyezőktől való gondos megtisztítására (ún. finom-zsírtalanítás) is már meleg vizes mosóoldatot használtam, majd a melegvizes öblítést követően az alábbi összetételű tejsavas-hipofoszfitos (felületaktiváló / felületkondicionáló) oldatot, majd olyan vegyi-nikkelező fürdőt, amely ún. stabilizáló adalékot nem tartalmazott.

Felületaktiváló oldat:

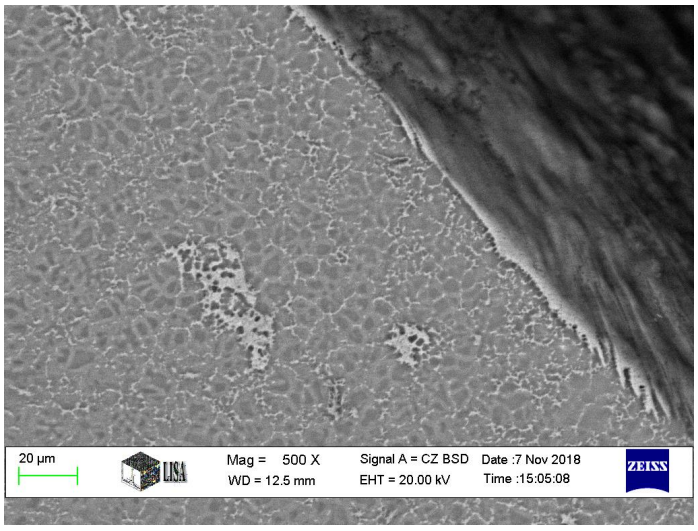
- Nátrium-hipofoszfit, $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ 30 g/l
- Tejsav, 80% 20 cm^3/l
- pH ~ 4,6
- Hőmérséklet 85 °C
- Oldatba merítési idő 2 min

A kémiai-nikkelezéshez előkészített fürdő összetétele:

- Nikkel-szulfát, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 28 g/l
- Nátrium-hipofoszfit, $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ 20 g/l
- Nátrium-acetát-trihidrát, $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ 35 g/l
- Tejsav, 80% 20 cm^3/l
- pH ~4,6
- Hőmérséklet 85 °C

A vizsgált kétféle könnyűfém-ötvözetre (AZ91D magnéziumötvözet és AlMg2 típusú alumíniumötvözet) vonatkozóan elvégzett laboratóriumi felület(elő)kezelési, Ni-P bevonatképzési és felületanalitikai vizsgálataim főbb kutatási eredményei az alábbiakban foglalható össze.

1. AZ91D típusú magnéziumötvözetből nyomásos öntéssel készült mintadarabok nátrium-kloridos (~5% m/m) vizes oldatba merítéses laboratóriumi korróziós vizsgálataival igazoltam, hogy számottevően kisebb korróziós tömegvesztesége volt azoknak a daraboknak, amelyekről előzetesen megfelelő mértékben lemunkálásra került a felületi, helyenként β-fázisban dús öntési ”kéreg”.



Nyomásos öntéssel készült AZ91D mintadarab keresztmetszeti csiszolatáról (bal oldalon) és a csatlakozó eredeti, β-fázisban dús (világos részek) felületéről (jobb oldalon) készült elektronmikroszkópos felvétel

Az ASTM B117 szabványban rögzített körülmények között elvégzett korróziós tesztekkel igazoltam, hogy a zömében primér-α és β-fázisokat tartalmazó AZ91D típusú magnézium-ötvözetből nyomásos öntési technológiával készült, illetve ilyen körülmények között az öntőszerszámban megszilárdult mintadarabok sósvízzel (NaCl ~5%-os vizes oldata szobahőmérsékleten) szembeni korrózióállósága javítható, amennyiben a szerszámból kivett darab felületéről az öntési segédanyagok okozta szennyeződések eltávolításán (ún. zsírtalanításon) túlmenően, a helyenként β-fázisban dúsult felületi öntési kérget is eltávolítjuk. Laboratóriumi vizsgálatokkal igazoltam, hogy ilyen típusú felülettisztítással, azaz ultrahangos zsírtalanítás után *még savas pácolást (*20 ml/l tömény H_2SO_4; 20-30°C; kezelés bemártással: 15 s) *is alkalmazva*, az így utókezelt mintadarabok a laboratóriumi sósvizes korróziós tesztek során még 10 napos tartózkodási idő után is csak minimális (≤ 5 mg/cm^2/nap) mértékű a korróziós elváltozások jeleit mutatták.

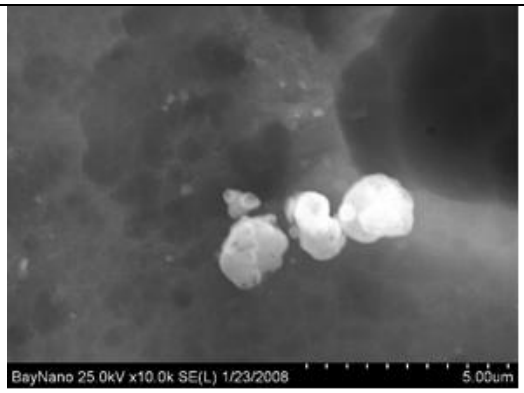
2. Az ipari gyakorlatból származó megfigyelésekkel összhangban saját laboratóriumi kísérleteimmel is igazoltam, hogy a nagyon aktív fémes magnézium-ötvözetek vegyi-nikkelezésénél felületmódosítási előkezelésre kizárólagosan a fluoridos (HF, NH_4HF_2) előkezelő fürdők váltak be. Ebben a sajátos felületkémiai rendszerben a Pilling-Bedworth törvény kiterjesztésével a fluorid anionok előnyös hatásának tisztázását célzó számításaim eredményeinek a kiértékelése alapján megállapítottam, hogy ez elsődlegesen a fluoridos előkezelések során a felületen a magnéziummal reagálva képződő és arra kiváló és vízben oldhatatlan MgF_2(s) vegyületfilmnek tulajdonítható. Mivel a MgF_2 moláris térfogatának a magnéziuméhoz viszonyított - Pilling-Bedworth törvény szerint kiszámított - mólaránya (~1,4) sokkal kedvezőbb értékű, mint a szakirodalomban a hidrogén-fluoridos vizes oldatos (ún. folysavas) előkezelés helyettesítésére irányulóan eddig kipróbált és többé-kevésbé vízben oldhatatlan egyéb Mg-vegyületeké, mint például a Mg-oxid (~0,8), a Mg-hidroxid (~1,8), a Mg-karbonát (~2,0), a Mg-foszfátok (~2,9), vagy a Mg-oxalát (3,3), melyekhez képest a MgF_2 felületi atomi illeszkedése (és nagy valószínűséggel ebből adódóan a tapadása is) a legerősebb.

3. A kémiai redukciós nikkel-foszfor (Ni-P) rétegleválasztás előkezelési műveleteként eredményesen alkalmaztam az alábbi paraméterekkel jellemezhető tejsavas-hipofoszfitos előkezelést AlMg2 alumíniumötvözet mintákon, mely az eddig ismert módszerekhez képest egyszerűbb és környezetbarátabb a korábbiaknál.

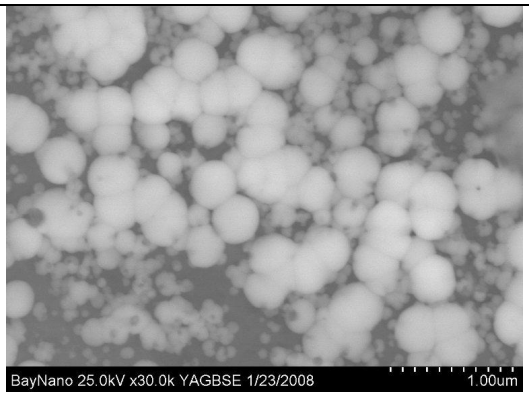
Felületaktiváló oldat:		A kémiai-nikkelezéshez előkészített fürdő összetétele:	
Nátrium-hipofoszfit, $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$:	30 g/l	Nikkel-szulfát, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$:	28 g/l
Tejsav, 80%:	20 cm^3/l	Nátrium-hipofoszfit, $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$:	20 g/l
pH:	~ 4,6	Nátrium-acetát-trihidrát, $CH_3COONa \cdot 3H_2O$:	35 g/l
Hőmérséklet:	85 °C	Tejsav, 80%:	20 cm^3/l
Oldatba merítési idő:	2 min	pH:	~4,6
		Hőmérséklet:	85 °C

A tejsavas-hipofoszfitos oldattal (Nátrium-hipofoszfit /$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$/: 30 g/l, Tejsav, 80%: 20 cm^3/l, Oldatba merítési idő: 2 min, Hőmérséklet: 85 °C) előkezelt AlMg2 alumínium-ötvözeten alkalmazott enyhén savas (pH ≈ 4,6) hipofoszfitos vegyi-nikkelező bevonatképzés során (Nikkel-szulfát /$NiSO_4 \cdot 7H_2O$/: 28 g/l, Nátrium-hipofoszfit /$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$/: 20 g/l, Nátrium-acetát-trihidrát /$CH_3COONa \cdot 3H_2O$/: 35 g/l, Tejsav, 80%: 20 cm^3/l, Hőmérséklet: 85 °C) nukleálódott Ni-P csírák a leválás kezdetén viszonylag széles mérettartományban voltak megfigyelhetőek a SEM, TEM képeken, ami az alkalmazott újszerű előkezelés felületaktivitást viszonylag egyenetlen felületi eloszlásban csökkentő hatásának a következménye. Megfigyeltem, hogy a 30 másodperces Ni-P bevonatképzést követően a Ni-P csírák a néhányszor 10 nm és a ~400 nm-es méretek közötti tartományban voltak detektálhatók. Ugyanakkor a hosszabb idejű (például 30 perces) leválasztási idő alatt kialakult Ni-P bevonat legkívüli, összenőtt, karfiolos megjelenésű gömbölyded szemcséinek jellemzően 1μm körüli volt az átmérője és a szemcsék méret szerinti eltérésének a szórása is sokkal kisebb (± 0,2 μm) lett. Összegezve megállapítottam, hogy a tejsavat és hipofoszfitot az előkezelő fürdővel közel azonos koncentrációban tartalmazó vegyi-nikkelező oldatot használva, jó minőségű és egyenletes szemcseméretű Ni-P bevonatot tudtam leválasztani.

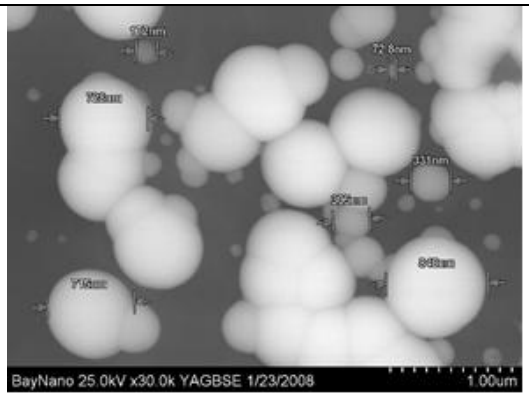
4. A kémiai redukciós nikkel-foszfor (Ni-P) bevonatképzés kezdetétől mintegy 30 perces leválasztásig időben nyomon követtem (10 s, 30 s, 1 min, 2,2 min, 30 min) a Ni-P leválás folyamatát különböző nagyítású (M=300x-tól 60000x-ig) pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételeken.



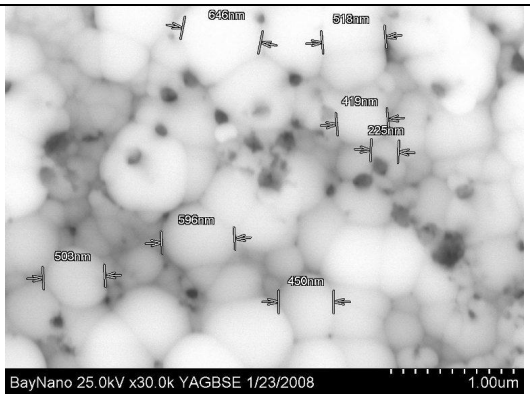
10 s Ni-P leválasztási idő. M= 10000x



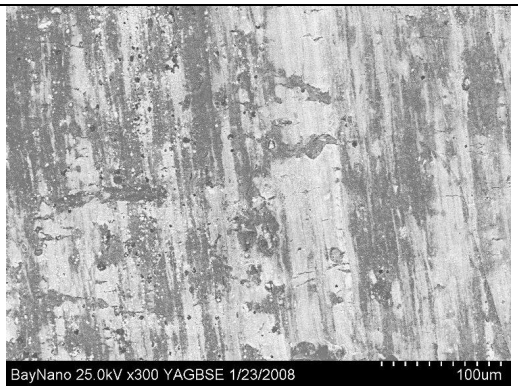
30 s Ni-P leválasztási idő. M= 30000x



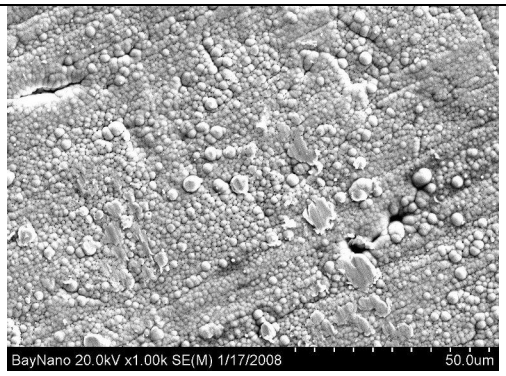
1 min Ni-P leválasztási idő. M= 30000x



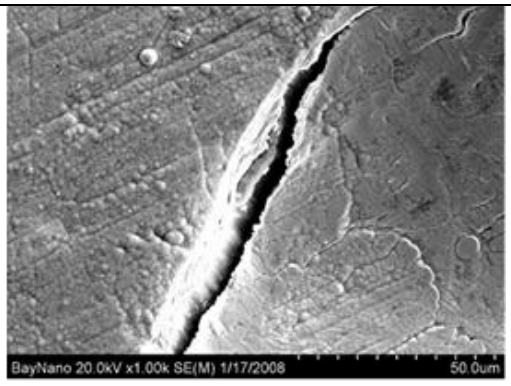
1 min Ni-P leválasztási idő. M= 30000x



2,2 min Ni-P leválasztási idő. M= 300x

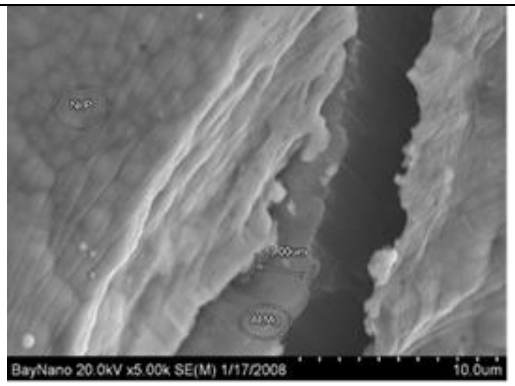


30 min Ni-P leválasztási idő. M= 1000x



30 min Ni-P leválasztási idő.

M= 1000x

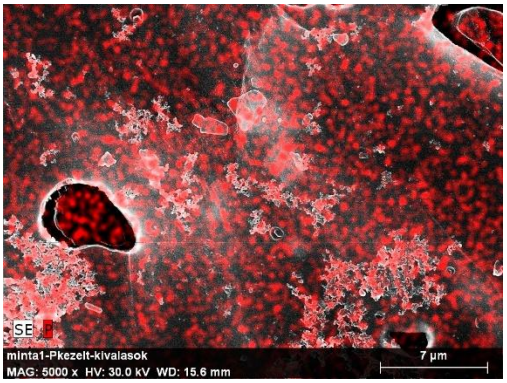


30 min Ni-P leválasztási idő (bekarcolt).

M= 5000x

Ezekkel a mérésekkel is bizonyítottam, hogy a tejsavas-hipofoszfitos előkezeléssel a vizsgált AlMg2 mintákon ki lehetett alakítani egy olyan mértékben módosított felületállapotot, melynek fontos jellemzője az előkezelés hatására a felületen szorbeálódott hipofoszfit jelenléte, illetve megkötődése, ami képes elősegíteni a vegyi-nikkelezés szempontjából egyébként nem felületkatalitikus hatású alumínium-ötvözeten is az összefüggő és tömör, >10 µm vastag Ni-P bevonat kiépülését. Abból adódóan, hogy a vegyi nikkelező fürdő stabilizáló adalékot nem tartalmazott, megfigyelhettem azt a jelenséget is, hogy az aktív H_2 gázfejlődés a Ni-P leválás kezdetén egyes felületrészeken nagyobb porozitású (nanokapillárisos) bevonatstruktúrákat eredményezett.

5. Az AlMg2 minták tejsavas-hipofoszfitos oldattal előkezelt felületállapotát TEM/SEM módszerrel vizsgálva kimutattam a felületen megkötődött foszfortartalmú vegyületfilmet.



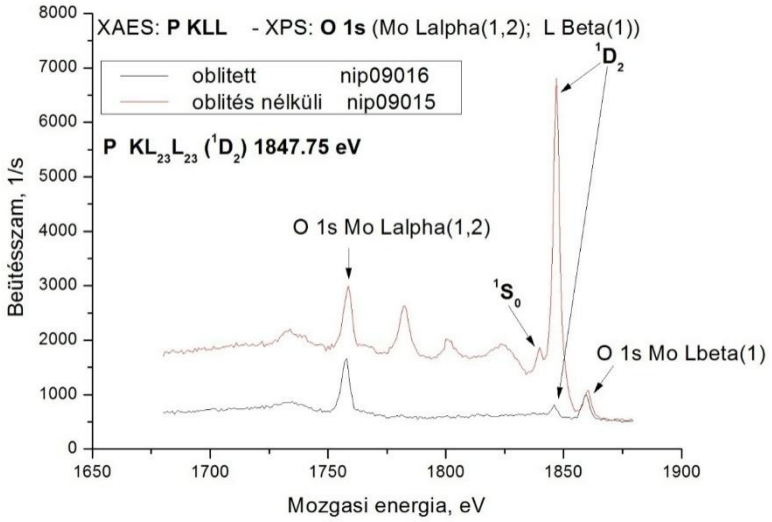
M: 5000X

A 2 percig hipofoszfitos-tejsavas fürdőben előkezelt, nem öblített AlMg2 minta elemtérképén kimutatott foszfor (P:piros)

Az AlMg2 mintákon röntgen-fotoelektron spektroszkópiai (XPS) módszer alkalmazásával pedig meghatároztam, hogy az újszerű tejsavas-hipofoszfitos előkezelés eredményeképpen megkötődött foszforvegyület (NaH_2PO_2) felület vékony rétegében, még abban az esetben is kimutatható, amikor az általam kidolgozott eljárástól eltérő módon vizes öblítést alkalmaztam, nikkel-foszfor bevonatképzés előtt.

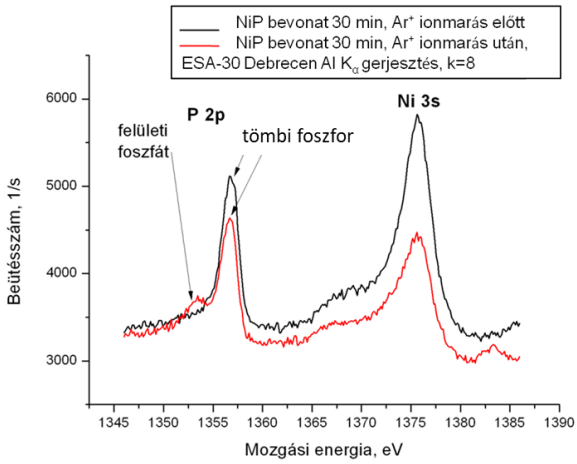
Az XPS ún. HAXPES változatával (Mo gerjesztésű XPS-XAES) a P KLL színképét több tízszeres érzékenységgel tudtam vizsgálni, amely vizsgálat a konvencionális XPS eredményeket megerősítette, az öblítés utáni mintán már csak a foszfor P KLL csoport legintenzívebb vonala, a P $KL_{2,3}L_{2,3}$ ($^1D_2$) utal a foszfor nyomokra, ami a hipofoszfit vegyi állapotot indikálja. Az előkezelés lépéseinek követésére a HAXPES-XAES módszert elsőként alkalmaztam az irodalomban. A nagyenergiás P $KL_{2,3}L_{2,3}$ ($^1D_2$) Auger-elektron mozgási energiáját (1845.7 eV, ld. az ábrán) a HAXPES-sel az Al_2O_3 O 1s vonalának a

segítségével határoztam meg, amelynek a kötési energiáját a kisenergiás Al K_α gerjesztésű XPS-ből vettem.



Az AlMg2 minták HAXPES-XAES spektrumai hipofoszfitos előkezeléseket követően

6. Az AlMg2 minta nikkel-foszfor (Ni-P) bevonatán (30 perces hipofoszfitos kémiai redukciós (ún. electroless) leválasztással előállított Ni-P bevonaton) a P 2p és a Ni 3s XPS spektrumainak a mérésével meghatároztam a P/Ni atomi koncentráció arányt. A felületi szennyezők és a felületi foszfát réteg Ar+ ionmarással történt eltávolítása után mért P 2p és Ni 3s XPS színképi sávok (az ábrán fekete) korrigált terület arányaiból számított P/Ni arány 9,9 at%. A P 2p színképi sávjában a felületi foszfát és a tömbi foszfid komponensei láthatóak (az ábrán piros). Megállapítottam, hogy a foszfát a felületen ultra vékony rétegként van jelen. Az irodalomból ismeretes, hogy Ar+ ion porlasztással, az alábbi ion nyaláb paraméterek alkalmazásával (ion energia: 2 keV, ion áram: 30 μA, ionmarási időtartam: 1 perc, ionok beesési szöge: a minta felületi merőlegeséhez képest 40 fok) az eltávolított réteg vastagsága kb. 1-3 nm.



A röntgen foto-elektron spektroszkópiás (XPS) mérésekkel igazoltam, hogy a Ni-P bevonatok felületén, levegőn nyomokban foszfátos korróziós vegyületfilm keletkezik.

8. Összefoglalás

Könnyűfém-szerkezetek egy-egy elterjedten használt alumínium-, illetve magnézium-alapú ötvözetének felületállapotát korróziós szempontból vizsgáltam atmoszferikus körülmények között és nátrium-kloridos vizes oldatokban. A ~2 %(m/m) Mg-ot és még szilíciumot is tartalmazó AlMg2 típusú alumíniumötvözet lemezből, illetve a ~9%(m/m) Al-ot és még Zn-et is tartalmazó AZ91D típusú magnéziumötvözet anyagok hideghengerlés, illetve nyomásos öntés után nyert kiindulási felületállapotát is figyelembe véve, olyan környezetbarát tejsavas-hipofoszfitos előkezelést teszteltem, melyet követően jó minőségű és kifejezetten jó korrózióállóságú nikkel-foszfor bevonatok képzése volt az elsődleges célom egyfajta vizes oldatos redukciós (ún. „electroless", ill. vegyi-nikkel) típusú nikkel-leválasztással nátrium-hipofoszfit redukálószert alkalmazva. A laboratóriumi gyorsított korróziós vizsgálatokkal bizonyítottam, hogy az AZ91D magnéziumötvözet felületi oxid-hidroxidos és csak gyengén passziváló (azaz csak kevéssé „védő") hatású felületi rétegének nedveskémiai úton történő eltávolítása után az újszerű, és kifejezetten környezetbarát tejsavas-hipofoszfitos előkezeléssel önmagában nem lehet olyan elégségesen stabil (csökentett kémiai reakcióképességű), vagyis megfelelően módosított átmeneti felületállapotot létrehozni, amelyre a hasonló főkomponenseket és már nikkel sót is tartalmazó vegyi-nikkelező fürdőből jól tapadó nikkel-foszfor réteg tudna leválni. Ezzel szemben a magnéziumnál kémiailag kevésbé reakcióképes alumínium AlMg2 típusú ötvözeténél a fentebbi eljárás kifejezetten sikeres volt. Nagyműszeres felületanalitikai módszereket (SEM+EDX, AFM, TEM, röntgendiffrakció, XPS, Auger) alkalmazva bizonyítottam, hogy az elsődlegesen Mg-mal és Si-mal ötvözött, de más elemeket (Fe, Na, stb.) is kisebb mennyiségben tartalmazó AlMg2 ötvözetből készített mintalemezek tejsavas-hipofoszfitos előkezelése hatására az ötvözők-szennyezők okozta lokális felületállapot(aktivitás)-módosító hatását is kimutatva, ugyan kissé egyenetlenül, de összességében jó felületi borítottságot adva szorbeálódott a hipofoszfit, ami előnyösen segítette (katalizálta) a kezdeti nukleációs folyamatokat, és végső soron a jól tapadó és tömör, jó minőségű, ~10%(m/m) P-tartalmú nikkel-foszfor bevonatok kiépülését. A röntgen fotoelektron-spektroszkópiás (XPS) mérésekkel azt is sikerült igazolni, hogy a Ni-P bevonatok felületén levegőn nyomokban foszfátos korróziós vegyületfilm keletkezik.

SUMMARY

Two important and widely used light weight metallic structural materials were chosen and both of their important surface properties and corrosion behaviour were thoroughly studied under atmospheric conditions and also in aqueous sodium chloride solutions.

The initial states of the cold rolled aluminium base alloy sheets of type AlMg2 containing about 2 mass % Mg and also some silicon, as well as those of the die cast magnesium base AZ91D alloy specimens containing about 9 mass % Al and also about 1 mass % Zn were examined and taken into consideration before starting to test their response to our novel eco-friendly aqueous lactic acid - sodium hypophosphite type surface pre-treatment procedure. Afterwards the same hypophosphite compound was used as the reducing agent in the so-called ”electroless” nickel plating bath in order to deposit high quality and highly corrosion resistant nickel-phosphorus coatings.

Based on our prior laboratory accelerated corrosion tests, for the AZ91D alloy die cast specimens it was revealed and proved that the spontaneously formed surface oxide-hydroxide layer, as being chemically only weekly passive (i.e. not really protective), had to be and could be easily removed by the chosen wet chemical treatment. However, in the following surface conditioning step when we tried to replace it with our eco-friendly lactic acid – hypophosphite adsorptive type nanofilm layer, it had to be recognized that such simple and novel surface modification procedure alone did not provide the necessary and temporarily and chemically stable enough surface to which a well adhering and sound nickel-phosphorus deposit ought to have been produced by electroless nickel plating working with a plating bath containing only the same main components as in the pre-treatment solution plus a soluble nickel salt.

In the contrary to the observed behaviour of the AZ91D die cast specimens, the AlMg2 type aluminium alloy samples could, partially due to being chemically less reactive, successfully be surface coated with electroless nickel by means of the above described novel surface treatment procedure.

For this latter alloy’s cold rolled sample sheets it was also proved by using several sophisticated surface testing and analytical techniques (like SEM, AFM, TEM, EDX, X-ray diffraction, XPS (ESCA), Auger) that the two major alloying elements, i.e. Mg and Si, and, although in a much smaller extent, also the minor trace elements like the Fe, Na, etc. did indeed influence especially the local surface modification effect of the lactic acid – hypophosphite pre-treatment towards reducing the initially two high chemical surface

activity of the substrate, but its overall effect was quite positive by providing a relatively even distribution of the surface adsorbed hypophosphite, which could advantageously improve (i.e. catalyse) the initial nucleation processes and eventually help build up of a well adherent and high quality compact electroless nickel deposit with about 10 %(m/m) phosphorus content. By means of the XPS measurements it could also be detected that there was the formation of a some surface corrosion products containing also traces of phosphate when the electroless nickel coated samples were exposed to wet ambient air.

Irodalomjegyzék

[1] Tomolya Kinga, Al-SiC és Al-SiC(Cu) porkohászati kompozitok előállítása és összehasonlító vizsgálata, Doktori (PhD) értekezés, Miskolci Egyetem. Műszaki Anyagtudományi Kar. Kerpely Antal Anyagtudományok és -technológiák Doktori Iskola, (2007)

[2] Judit Pázmán, Szilíciumkarbid szemcsék kémiai nikkelezése és fémkompozitokban történő alkalmazása: Kémiailag nikkelezett szilíciumkarbiddal erősített aluminium-ötvözet mátrixú kompozit előállítása és szövetszerkezetének vizsgálata, Doktori (PhD) értekezés, Miskolci Egyetem. Műszaki Anyagtudományi Kar. Kerpely Antal Anyagtudományok és -technológiák Doktori Iskola, (2010)

[3] Zhang, W.X., Jiang, Z.H., Li G.Y., Jiang, Q., Lian, J.S., Electroless Ni-P/Ni-B duplex coatings for improving the hardness and the corrosion resistance of AZ91D magnesium alloy, Applied Surface Science 254 (2008) 4949–4955

[4] Takács, D., Sziráki L., Török, T.I., Sólyom, J., Gácsi, Z., Gál-Solymos, K., Effects of pre-treatments on the corrosion properties of electroless Ni–P layers deposited on AlMg2 alloy, Surface & Coating Technology 201 (2007) 4526-4535

[5] John W. & Sons, Modern Electroplating, Fifth Edition Edited by Mordechay Schlesinger and Milan Paunovic, Copyright (2010), Inc.

[6] Electroless Nickel Plating, revised by Donald W. Baudrand, ASM Handbook, Vol. 5., Surface Engineering, ASM International (1994) 290–308

[7] Czagány, M., Baumli, P., Kaptay, G., The influence of the phosphorous content and heat treatment ont he nano-micro-structure, thickness and micro-hardness of electroless Ni-P coating on steel, Applies Surf. Science 423 (2017) 160-169

[8] Barker, B. D., Electroless deposition of metals, Surface Technology, 12(1), (1981) 77-88

[9] Abrantes, L.M., Correia, J.P., On the mechanism of electroless Ni-P plating, J. Electrochem. Soc. 141(9), (1994) 2356-2360

[10] Stankiewicz, A., Szczygieł, I., Szczygieł, B., Summary of existing models of Ni-P coating electroless deposition process, Int. J. of Chemical Kinetics 45(11) 2013 755-762

[11] Loto, C. A., Electroless Nickel Plating – A Review, Silicon 8 (2016) 177-186

[12] Sudgar J., Lian J., Sha W., Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings – A critical review, Journal of Alloys and Compounds 571 (2013) 183-204

[13] Sahoo, P., Das, S.K., Tribology of electroless nickel coatings – A review, Materiels and Design 32 (2011) 1760-1775

[14] Czagány M., Baumli P., Effect of pH on the characteristics of electroless Ni-P coatings. J. Min. Metall. Sect. B-Metall. 53 (3) B (2017) 327-332. DOI:10.2298/JMMB170530020C

[15] Takács, D., Sziráki, L., Török, T., A kémiai nikkelréteg alkalmazása korrózióvédő bevonatként alumíniumötvözeteken, Korróziós figyelő, XLV. évf., 3.szám, (2005)

[16] http://www.eurocircuits.com/Che-NiAu-or-ENIG-Electro-less-Nickel-Immersion-Gold/

[17] Veres Lajos, Alumínium felületnemesítése kémiai nikkelezéssel, Miskolci Egyetem, Műszaki Anyagtudományi Kar, Diplomamunka (2006)

[18] Dr. Török Tamás István, FELÜLETKEZELÉS ÉS FELÜLETMÓDOSÍTÁS; Metallurgiai és Öntészeti Tanszék, Miskolc, kézirat, (2007)

[19] Zhang, L., B.Ye, W. Liao, Zhou, H. Guo, W., Wang, Q., Jiang, H., Ding W.: Microstructure evolution and mechanical properties of AZ91D magnesium alloy

processed by repetitive upsetting, Material Science and Engineering A 641 (2015) 62-70

[20] Unigovski, Y.B., Gutman, E.M., Surface morphology of a die-cast Mg alloy, Applied Surface Science 153 (1999) 47-52

[21] Corrosion of Magnezium and Magnezium Alloys, Allan Froats, Chromasco, ASM Handbook, Volume 13, Corrosion, 740-754

[22] The Principles of Magnesium Corrosion protection /előadás, David Tawil: 2004. jan. http://www.docdatabase.net/more-the-principles-of-magnesium-corrosion-protection-1193739.html

[23] Acceleration or simulated environmental corrosion tests for magnesium alloys, Selected Tables from Corrosion: Materials, Vol 13B, ASM Handbook; Advanced Materials & Processes, March, (2006)210

[24] Zhenmin, L., Wei, G., Electroless nickel plating on AZ91 Mg alloy substrate, Surfece & Coating technology 200 (2006) 5087-5093

[25] Zhenmin, L., Wei, G.,The effect of substrate on the electroless nickel plating of Mg and Mg alloys, Surfece & Coating Technology 200 (2006) 3553-3560

[26] Gray, J. E., Luan, B., Protective coatings on magnesium and its alloys- a critical review, JOURNAL OF Alloys and Compounds 336 (2002) 88-113 /www.elsevier.com/locate/jallcom

[27] Fairweather, W.A., Electroless nickel plating of magnesium, Transactions of The Institute of metal Finishing, 113-117

[28] Hills, J.E., Surface Engineering of Magnesium Alloys, Dow Chemical Company, ASM Handbook, Volume 5, Surface Engineering, vol. 819-834.

[29] Sakata, Y., Electroless nickel plating directly on magnesium alloy die castings, in: 74th AESF Technical Conference, (1987), 15
Hydro Magnesium, Corrosion and finishing of magnesium alloys, http://hydro.com/magnesium

[30] Brown, L., Finishing 18 (1994) 22

[31] Corley, P.J., Finishing 19 (1995) 26

[32] Golovchanskaya, R. G., Gavrilina, L. P., Smirnova, T. A., Kudryavtsev, N. T., Protect. Metals 6 (1970) 565

[33] Toshinobu, O., Chiyoko, E., Yuji, S., Plating method of magnesium and magnesium alloy, JP61067770 (1986)

[34] DeLong, H. K., Method of producing an electroplate of nickel on magnesium and the magnesium-base alloys, , US2728720 (1955)

[35] Olsen, A. L., Halvorsen, S. T., Method for the electrolytical metal, coating of magnesium articles, US4349390 (1980)

[36] Dennis, J. K., Wan, M.K.Y., Wake, S.J., Transactions 63 (1985) 74

[37] Dennis, J. K., Wan, M.K.Y., Wake, S.J., Transactions 63 (1985) 81

[38] Yoshio, M., Kenichi, Y., Formation of plating film on magnesiumalloy, JP2254179 (1990)

[39] Hidekatsu, K., Method for plating aluminum, aluminum alloy, magnesium, magnesium alloy, zinc or zinc alloy, JP59050194 (1984)

[40] Mikio, O., Method for plating magnesium alloy, JP10081993 (1998)

[41] Sharma, A.K., Suresh, M. R., Bhojraj, H., Narayanamurthy, H., Sahu, R.P., Met. Finish. 96, (1998) 10

[42] Ambat, R., Zhou, W., Electroless nickel-plating on AZ91D magnesium alloy: effect of substrate microstructure and plating parameters, Surfece & Coating technology 179 (2004) 124-134

[43] Seifzadeh, D., Rajabalizadeh, Z., Environmentally-friendly method for electroless Ni–P plating on magnesium alloy, Surface & Coatings Technology 218 (2013) 119–126

[44] Krishnaveni, K., Sankara T.S.N., Narayanana, Seshadri, S.K., Electroless Ni–B coatings: preparation and evaluation of hardness and wear resistance, Surface & Coatings Technology 190 (2005) 115–121

[45] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 63rd Ed., R.C. Weast, M.J.A. Astley (Eds.), CRC Press Inc. Boca Raton, Florida USA, (1982)

[46] Németh Béla: Kémiai táblázatok, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, (1971)

[47] Ropp, R.C., Encyclopedia of the Alkaline Earth Components, Newnes, (2012)

[48] Zuleta, A.A., Correa, E., Villada, C., Sepúlveda, M. Castaño, J.G., Echeverría, F., Comparative study of different environmental friendly (Chromium-free) methods for surface modification of pure magnesium, Surface and Coatings Technology 205 (2011) 5254-5259

[49] Correa, E., Zuleta, A.A., Sepúlveda, M., Guerra, L., Castaño, J.G. Echeverría. F. Liu, H., Skeldon, P., Thompson, G.E., Nickel-boron plating on magnesium and AZ91D alloy by a chromium-free electroless process, Surface and Coatings Technology 206 (2012) 3088-3093

[50] Seifzadeh, D., Mohsenabadi, H.K., Rajabalizadeh, Z., Electroless Ni-P plating on magnesium alloy by innovative, simple and non-toxic oxalate pretreatment and its corrosion protection, RSC Advances 99 (2016) 97241-97252

[51] Pilling, N.B., Bedworth, R.E., The Oxidation of Metals at High Temperatures, J. Inst. Met., Vol 29, (1923) 529-582

[52] Hegman Norbert, Pekker Péter, Kristály Ferenc, Váczi Tamás, Nanometrológia, Miskolc 2011

[53] Fotoelektron-spektroszkópia, U. Berg, Halle

[54] Röntgen fotoelektron-spektroszkópia (ESCA), http://www.sci.u-szeged.hu/radio_rekin/radio/pdf_file/ESCA_gyak_ismerteto.pdf

[55] Asztalós-Kiss Balázs, Felületi rétegek vastagságának meghatározása elektronspektrumok alakjának analízisével, Diplomamunka, MTA Atommag Kutató Intézet, Debrecen, 2002

[56] Tóth József, A röntgen-fotoelektronspektroszkópiai (ESCA/XPS) módszer alkalmazása Al-Mg-Zn ötvözetek felületi oxidrétegének és levegőszennyezőknek a vizsgálatában, egyetemi doktori értekezés, MTA Atommagkutató Intézet, Debrecen, (1984)

[57] Bertóti Imre, Röntgen-fotoelektron spektroszkópia (XPS-ESCA), B+V (Medical and Technical) Lap- és Könyvkiadó Kft., Budapest, (2003)

[58] Kövér L., Varga D., Cserny I., Tóth J., Tőkesi K., Surface and Interface Analysis 19, 9(1992)

[59] J. Vegh: EWA: The spectrum evaluation program for XPS/UPS, ECASIA 95. 6th Eur. Conf. on Appl. of Surf. Interface Anal., Montreux, Switzerland, October 9-13, 1995. eds.: H. J. Mathieu, B. Reihl, D. Briggs., Chichester, etc., John Wiley and Sons (1996) 679-682

[60] Tóth J., Molnár, Gy., Varga, D., Cserny, I., Kövér, L., Kiss, J., Gál, I., Nagy, A., Domonyi, A., Kertész, Zs., Mosolygó, J., Tarr, G., Pető, G, Szabó, I., Ould-Metidji, Q., Gruzza, B., Bideux, L., Matolin, V., Sulyok, A., Menyhárd, M., 9th Eur. Conf.

on Appl. of Surf. and Interface Anal. (ECASIA-2001), Avignon, France, 30 Sept. - 5 Oct., (2001)

[61] Wagner, C.D., Naumkin, A. V., Kraut-Vass, A., Allison, J. W., Powell, C. J., Rumble, Jr. J. R., Nist X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 3.4, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD (2003) http://srdata.nist.gov/xps/

[62] Practical Surface Analysis 2nd ed., Vol. 1, AES and X-ray Photoelectron Spectroscopy, Eds.:D. Briggs, M. P. Seah; John Wiley & Sons Ltd. Chichester, etc. (1990)

[63] Dr. Varsányi György - Dr. Veszprémi Tamás – Dr. Bertóti Imre Fotoelektronspektroszkópia, kézirat, Budapest, (1985)

[64] NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, National Institute of Standards and Technology, http://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx

A tudományos munka során megjelent saját publikációk jegyzéke MTMT:

{1}. Alumínium felületállapotának módosítása és XPS-vizsgálata hipofoszfitos előkezelés és kémiai nikkel-foszfor bevonatképzés után, Szirmai Georgina, Török Tamás, Tóth József BÁNYÁSZATI KOHÁSZATI LAPOK-KOHÁSZAT 147:(2) pp. (2014) 37-41.

{2}. Direct cathodic Deposition of Copper on Steel Wires from Pyrophosphate Baths, Tamás I Török, Viktor Orosz, Zoltán Fekete, Georgina Szirmai
MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING 37:(2) pp. 99-110. (2012)

{3}. Plazmagerjesztésű (GD) optikai emissziós spektroszkópiás mélységprofil-elemzés alkalmazási lehetőségei bevonattechnikai és korróziós területeken, Török Tamás, Szirmai Georgina, Orosz Viktor, KORRÓZIÓS FIGYELŐ 51:(5) pp. 99-105. (2011)

{4}. An experimental study on the effect of aqueous hypophosphite pretreatment used on an aluminium alloy substrate before electroless nickel plating Szirmai G, Tóth J, Török TI, Hegman N, MATERIALS SCIENCE FORUM 659: pp. 103-108. (2010)

{5}. Cinktartalmú bevonatokkal védett acél kötőelemek sópermetkamrás vizsgálata, Török T, Szirmai Georgina, Lévai G, TŰZIHORGANYZÁS 8:(1) pp. 8-12. (2009)

{6}. Magnéziumötvözetek felületkezelése a korróziós elhasználódás csökkentése érdekében, Szirmai Georgina, Török T, BÁNYÁSZATI KOHÁSZATI LAPOK-KOHÁSZAT 141:(5) pp. 23-30. (2008)

{7}. Intenzív képlékeny alakítással előállított AlMgSi alapú ötvözetek szerkezeti finomodásának vizsgálata, Szirmai Georgina, Hegman Norbert, Králics György, Fodor Árpád, Törköly Tamás Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság (EMT), 2007. 4

Orosz-Szirmai Georgina-egyéb publikációk:

1. Szirmai Georgina, AZ91D magnézium ötvözet korróziós viselkedése kloridos közegben, Doktoranduszok Fóruma, Kerpely Antal Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola, Miskolc (2008)

2. Szirmai G., Adhesion Properties of Chemical Nickel Coating on Aluminium Alloys, Junior Euromat 2008, Lausanne (2008), poszter előadás

3. Szirmai G.-Hegman N: Intenzív képlékeny Al-bázisú könnyűfém ötvözet szerkezeti finomodásának vizsgálata, Doktoranduszok Fóruma, Kerpely Antal Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola, Miskolc (2007)

4. Szirmai G.-Hegman N.-Králics Gy.-Fodor Á.: Intenzív képlékeny alakítással előállított AlMgSi alapú ötvözetek szerkezeti finomodásának vizsgálata; Investigation of Grain Refinement in Severe Deformed, VI. OAK, 2007

5. Szirmai Georgina: Alumínium-kloriddal felületmódosított Float-üvegek szerkezeti finomodásának vizsgálata, Doktoranduszok Fóruma, Kerpely Antal Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola, Miskolc (2006)

Melléklet

A kutatómunkában említett ötvözetek összetétele

[http://members.tripod.com/Mg/asm_prop.htm]:

AM60A 5.5-6.5% Al 0.13% Mn min. 0.50% Si max. 0.35% Cu max. 0.22% Zn max. 0.03% Ni max. többi Mg	**AM60B** 5.5 to 6.5 Al 0.25% Mn min. 0.10% Si max. 0.22% Zn max. 0.005% Fe max. 0.010% Cu max. 0.002% Ni max. 0.003% max. többi Mg.
AZ91A 8.3-9.7% Al 0.13% Mn min. 0.35-1.0% Zn 0.50% Si max. 0.10% Cu max. 0.03% Ni max. 0.30% max. más Mg.	**AZ91B** 8.3-9.7% Al 0.13% Mn min. 0.35-1.0% Zn 0.50% Si max. 0.35% Cu max. 0.03% Ni max. 0.30% max. más többi Mg.
AZ91C 8.1-9.3% Al 0.13% Mn min. 0.40-1.0% Zn 0.30% Si max. 0.10% Cu max. 0.01% Ni max. 0.3% max. más (összes) Mg.	**AZ91D** 8.3-9.7% Al 0.15% Mn min. 0.35-1.0% Zn 0.10% Si max. 0.005% Fe max. 0.030% Cu max. 0.002% Ni max. 0.02% max. más (összes) többi Mg.

AZ91E 8.1-9.3% Al 0.17-0.35% Mn 0.4-1.0% Zn 0.20% Si max. 0.005% Fe max. 0.015% Cu max. 0.0010% Ni max. 0.01% max. más 0.30% max. más (összes)	

Témavezetői ajánlás

Orosz-Szirmai Georgina

ALUMÍNIUM ÉS MAGNÉZIUM ÖTVÖZETEK FELÜLETMÓDOSÍTÁSA NANOSTRUKTÚRÁS NIKKEL ALAPÚ ÖSSZETETT RÉTEGEK KIALAKÍTÁSÁVAL

című PhD értekezéséhez

Orosz-Szirmai Georgina doktorjelölt felülettechnológiai témakörök iránti érdeklődését már egyetemi hallgatóként külföldön, Németországban ERASMUS ösztöndíjasként, majd diplomamunkásként eltöltött időszakban végzett tanulmányai is felkeltették, ahol kiválóan felszerelt laboratóriumokban végezhetett el olyan méréseket, melyek felületmódosított termékek anyagvizsgálatára irányultak. Diplomamunkájának itthoni egyik konzulense már akkor is Dr. Hegman Norbert egyetemi docens volt, akivel később a jelen PhD kutatási munkáját elkezdte. Később társ-témavezetőként igyekeztem segíteni a doktorjelölt kutatási tevékenységét, melynek révén Szirmai Georgina egyre több felülettechnikai kutatási munkában vállalt érdemi közreműködést a Metallurgiai és Öntészeti Intézetben. Évek alatt többször is lehetősége nyílott irányításom mellett bekapcsolódnia OTKA és TÁMOP finanszírozású kutatási projektekbe, továbbá a művelt kutatási szakterületéhez kapcsolódó oktatási feladatok ellátásába és tananyagfejlesztésbe. Eközben a kapott kutatási feladatok sikeres teljesítése által a doktorjelölt jelentős mértékben szélesítette az öt éves anyagmérnök képzés adta szakmai alapismereteit és megismerkedett számos modern anyagvizsgálati és felületanalitikai módszerrel. Az egyetemen PhD ösztöndíjasként, illetve alkalmazásban eltöltött idő alatt Orosz-Szirmai Georgina egyértelműen bizonyította kiváló jártasságát a kapcsolódó szervezési feladatok teljesítésében is, amivel nagyon hasznosan járult hozzá például a „Forrasztandó felület előkészítése plazmasugaras kezeléssel” című tudományos műhely tevékenységeihez a TÁMOP-4.2.2.A-11/1KONV-2012-0019 számú és hasonló egyéb, technológiai és tudástranszfer jellegű kutatási projektek sikeres teljesítéséhez.

Örömteli a témavezető számára, hogy a PhD ösztöndíjas kutatói periódusának a lejárta, majd a családalapítás és gyermekvállalás miatti kényszerű időbeli halasztás sem okozott törést a doktorjelölt kutatási munkájának folytatása iránti elkötelezettségében. Az utóbbi hónapokban hatékonyan dolgozott a korábbi kutatási eredményeinek a végleges feldolgozásán és egy gondosan kidolgozott PhD disszertációban való összegzésén.

Orosz-Szirmai Georgina doktorjelöltet szakmai és emberi minőségében is érdemesnek találom a PhD fokozat odaítélésére.

Miskolc, 2018. december 1.

Dr. Török Tamás István

egyetemi tanár, tudományos társ-témavezető