

Miskolci Egyetem

Műszaki Anyagtudományi Kar

Metallurgiai és Öntészeti Intézet

Kémiai Metallurgiai és Felülettechnikai Intézeti Tanszék



Tudományos Diákköri Dolgozat

Szénacél felületek galvánrezezése pirofoszfátos fürdőkből

Szerzők: Veréb Viktória

Szajkó Szabina

Konzulensek: Dr. Török Tamás

egyetemi tanár

Orosz Viktor

t.s munkatárs

Miskolc, 2011. 11. 10.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	3
2. Rézbevonatos acélhuzalok gyártása	4
3. Elméleti háttér	5
3.1. Fémbevonatképzés galvanizálással	6
3.2. Galvanizálás üzemi fürdőkkel	7
3.3. Kénsavas réz-szulfátos elektrolit	8
3.4. Réz-pirofoszfátos galvánrezező fürdő	9
3.5. Folyamatos soron galvánrezezés	11
4. Hull-cellás vizsgálatok	12
4.1. A lemezvizsgálatok jelentősége	13
4.2. A vizsgáló berendezés	13
4.3. A vizsgálat végrehajtása	14
5. A leválasztott rézbevonatok minősítése	17
5.1. Porozitás vizsgálat az ún. feroxil tesztvizsgálattal	17
5.2. GD - optikai emissziós spektroszkópos vizsgálatok	18
5.3. Pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételek készítése a bevonat felületéről	19
6. Porozitás vizsgálatok eredménye és értékelése	22
6.1. A porozitás vizsgálatról készített képek (a feroxil tesztvizsgálat után)	22
6.2. GD spektroszkópiás mélységprofilok	24
6.3. Pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételek	26
7. Galvánrezező fürdők vastartalmának vizsgálata	27
7.1. Növelt vastartalom melletti Hull cellás vizsgálatok eredménye	27
7.2. Növekvő vastartalom mellett leválasztott pirofoszfátos réz bevonatok fényképei	28
7.3. Növekvő vastartalom mellett leválasztott pirofoszfátos réz bevonatok SEM felvételei	30
8. Galvánrezező fürdők ólomtartalmának vizsgálata	32
8.1. Növelt ólomtartalom melletti Hull cellás vizsgálatok eredménye	32
8.2. Növekvő ólomtartalom mellett leválasztott pirofoszfátos rézbevonatokról készült fényképek	33
8.3. Növekvő ólomtartalom mellett leválasztott pirofoszfátos rézbevonatok GD spektrumai	34
8.4. Növekvő ólomtartalom mellett leválasztott pirofoszfátos rézbevonatok SEM felvétele	41
9. Összefoglalás	43

Köszönetnyilvánítás

Hivatkozások

1. BEVEZETÉS

Az olcsó és nagyon sok célra használható szénacél termékek között a nagyszilárdságú szénacél huzalok egyik különleges és nagyon igényes felhasználása az acélradiál abroncsgyártás. Ehhez alkalmas összetételű réz-cink ötvözzel, azaz sárgarézzel kell vékonyan bevonni az acélhuzalt vulkanizálás előtt. A galvántechnikai úton lehetséges bevonatképzéssel elvben két műveleti lépésben és a kívánt arányban, jól szabályozható módon fel lehet vinni a szükséges mennyiségű rezet és cinket, melyek ezt követően hőkezeléssel sárgarézzé alakíthatók. Ennek az iparban is bevezetett eljárásnak a fontosabb műveleti lépéseit a kutatási munkánkról összeállított beszámolónk első részében röviden ismertetjük. A bevonatképzés előtt megfelelően megtisztított és aktív fémes felületű acélhuzal sikeres és mindig azonos minőségben történő galvánrezezése azonban, számos elektrokémiai és felülettechnikai kérdést felvet, melyek közül a jelen kutatási munka keretében elsősorban a pirofoszfátos galvánrezező fürdőből történő rézleválasztás mechanizmusát, annak legfontosabb befolyásoló tényezőit, és ennek a leválasztási technológiának a lehetséges buktatóit igyekeztünk tudományos alapossággal feltárni. Ahol szükségesnek találtuk, olyan következtetéseket is levontunk, melyek alkalmazásával a szénacél huzalok vékony rézbevonattal borítása a korábban elterjedten használt, ugyan kifejezetten megbízhatónak tartott, viszont veszélyes cianvegyületeket is tartalmazó fürdőket kiváltani képes pirofoszfátos fürdőkkel is legalább hasonló minőségben megvalósítható. E célkitűzésnek megfelelően, üzemi fürdőoldatokkal számos laboratóriumi vizsgálatot végeztünk a Metallurgiai és Öntészeti Intézet felülettechnikai laboratóriumában általunk összeállított Hull cellás mérőrendszerrel, a leválasztott bevonatokat pedig nagyműszeres (pásztázó elektronmikroszkópia, plazmagerjesztésű (glow discharge /GD/) mélységprofil-elemző optikai emissziós spektrometria) és egyéb módszerekkel is széleskörűen vizsgáltuk. A laboratóriumi körülmények között leválasztott galvánréz bevonatok porozitását, továbbá a pirofoszfátos galvánrezező fürdők vas-, illetve ólom szennyezőanyag-tartalmának hatását is igyekeztünk feltérképezni, részben az erre a bevonat-rendszerre is alkalmasnak talált feroxilos porozitás-teszt, továbbá a kifejezetten korszerű pásztázó elektronmikroszkópos és plazmagerjesztésű optikai emissziós mélységprofil elemzések célirányos alkalmazása által.

2. RÉZBEVONATOS ACÉLHUZALOK GYÁRTÁSA

A szokásos gyártástechnológiai műveletsor első lépése a többnyire külső beszállítóktól érkező vastagabb, például 5,5 mm átmérőjű acélhuzal átvétele és gondos minőségellenőrzése. A megfelelő minőségű beszállított vastaghuzal tovább-feldolgozásra, húzásra és bevonásra kerül, amíg a minőségileg nem megfelelő vastaghuzal visszakerül a gyártóhoz.

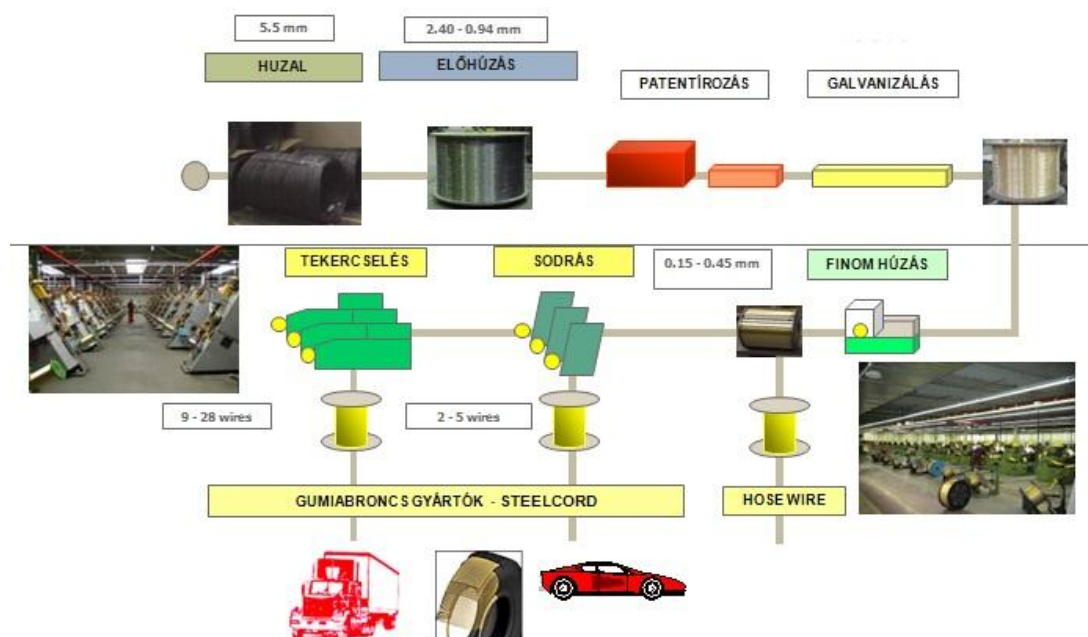
A vastaghuzal előhúzása általában 50-60 %-os kontrakciót eredményez, így egy körülbelül 2 mm-es átmérőjű huzalt kapunk. Húzáskor a szövetszerkezet megváltozik, a kristályok elnyúlnak, a húzás irányának megfelelően orientálódnak.

A kemény, rideg fázis (martenzit és bénit) elkerülése érdekében a továbbiakban patentírozzák a drótot, ezzel ferritet és perlitet létrehozva, ami szívóssá teszi az acélt. A ferrit a szövési a perlit a húzási folyamatokat könnyíti meg.

Az anyag felületét a megfelelő tapadás és a jó minőség érdekében, bevonás előtt tisztítják (zsírtalanítják, oxidmentesítik) és előkezelik.

A technológiai műveletsor egyik legfontosabb lépése a galvanizálás, melynek lényege a vörösréz és cink bevonatok kiépítése úgy, hogy a réz cink arány 63-37 tömegszázalék legyen a huzalok felületén. Az ezt követő szilárd fázisú diffúziós ötvözés elősegítése érdekében a rézzel és cinkkel bevont huzalt hőkezelő, ún. diffúziós kemencén egyenletes sebességgel áthúzzák, miközben az acélhuzal felületén sárgarézt ötvözetbevonat keletkezik.

A befejező műveleti lépésekben, a felületi szennyezők eltávolítása céljából először gondosan megtisztítják a huzalfelületet, majd nedves húzással (finom húzás) a huzalátmérőt a kívánt értékig csökkentve kapják a végterméket, melyet pászmákká sodornak, majd dobokra feltekercselve az autóiipari gumiabroncs gyártóknak kiszállítanak.



1. ábra. Acélhuzalok gyártási műveleteinek szemléltetése [1]

3. ELMÉLETI HÁTTÉR

Tudományos diákköri kutatásaink során elsődlegesen a réz-pirofoszfátos galvánrezező fürdők vizsgálatával foglalkoztunk, melyek elterjedtebb alkalmazása a világban is viszonylag új és Magyarországon pedig a közelmúltig gyakorlatilag nem is használták acélfelületek rezezésére.

Jól ismert, hogy a galvanikusan leválasztott rézbevonat világos vörös színű, önmagában viszont általában nem alkalmas például korrózió elleni védelemre. Díszítésre pedig a levegőn való gyors elszíneződése, foltosodása miatt nem használható.

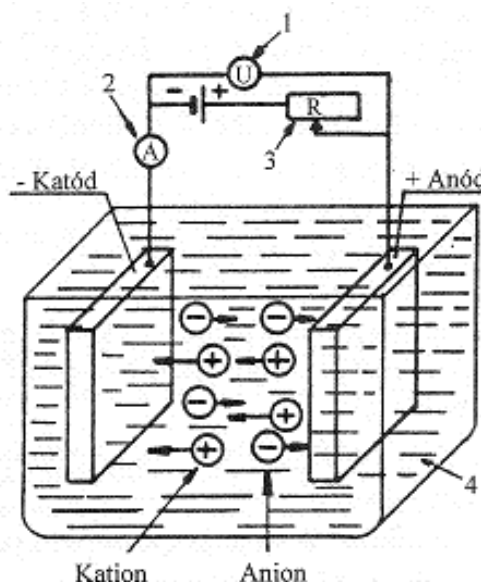
A galvanikus rézréteget túlnyomóan más fémbevonatok alá közbenső bevonatként (pl. nikkel, nikkel-króm stb.) használják. Egyre jobban bővül azonban a technikai rézréteg alkalmazása például az elektroformázáshoz, nyomóhengerek bevonására, nyomtatott huzalozású lemezek készítésére, acélalkatrészek szelektív hőkezelés előtti védelmére, stb. Az elektrotechnikában való elterjedését a rézbevonatú felületek jó forraszthatóságának is köszönheti. A galvanikusan leválasztott rézbevonat tulajdonságait egyébként a leválasztáshoz alkalmazott elektrolit típusai és a leválasztás körülményei határozzák meg.

3.1. Fémbevonatképzés galvanizálással

Fémek és ötvözetek elektrokémiai leválasztása elektrokémiai (galván) cellákban lehetséges, amelyeken - a cellák reverzibilis egyensúlyi állapotát megbontva, valamilyen alkalmas, külső energiaforrásból táplálva - áramot hajtunk keresztül, vagyis polarizáljuk őket. Az elektronvezető anyagból készült elektródok (anód, illetve katód) közötti térben (vizes oldatban, olvadékban, esetleg szerves fázisú oldatban) már nem az elektronok, hanem az ionok (kationok, anionok) szállítják az elektromos töltést. Az elektród/elektrolitoldat határfelületen megváltozik az elektromos vezetés mechanizmusa, amely a katódon elektronfelvétel melletti redukciós részfolyamatot ($K^+ + e^- \rightarrow K$), illetve az anódon elektronleadással járó oxidációs részfolyamatot ($A^- \rightarrow A + e^-$) eredményez.

Árammentes ($I = 0$) állapotban, a különféle fémek elektród/elektrolitoldat határfelületeinek elektrodinamikai (redukciós-oxidációs) reverzibilis állapotát - standard körülmények között - elektródpotenciálokkal (E^0) szokták jellemezni. Standard körülmények között a negatívabb E^0 értékkel bíró elemekre inkább az anódos (oxidációra hajlamosabb) viselkedés, míg a kevésbé negatív E^0 -val rendelkező elemekre a katódos (redukció felé hajló) viselkedés a termodinamikailag valószínűbb. Ennek megfelelően, ha két standard elektródot kívül elektromos vezetővel összekötünk (rövidrezárt galvánelem), akkor az elektronok ezen a vezetőn keresztül a negatívabb standard elektródpotenciálú helyről a kevésbé negatív E^0 -val bíró elektród felé fognak vándorolni.

Ha az elektrokémiai rendszeren, alkalmas külső áramforrásból, áramot hajtunk keresztül, elektrolizálunk, akkor a legkevésbé negatív standard potenciálú redukciós reakció végbemenetele lesz a termodinamikailag legvalószínűbb katódos részfolyamat.



1. voltmérő, 2. ampermérő,
3. szabályozó-ellenállás, 4. elektrolit

2. ábra. Elektrokémiai cella vázlata [2]

3.2. Galvanizálás üzemi fürdőkkel

Az elektrokémiai fémleválasztás (galvanikus bevonás) technológiai paramétereinek alkalmas módon való változtatásával, ill. beállításával nagyon sokféle és sok célra alkalmazható korszerű bevonatot lehet előállítani. A galvanizálás gyakorlatában a fő feladat az, hogy a megkívánt és mindig azonos minőségű bevonatot válasszuk le az adott tárgyra, akár acélhuzalra, amihez természetesen annak felületét mindig gondosan elő kell készíteni, mely utóbbi feladat a megfelelő minőségű elektrolitikus bevonatképzés egyik legfontosabb előfeltétele [3].

Az üzemi gyakorlatban a fürdőoldatnak hosszú üzemeltetési idő alatt is egyenletes vezetőképességűnek kell lennie, kémiai kémhatása (pH) állandó kell, hogy maradjon, és nem képződhetnek benne olyan redukciós vagy oxidációs melléktermékek, amelyek a fémbevonat minőségét károsan befolyásolják. E követelmények kielégítése céljából gondosan ügyelni kell arra, hogy az oldatban a fémsó, a vezetősó és a pufferanyag megfelelő minőségű és koncentrációjú legyen.

Az elektrolizáló egyenáram *áramsűrűségének* helyes beállításához két körülményt mindenképpen figyelembe kell venni. Egyrészt a finomszemcsés, tömör fémbevonat előállításához általában alkalmasabb a kis áramsűrűség. Ilyenkor azonban a fémleválás sebessége, a réteg vastagodása lassú, tehát ez a technológia így nem termelékeny. Másrészt az áramsűrűség növelésekor a Faraday törvény értelmében gyorsabb a fémleválás, viszont bizonyos áramsűrűség-határon túl a fém kristályszerkezete, szemcsézete durvul, a bevonat szerkezete lazává, esetleg szivacsossá, vagy „égetté” válik. Ez utóbbi esetben a bevonat felülete matt, sötétszürke, vagy barnásszürke színű, a munkadarab élein és csúcsain pedig gyakran elágazó, vagy gumós kinövések, könnyen lepergő, durva porszerű szemcsék vannak. A korszerűbb, nagy teljesítményű, tömény és többnyire komplex sókat tartalmazó fürdőkben melegítéskor és keveréskor nagyobb áramsűrűség engedhető meg, tehát termelékenyebb bevonatképzést tesznek lehetővé. Az ilyen fürdőkben a szemcsefinomságot még a fürdőhöz adagolt szemcsefinomító adalékokkal is javítják.

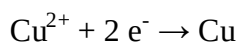
A másik fontos üzemi jellemző, a *hőmérséklet* növelése több tényezőre van hatással. Melegítéskor csökken az oldat viszkozitása, növekszik az ionok mozgékonyasága, ennek megfelelően diffúziós képességük is, valamint az oldat vezetőképessége, de változik a fémionok leválási potenciálja és a hidrogén-túlfeszültség is. Mindezek a változások erősen befolyásolják az elektródpolarizációt, az elektródokon zajló folyamatok irányát és hatásfokát, így természetesen nagymértékben kihatnak a leváló fém tulajdonságaira is.

A *fürdőoldat keverése* - végezzék azt mechanikus keverővel, levegő átbuborékoltatásával, a folyadék szivattyúval való áramoltatásával vagy katódmozgatással - elsősorban a gyors fémleválást követő koncentrációváltozásokat, valamint a fürdőtér helyi túlmelegedését vagy lehülését akadályozza meg. Az egyenletes fürdőhőmérséklet és az egyenletes koncentráció eloszlás a fürdőben fontos előfeltétele az előírt áramjellemzők állandó értéken tartásának. A fürdőoldat keverésének azonban adódhat hátrányos hatása is, mégpedig elsősorban akkor, ha a fürdőnek már jelentősebb a szilárdanyag (iszap) tartalma. Ilyenkor az iszap túlzott mértékű felkavarása által akár még a kolloidális méretűeknél jóval nagyobb mechanikai szennyeződések is eljuthatnak a katód felületéhez és ott megtapadva abba be is épülhetnek. Annyi bizonyos, hogy a katód közelébe jutva károsan befolyásolják a túlfeszültségi, azaz végül is a fémleválási folyamatokat (egyenetlen és szennyezettebb fémréteg, pórusképződés). Ilyen hibák megelőzése céljából elengedhetetlen a fürdők üzem közbeni folyamatos, de legalább gyakori időközönkénti szűrése, rendszeres ellenőrzése, tisztítása és karbantartása.

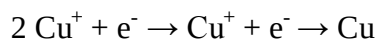
3.3. Kénsavas réz-szulfátos elektrolit

Rézbevonatok előállításának módja már az ókorban is ismert volt. Már az egyiptomiak is használták edények és különböző figurák díszítésére a rézbevonatot. Az első elektrolitikus rézleválasztást Cruikshank végezte 1801-ben. Az első savas rézelektrolittal 1810-es leírásokban találkozunk. 1840-ben már kereskedelmi jelentőségű szabadalmaztatott savas rézeljárást alkalmaztak.

A rezet vegyületei egy- és két vegyértékű formában tartalmazzák. A savas elektrolitból a réz leválasztása réz-szulfátból, azaz réz(II)-ionokból történik:



Vannak olyan vélemények is, hogy ez a folyamat két lépésben megy végbe:



A savas rézfürdők elterjedésében egyszerű összetétele fontos szerepet játszott. A leválasztáshoz szükséges fémionokat a réz-szulfát biztosítja, míg a vezetőképességért a kénsav a felelős.

A savas rézelektrolitokkal leválasztott bevonatok jellemző tulajdonságai: a jó fedőképesség, jó makroszóróképesség, jó mikroszóróképesség, valamint a nagy duktilitás.

A savas rézfürdők magasabb áramsűrűségeen csak katódmozgatás és levegőkeverés mellett működnek. A bevonat rétegvastagságát alapvetően a galvanizálási idő és az alkalmazott áramsűrűség határozza meg [4].

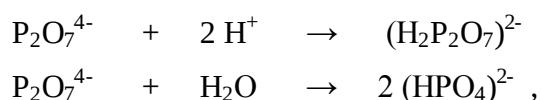
A hagyományos kénsavas réz fürdők viszont nem alkalmasak az előzőekben említett gyártási folyamatok közül a galvanizálás első lépéseként, mert ennél az eljárásnál előfordulhat a fürdőbe merülő acél aktív felületére egyszerű kémiai redukcióval is lehetséges rézkiválás (ún. „cementálódás”) veszélye. Ez utóbbi folyamat miatt nem használható egyedüli és kezdeti fürdőként, ugyanis kedvezőtlenül befolyásolja az elektrokémiai úton leválasztott galvánréz bevonat tapadását és az egyenletes, ép rétegkiépülés lehetőségét a tartós galvanizálás során. Ugyanakkor kiválóan alkalmasak egy jól tapadó kezdeti réz réteg (pl: pirofoszfátos fürdőből leválasztott réz) további vastagságnövelésére, azaz volumenében nagyobb mennyiségű és vastagságú réz réteg kialakítására.

3.4. Réz-pirofoszfátos galvánrezező fürdő

Napjainkban a pirofoszfátos fürdőket a mikroelektronikai iparban is egyre elterjedtebben használják, például a nyomtatott áramköri lapok, panelek furatainak rézzel történő fémzésére. Ezek a fürdők ugyanis nem tartalmaznak különösebben toxikus és/vagy korrozív komponenseket, viszont kifejezetten jó szóróképeséggel rendelkeznek.

A pirofoszfátos galvánréz fürdők fő komponensei a réz(II)-pirofoszfát (kristályvizes sója a $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), a kálium-pirofoszfát ($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$) vagy a nátrium-pirofoszfát ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$), a nitrát és az ammónia. A vízben oldott pirofoszfátok $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ anionjai a Cu^{2+} kationokkal a gyengén-közepesen lúgos, 7-11 közötti pH tartományban főleg $\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$ és $\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)^{2-}$ negatív töltésű komplex anionokat képeznek. Ebben a pH tartományban ezeknek a komplex anionoknak a stabilitása csak közepes, aminek egyértelmű jele ezekben az oldatokban lassan végbemenő hidrolízis.

A $\text{pH} > 11$, erősebben lúgos tartományban számítani kell a Cu^{2+} ionok részleges kiválására, oldhatatlan hidroxid csapadék (szilárd fázisú kolloidális $\text{Cu}(\text{OH})_2$) formájában); $\text{pH} < 7$ tartományban, a savasabb oldatokból viszont a $\text{CuH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ vagy a $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ precipitátumok lehetséges kiválása jelenthet gondot: a lúgos pirofoszfátos oldatok savanyításakor ugyanis a pirofoszfát anionok protonálódnak:



és mindezekből következően, azaz a „szabad” pirofoszfát anionok koncentrációjának csökkenésével, a réz-pirofoszfát komplexek is kezdenek felbomlani, a galvánfürdő pedig fokozatosan elveszti a stabilitását.

A pirofoszfátos fémoldatokból a rézen kívül egyébként a nikkel, a cink, az ón és ezen fémeknek az ötvözetek is leválaszthatók katódos redukcióval. A sárgarezek (réz-cink ötvözetek) sikeres leválasztása céljából e fürdők réztartalmát alacsony, míg a cinktartalmat nagyobb koncentráció-értéken kell tartani, továbbá általában is figyelemmel kell lenni a leválasztandó fém(ek) és a pirofoszfát komplexképző megfelelő ionarányára, az elektrolit oldatok kálium-pirofoszfát (esetleg nátrium-pirofoszfát) főösszetevőjére, mely a szükséges pufferhatást és fürdőstabilitást biztosítja, közelítőleg 8,5-es pH mellett. A pirofoszfátos sóoldatok elektrolízisét tekintve, a vízbontás katódos folyamata (azaz a hidrogén-leválás) egyébként erősen gátolt az ilyen típusú elektrolit-oldat rendszerekben. Ezeknél a pirofoszfátos fürdőknél tehát a rézleválasztás során csekélyebb mértékű katódos H_2 fejlődés figyelhető meg, a pirofoszfát ionok erősebb felületi adszorpciója következtében. A pirofoszfátos rézbevonat általában jól tapad és egyenletes rétegben épül ki az elektrokristályosodás során. A nyomtatott áramköri lapok furatfémzésére használt egyik ilyen típusú pirofoszfátos galvánrezező fürdő jellemző, és a szokásos analitikai módszerekkel meghatározott ionos összetevők koncentráció tartományai az alábbiak [5] /1M = 1 mol·dm⁻³/:

Réz, Cu^{2+}	22 – 38	g/dm ³ (0,35 – 0,60 M)
Pirofoszfát, $P_2O_7^{4-}$	150 – 250	g/dm ³ (0,86 – 1,44 M)
Nitrát, NO_3^-	5 – 10	g/dm ³ (0,08 – 0,16 M)
Ammónia, NH_3	1 – 3	g/dm ³ (0,06 – 0,18 M)
Ortofoszfát, HPO_4^{2-}	< 113	g/dm ³ (< 1,18 M)
Szerves adalék(ok)	igény/szükség szerint.	

Korábbi tapasztalatok szerint, alkalmas nitrát só jelenlétében növelni lehet a maximálisan megengedhető áramsűrűséget is, mivel a nitrát ionok, mint hidrogén-akceptorok, előnyösen csökkentik a katódos polarizációt. Ez utóbbi folyamat, például KNO_3 só jelenlétében, az alábbi reakcióval szemléltethető:



a nitrát anionok tehát segítenek a katód felületről eltávolítani a rézzel együtt leváló hidrogént, ami az elektród potenciáljának eltolódását (polarizációját a hidrogén-elektrod potenciálja irányába) és emellett az áramhatásfok nem kívánt csökkenését is okozza.

A folyamatos sorokon alkalmazott pirofoszfátos galvánrezező fürdők jellemző összetevői is általában a fentebbieknek megfelelőek, mint ahogy a kutató munka során használt üzemi fürdő adataiból (1. táblázat) is látható.

- 1. táblázat.** A laboratóriumi méréseknél használt üzemi pirofoszfátos fürdők („CuP”) összetevői és a jellemző koncentráció-értékek

Fürdő	Paraméter	Egység	Min. érték	Max. érték	Technológiai érték
CuP	Cu	g/l	21	27	26,5
	P ₂ O ₇	g/l	130	210	200
	P ₂ O ₇ /Cu (faktor)		6,5	8,5	7,5
	NH ₄	g/l	0,7	2	2
	NO ₃	g/l	8	28	14
	Fe	g/l	0	1,5	1,3
	Pb	g/l	0	0,15	0,03
	Cl	g/l	0		0,04
	SO ₄	g/l	0		0
	Hőmérséklet	°C	48	50	48
	pH		8,9	9,3	8,9
	rétegvastagság	µm			~1
	j	A/dm ²			9,8

3.5. Folyamatos soron galvánrezezés

A folyamatos huzalgalvanizáló berendezések esetében a több lépésben felülettisztított, majd vízzel is gondosan leöblített, nedves felületű acélhuzal először a meleg pirofoszfátos galvanizáló kádakon (3. ábra) fut keresztül. A 3. ábrán, még oldattal feltöltetlen állapotban, jól látszanak a hosszú és egyenes ívben meghajlított anód vályúk, melyek alul viszonylag sűrűn perforáltak, hogy a fürdőfolyadékot folyamatosan és intenzíven lehessen áramoltatni a cellákban. Ezek a rozsdamentes acélból, tehát az elektrokémiai redox folyamatok szempontjából inert, de elektromosan jó vezető anyagból készült vályúk (kontaktfelületek) vezetik át az áramot a vályúk aljára helyezett rézanód rudakba, melyeknek gyakorlatilag a fürdőfolyadékkal érintkező teljes felülete képezi az oldódó anódfelületet. Ezen a felületen átfolyó áram hatására jut elektrolízis közben az oldatba folyamatosan a réz (anódos oxidáció, illetve ún. „anódkorrózió”), és válnak ki a rézionok a katódnak kapcsolt acélhuzal felületére (redukció, ill. katódos leválás).



3. ábra. A folyamatos huzalgalvanizáló berendezés egyik kádjának belépő oldaláról, felülnézetben készült fénykép felvétel: feltöltetlen állapot, újraindítás előtt

A pirofoszfátos galvánrezező fürdőből leválasztott rézbevonat további vastagítása céljából egyébként célszerűen az egyszerű összetételű kénsavas réz-szulfátos fürdőket szokták használni ilyen folyamatos galvánrezező sorokon, hiszen ebben a lépésben már nem az elektrokémiai szempontból sokkal negatívabb elektródpotenciálú vas (acél) felületére, hanem már a rézzel bevont felületre történik a réz leválasztása. Sárgarézt ötvözetbevonatok kialakítása érdekében ezt követően pedig többnyire enyhén savas cink-szulfátos fürdőkkel dolgoznak a megfelelő vastagságú cinkbevonat ráépítése céljából.

4. HULL-CELLÁS VIZSGÁLATOK

A galvántechnika gyakorlatában ma már viszonylag elterjedten, ún. Hull cellákban is végeznek laboratóriumi ellenőrző méréseket, ún. lemezvizsgálatokat, amelyekkel a gyártás közben vett fürdőmintákkal viszonylag kényelmesen vizsgálható, hogy a különböző és kis mértékben mindig változó munkakörülmények vagy esetleges zavaró hatások között milyen bevonatok képződnek az áramsűrűséget változtatva adott hőmérsékleten. Ebben a különleges geometriai kialakítású Hull cellában a katódlemez nem párhuzamos az anóddal, minek következtében állandó erősségű cellaáramnál a katódos áramsűrűség a katódlemez egyes pontjain más és más lesz.

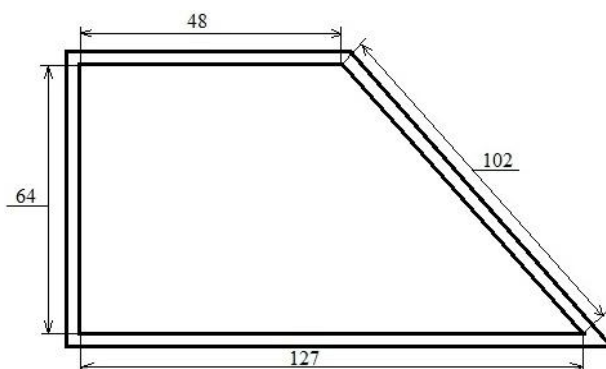
A bevonat különböző helyein észlelt jelenségekből így következtetések vonhatók le az áramviszonyokra, a bevonat és elektrolit tulajdonságaira vagy azok megváltozásaira.

4.1. A lemezvizsgálatok jelentősége

A galván elektrolitok lemezvizsgálatának az üzemi gyakorlatban egyébként elsődlegesen az a célja, hogy a galvanizálás körülményeit laboratóriumi körülmények között többé-kevésbé utánózva, az üzemeltetéshez hasznos kiegészítő adatokat és ismereteket nyerjen. A lemezvizsgálatokkal ugyanis megállapíthatók, hogy a fémleválasztás körülményei (áramsűrűség, hőmérséklet, az elektrolit keverése, az elektrolit összetétele, adalékanyagok mennyisége és minősége, az elektrolit pH-ja stb.) milyen módon befolyásolják a fémbevonat minőségét; valamint azt is, hogy az elektrolit szennyezettsége és annak mértéke milyen módon hat a fémleválasztásra és a galvánbevonat minőségére.

4.2. A vizsgáló berendezés

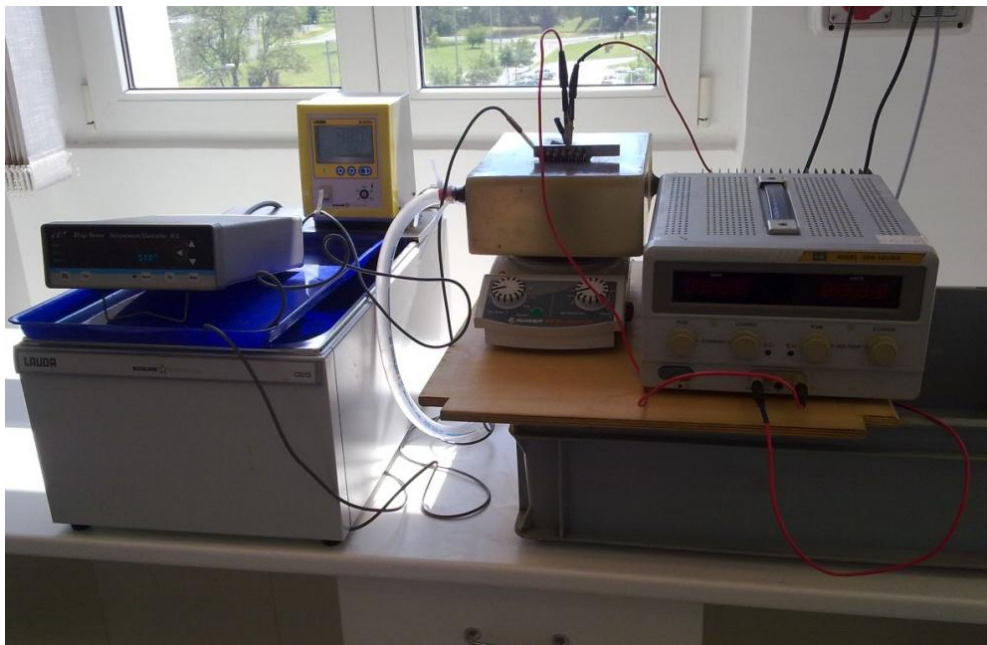
A Hull cella az elektrolitok vegyi hatásának ellenálló anyagból kell készüljön, térfogata szokásosan csak 250 cm^3 , melynek előnye a kevés elektrolit szükséglet. Az elektrolit előírt hőmérsékletét, pH értékét és szükség esetén mozgását biztosítani kell.



4. ábra. A Hull cella méretei mm-ben

Az anód anyaga a vizsgált elektrolitnak megfelelő, 64 mm hosszúságú, legfeljebb 5 mm vastag, magassága a jó elektromos csatlakozást segíti. A katód célszerűen 0,5-1 mm vastagságú lemez, melynek hossza 100 mm, magassága lehetővé teszi a jó elektromos csatlakoztatást. Áramforrásként célszerű olyan egyenirányító berendezést használni, amely a hálózathoz csatlakoztatható, az üzemi feltételeknek megfelelő egyenáramot ad le 0-10 V feszültség-tartományban, a cellaáram erőssége 0-12 A tartományban fokozatmentesen szabályozható, s el van látva egyenes vonalú mozgást végző szabályozható keverővel.

Ezen paraméterek alapján építettük meg az 5. ábrán látható, termosztáttal közel állandó hőmérsékleten tartható laboratóriumi cellát a szükséges segédberendezésekkel (szabályozható DC tápegység, mágneses keverő, digitális hőmérő, pH mérő) együtt.

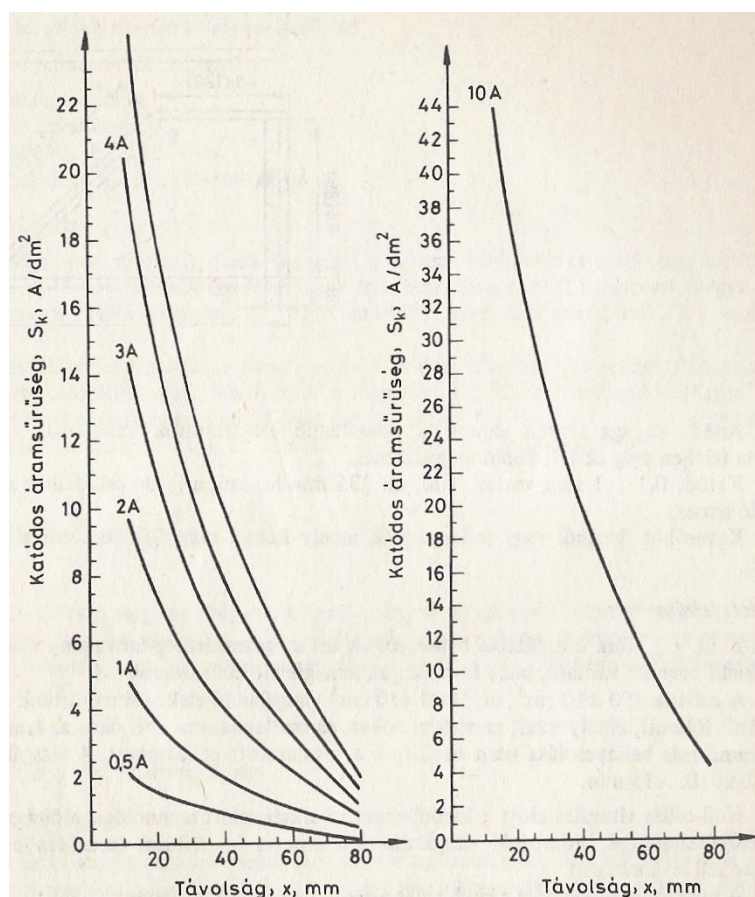


5. ábra. Az intézeti felülettechnikai laboratóriumban összeállított Hull cellás berendezés fényképe

4.3. A vizsgálat végrehajtása

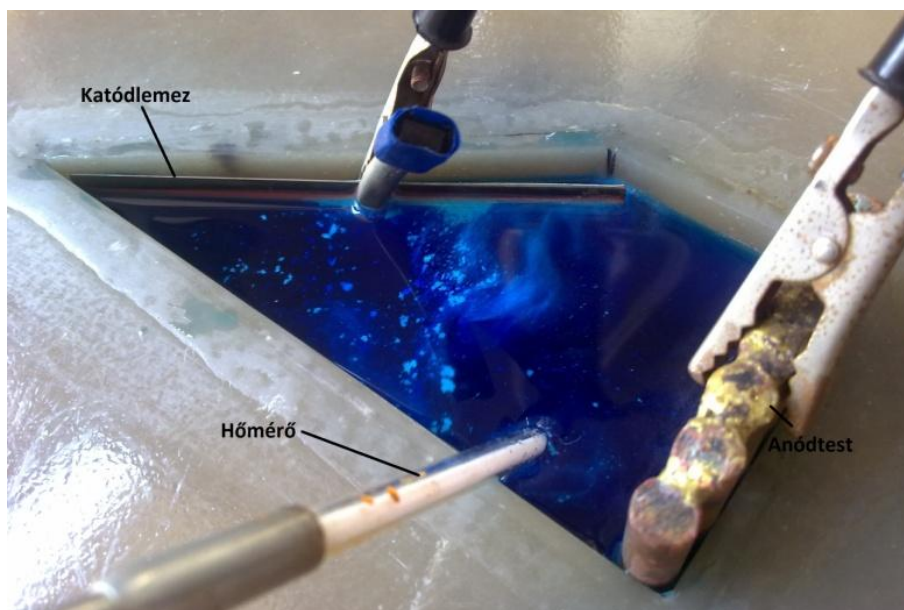
Körülbelül 250 cm³ elektrolitot bemérünk a cellába. Az anódot a cellába helyezzük és csatlakoztatjuk az áramforráshoz, majd a galvanizálási technológia előírásainak megfelelően előkészített (oxidmentesített, zsírtalanított) katódlemez is a cellába helyezzük és csatlakoztatjuk az áramforráshoz. Ezután bekapcsoljuk a cellaáramot. Az áramot úgy kell megválasztani, hogy a legfontosabbnak ítélt áramsűrűség tartomány a 6. ábrán látható görbék középső szakaszára essen. Amennyiben szükséges megindítjuk a keverést. Az előírt vizsgálati időtartam leteltével (rendszerint 10 perc múlva) az áramot kikapcsoljuk, majd kiemeljük a katódlemez a cellából, desztillált vízzel leöblítjük és szobahőmérsékleten szárítjuk.

Az áramsűrűség értékei a katódlemez 0,6-8,3 cm tartományára érvényesek [6]. A Hull cellában kialakuló áramsűrűség tartományok közvetlenül leolvashatók a lemez és a 6. ábra segítségével.



6. ábra. A helyi áramsűrűség a katódon (S_k) a távolság (X) függvényében, különféle cellááramok esetén, 250 cm^3 – es Hull cellában [7]

A saját laboratóriumi kísérleteinkhez réz-pirofoszfát elektrolitot használtunk, melyet friss és használt formában is kipróbáltunk. Az anód nagy tisztaságú réz rudakból összeállított és méretre igazított, melyet kénsav és salétromsav elegyben a vizsgálatok elvégzése előtt pácoltunk. Katódlemezként acéllemez állt rendelkezésünkre, melyet először szappanos vízzel és acetonnal zsírtalanítottunk, majd sósavban körülbelül 10 percig pácoltunk. A galvanizálást kezdetben 10 percig, majd 0,5 percig végeztük 5 A áramerősséggel, $45\text{ }^\circ\text{C}$ -on. A megfelelő idő leteltével a lemezt kiemeltük a cellából desztillált vízzel leöblítettük és szobahőmérsékleten szárítottuk.



7. ábra. Kívülről temperált vizsgálatra összeállított Hull cella

Faraday I-II. törvényei [8] szerint a katódon leválasztott fém, esetünkben réz tömege, veszteségmentes leválást, azaz 100 %-os katódos áramhatásfokot feltételezve leírható az alábbi összefüggéssel:

$$m = \left(\frac{Q}{F} \right) \times \left(\frac{M}{z} \right)$$

ahol:

m = az elektrolízis során leváló réz tömege,

Q = az elektromos töltésmennyiség,

$F = 96485 \text{ As} \cdot \text{mol}^{-1}$, az ún. Faraday-állandó,

M = a leváló fém moláris tömege és

z = az oxidációs szám változás.

(Megjegyzés: M/z mól térfogatnyi anyag elektrokémiai egyenértéksúlya)

A pirofoszfátos fürdőből Hull - cellában történt rézleválasztásnál például:

10 A/dm^2 – es áramsűrűség (j) mellett,

$\frac{1}{2}$ perces ($t = 0,5 \text{ min}$) elektrolízis során és

1 dm^2 – es katódfelületre (A) leválasztható rézmennyiség:

$$m_{\text{Cu}} = \frac{(j \times A) \times t}{96485 \frac{\text{As}}{\text{mol}}} \times \frac{63,546 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{2} = \frac{10 \frac{\text{A}}{\text{dm}^2} \times 1 \text{ dm}^2 \times 30 \text{ s}}{96485 \frac{\text{As}}{\text{mol}}} \times \frac{63,546 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{2} = 0,09879 \text{ g}$$

Ilyen körülmények között 1 dm² felületre leválasztott rézbevonat vastagsága (v) pedig, tömör és egyenletes leválást feltételezve:

$$v = \frac{m_{Cu}}{A \times \rho_{Cu}} = \frac{0,09879 \text{ g}}{100 \text{ cm}^2 \times 8,92 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} = 1,11 \times 10^{-7} \text{ cm} = 1,1 \mu\text{m}$$

A Hull cellában használt kb. 10 cm-es él hosszúságú katódlemezen az X távolság függvényében számolt j áramsűrűség értékekhez tehát hozzávetőlegesen az alábbi rétegvastagságokat lehet rendelni:

X távolság (cm)	8	7	5	4	3	2	1
S _k katódos áramsűrűség (A/dm ²)	1,8	3,4	7,2	10	13,0	17,6	25,5
v pirofoszfátos réz bevonat vastagsága (μm)	0,2	0,4	0,8	1,1	1,2	2,0	2,8

5. A LEVÁLASZTOTT RÉZBEVONATOK MINŐSÍTÉSE

5.1. Porozitás vizsgálat az ún. feroxil tesztvizsgálattal

(ASTM B 733 – 04 szabvány 9.6.1 pontja szerint eljárva)

A feroxil reagens kálium-ferricianid (10 g/l) és nátrium-klorid (5 g/l) vizes oldata. A ferricianid-ionok a vasalap oldódásából származó vas(II)-ionokkal turnbullkék keletkezése közben reagálnak.

A vizsgálat kivitele a következő: a reagens oldattal megnedvesített szűrőpapírt 10 perc időtartamra a megfelelően (szerves oldószeres zsírtalanítás, illetve vizes semleges oldószerrel, majd acetonnal és alkoholban mosással tisztítás, legvégül levegős szárítás) előkészített vizsgálandó felületre (mintalemezek) helyezzük. Ez idő eltelte után levesszük és megszáritjuk. A vizsgálandó tárgy és a vizsgálóoldat hőmérséklete szobahőmérsékletű. A tesztet elvégezhetjük a tesztoldatba merítéssel is, 30 másodpercig.

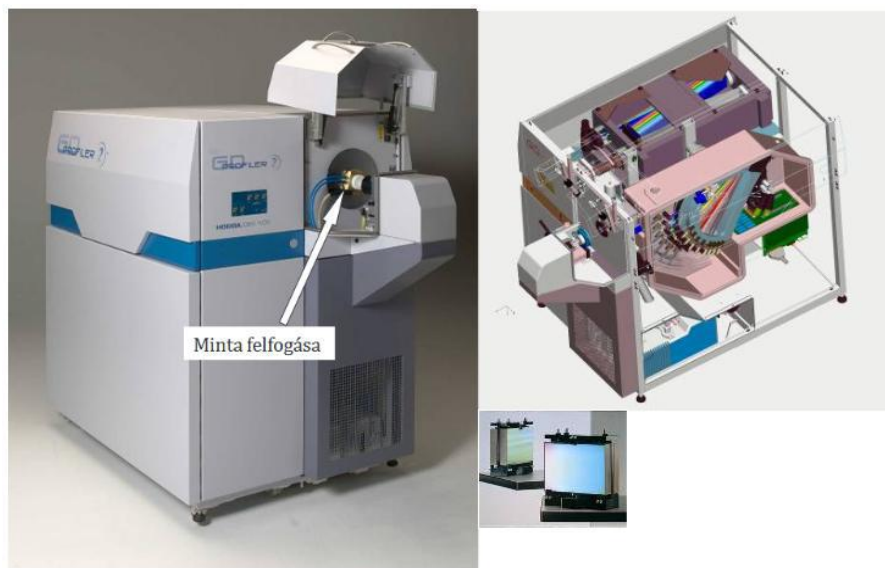
A szűrőpapíron lévő kék foltok száma adja a bevonat pórusainak számát [9].

5.2. GD - optikai emissziós spektroszkópos vizsgálatok

Szilárd fém- és fémötvözet minták gyártásközi ellenőrzésére a szikra- vagy ívgerjesztésű spektrométereket elterjedten használják a kohászatban és a fémiparban. A Metallurgiai és Öntészeti Intézetben található „GD Profiler 2” típusú berendezés különleges gerjesztő forrásának (Grimm-féle lámpa [10]) köszönhetően viszont különleges felületanalitikai vizsgálatok is elvégezhetők akár elektromosan vezető, félvezető vagy akár elektromosan szigetelő tulajdonságú anyagok és rétegek/bevonatok elemi összetételének a meghatározására mintegy 200 μm -es mélységig, ún. profilelemzéssel. A legalább egyik oldalán sík felületű mintát a készülék vizsgáló „ablakához” (átmérője 4 mm) csatlakozó vákuumkamrába (ún. kisülési cellába/lámpába) töltött alacsony nyomású inert gáz, esetünkben argon gerjeszti úgy, hogy ezt a töltőgázt rádiófrekvenciás fűtéssel hozzuk plazma állapotba. A lámpa különleges geometriai kialakítása olyan, hogy a minta felületétől 0,1 - 0,3 mm távolságra egy kör alakú, 4 mm átmérőjű anód és a minta közé kapcsolt 13,56 MHz frekvenciájú rádiófrekvenciás tér Glimm-kisülést indít az anód és a minta felülete közötti térben. A kisülés hatására a minta felületéről atomok porlasztódnak be a kisülési tér (hideg!) plazmájába, itt gerjesztett állapotba kerülnek és fényt bocsátanak ki.

A fénysugárzás atomszínkép jellegű, azaz viszonylag vonalszegény és széles koncentráció tartományban lineáris az összefüggés a koncentráció és az intenzitás között.

A keletkezett fényt a cső alakú anódon keresztül az optikai emissziós spektrométer rácsára vezetjük, ahol megtörténik a fénynyaláb hullámhossz szerinti felbontása és egy körív mentén elhelyezett detektorok irányába való leképezése. A beépített detektorokkal történik az egyes elemek által kisugárzott fény intenzitásának mérése, majd ebből nemzetközi etalonokkal történt kalibrálás után a koncentráció kiszámítása. Ezen polikromátoros vagy szimultán mérőberendezéssel időben egyszerre lehetséges a mintában lévő elemek mérése, de csak azoké, amelyek fénysugárzásának mérésére a detektorokat beépítették [11]. A készülék optikai rendszerének egy monokromátor is részét képezi, mellyel valamennyi elem vizsgálható.



A GD készülék spektrális tartománya: 121nm /H/ - 766nm /K/

8. ábra. A GD OES Profiler2 spektrométer: a szilárd minta felfogásának helye és a polikromátorral és monokromátorral kiépített optikai rendszer

A 8. ábrán nyíllal is megjelölt, o-gyűrűs tömítéssel szerelt, kerek nyílás elé minden olyan szilárd minta igen gyorsan felrakható, amelynek a vizsgálandó felülete elégségesen sima a megfelelő tömítés biztosítása érdekében. Ezután a néhány száz Pascal nyomású argonion plazma gerjesztéssel a felülettől egyenletesen befelé haladva folyamatosan porlasztható és elemezhető a minta. A kialakuló kráter pillanatnyi mélysége a vizsgálati, illetve gerjesztési idővel arányos, mely utóbbi paraméter függvényében regisztráljuk a detektorok jelét Voltban a függőleges tengelyen.

5.3. Pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételek készítése a bevonat felületéről

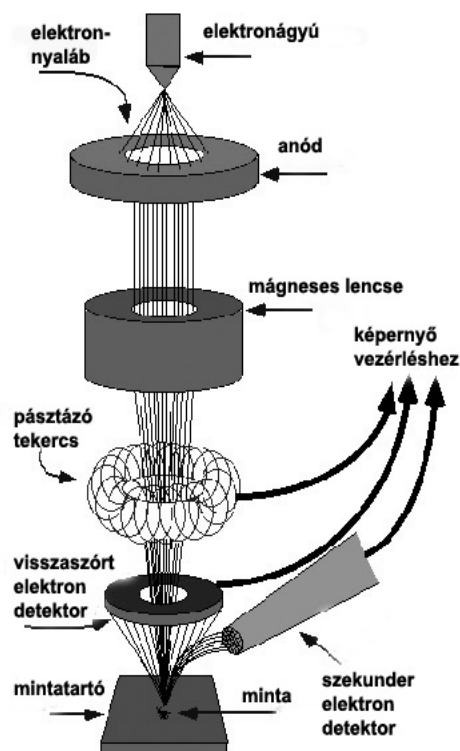
A hagyományos optikai mikroszkóp felbontóképessége a diffrakciós korlát miatt optimális esetben sem jobb (200 – 300) nm-nél. 20. század elején a tudomány fejlődése azonban ennél jobb felbontást igényelt, és ekkorra már a technikai feltételek is adottak voltak az elektronmikroszkópok kifejlesztéséhez.

Az első pásztázó elektronmikroszkópot (scanning electron microscope = SEM) Max Knoll hozta létre 1935-ben. Az első kereskedelmi pásztázó elektronmikroszkóp azonban csak az 1960-as években jelent meg. A nehézségeket elsősorban a pontos pásztázó elektronika létrehozása jelentette. Azóta a SEM rendkívül elterjedt eszközzé vált, több tízezer példány működik szerte a világon. A népszerűség oka egyrészt az, hogy a vizsgálandó minta előkészítése viszonylag egyszerű, vékonyítást nem igényel.

Másrésről, bár jobbra csak a minta felületének közeléből kapható információ, a legjobb mikroszkópokkal szerkezeti, topografikus és összetételbeli adatokat is nyerhetünk.

A SEM a pásztázó technika elvét alkalmazza, amely a soros, pontról-pontra létrehozott képképzést használja. A mikroszkóp fontosabb egységei: elektronforrás, objektív lencse, pásztázó tekercsek, detektor(ok), mintatartó. A pásztázó elektronmikroszkóp felépítése a 9. ábrán látszik. Az elektronmikroszkópokban az elektronok forrása az elektronágyú. Az elektronágyúban az elektronokat szolgáltató katód kétféle lehet:

1. Izzókatódos, amelynek anyaga volfrám (W) vagy lantán-hexaborid (LaB_6). Az izzókatódos forrás vákuumigénye ($10^{-3} - 10^{-5}$) Pa.
2. Téremissziós forrás (field emission gun = FEG), általában W hegygel. Ezt a forrást hidegkatódos forrásnak is szokták nevezni, mivel az elektronokat nem a katód hevítésével, hanem elektrosztatikus térrel nyerjük ki a fém felületéből. A téremissziós forrás vákuumigénye jóval nagyobb $\sim 10^{-8}$ Pa.

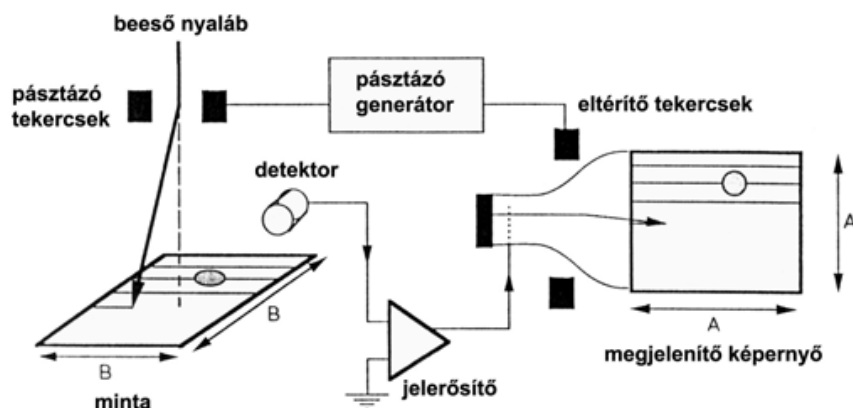


9. ábra. A pásztázó elektronmikroszkóp felépítése

A katódból kilépő elektronokat elektromos tér gyorsítja a szükséges energiára. A pásztázó elektronmikroszkópban elektronok maximális energiája általában $E_{\text{max}} = (30 - 40)$ keV. A legtöbb mikroszkópban az elektronok energiája szabályozható. A forrásból kilépő nyalábot elektromágneses elven működő lencse fókuszálja. Az elektronmikroszkópokban alkalmazott elektron lencsék a Lorentz erőhatás alapján működő mágneses lencsék.

A mágneses lencsék képalkotása analógiát mutat a vékony optikai lencsék képalkotásával. Ez az analógia azonban általában csak kis nyaláb-nyílásszög esetén teljesül ($u \sim 10$). Az elektronok a lencsében spirális pályán mozognak. A lencse fókusz távolsága az elektromágneses áramával szabályozható. A nagyítástól függően a nyaláb átmérője a mintán az objektív lencse segítségével változtatható. A legjobb mikroszkópok esetén a nyaláb minimális átmérője a mintán ~ 1 nm.

A sokszor az objektív lencsével összeépített pásztázó tekercsek segítségével a nyaláb sorról-sorra végigpásztázza a minta felületét. Az elektronnyaláb a mintából különböző „termékeket” vált ki. A SEM-ben általában a szekunder elektronokat (SE), a visszaszórt elektronokat (backscattered electron = BSE) és a röntgen fotonokat használjuk a kép készítésére.



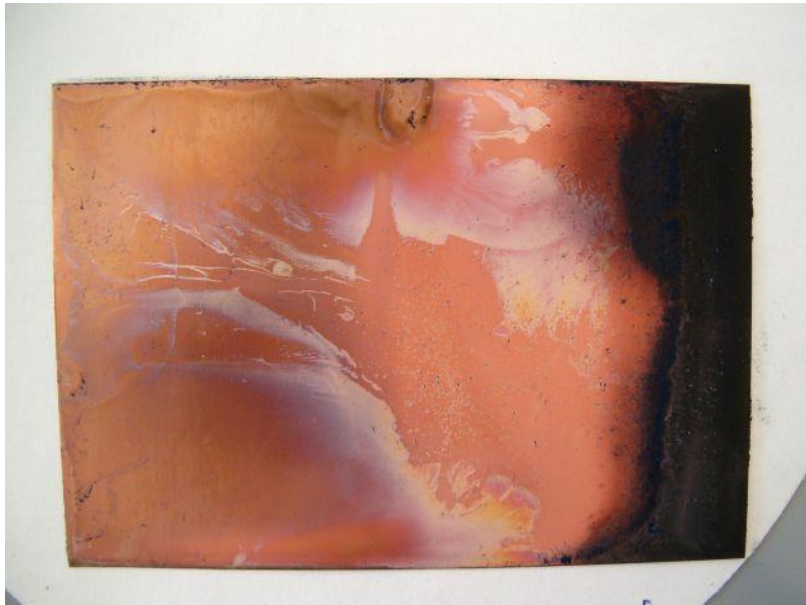
10. ábra. A pásztázó elektronmikroszkóp működésének elve

A minta felületét pásztázó elektronnyalábot a pásztázó generátor vezérli. Ugyanez a generátor vezérli pontról-pontra a képernyő pontjainak aktiválását. A nyaláb által kiváltott elektronok vagy röntgen fotonok intenzitását az adott termékre érzékeny detektor érzékeli. A detektorok jele modulálja a megjelenítő képernyő pontjainak intenzitását. Ha a minta felületének emissziója megváltozik, akkor ez a változás látszik a képernyőn. A pásztázó mikroszkópokban általában a szekunder elektron képet használják.

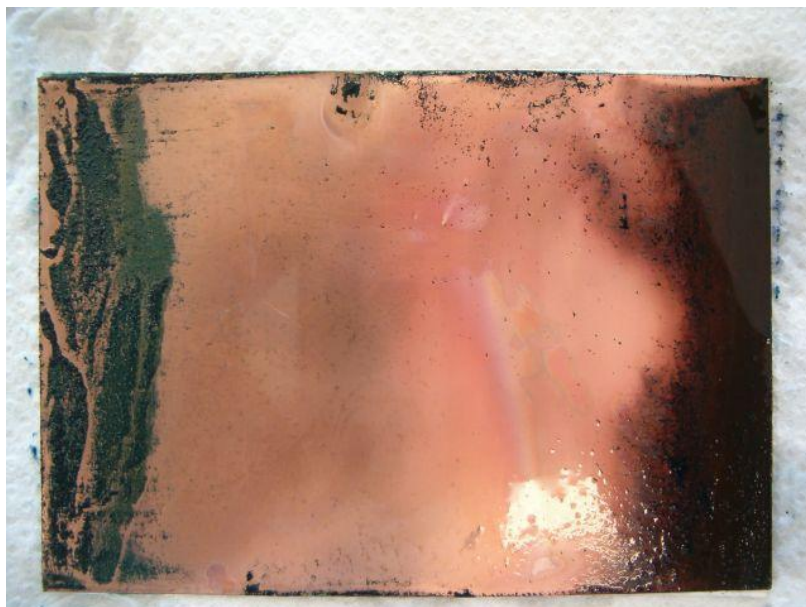
A nyaláb által a külső elektronhéjakról kilökött szekunder elektronok energiája széles eloszlású, de kis energiával rendelkeznek ($E < 50 \text{ eV}$), így ezek az elektronok csak kis mélységből (1 - 10 nm) érik el a felszínt. Ezért a szekunder elektron kép elsősorban a felület közeli vékony rétegről hordoz információt, és jobbra a felületi morfológia vizsgálatára használatos. Minthogy a pásztázó elektronmikroszkóp mélységélessége fordítottan arányos a nagyítással, ezért a szekunder elektron kép sajátossága, hogy kis nagyítás esetén nagy mélységélesség érhető el. Ilyenkor 3D minőségű képek kaphatók [12].

6. POROZITÁS VIZSGÁLATOK EREDMÉNYE ÉS ÉRTÉKELÉSE

6.1. A porozitás vizsgálatról készített képek (a feroxil tesztvizsgálat után)



11. ábra. Egy perces elektrolízis után nyert rézbevonat felületén kékes csapadékkiválás (a baloldalon), és kicsiny pontokban az ép rézbevonatos részeken

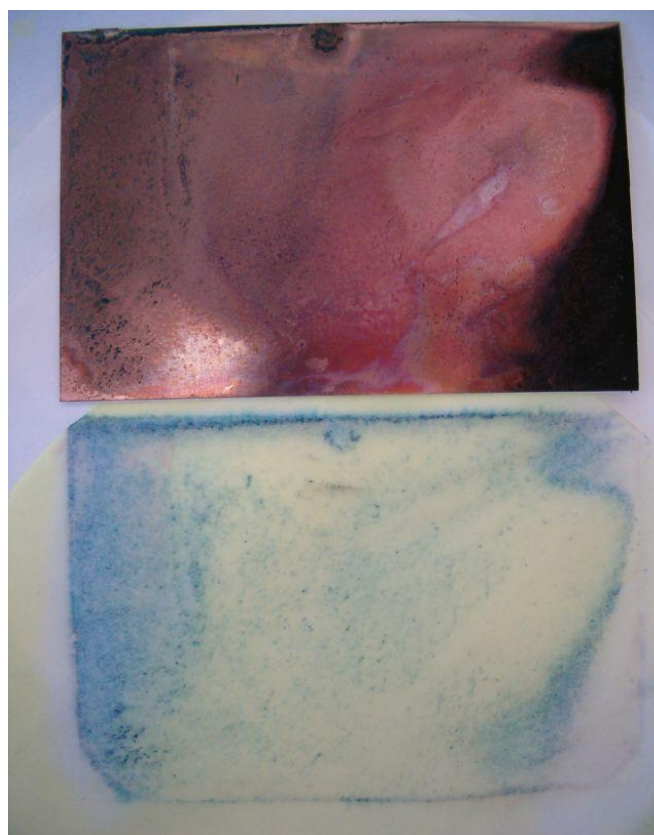


12. ábra. Félperces elektrolízis után nyert rézbevonat fényképe a feroxil vizsgálat után. A jobb oldali rész rossz minőségű, „égett” rézleválás



13. ábra. Félpérces elektrolízis után nyert rézbevonat fényképe a feroxil vizsgálat után. A jobb oldali rész rossz minőségű, „égett” rézleválás (első ismétlés).

A Hull cellás vizsgálat mintalemezének bal szélén jól kivehetők a kékes foltok, ahol a legvékonyabb volt a rézbevonat és a legnagyobb mértékben érintkezhetett és reagálhatott az indikátor oldat a vassal.



14. ábra. Félpérces elektrolízis után nyert rézbevonat fényképe és a szűrőpapírral átítatott feroxil teszt eredménye (második ismétlés)

A feroxil teszt a vizsgált esetekben is elégségesen érzékenynek és alkalmasnak bizonyult a vékony galvánréz bevonatok pórusainak a kimutatására. A frissen galvanizált felületű mintákat mintegy fél percre érintkeztetve az oldattal, vizes öblítés után szabad szemmel is kivehetők voltak a pontszerű kékes foltok, ahol a reagens-oldat reakcióba léphetett a vas alappal. A készült fényképfelvételek közül a szűrőpapírra átvitt kék foltok (feroxilos nyomtat) látszanak élesebben, és ezen a fényképfelvételen jól kivehető, hogy a Hull cellás vizsgálat mintalemezének a középső részén is vannak pórusok, ahol mintegy $1\text{ }\mu\text{m}$ -es vastagságban vált le a pirofoszfátos fürdőből a réz. (Ebben a tartományban az áramsűrűség $10\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ körüli értékű volt.)

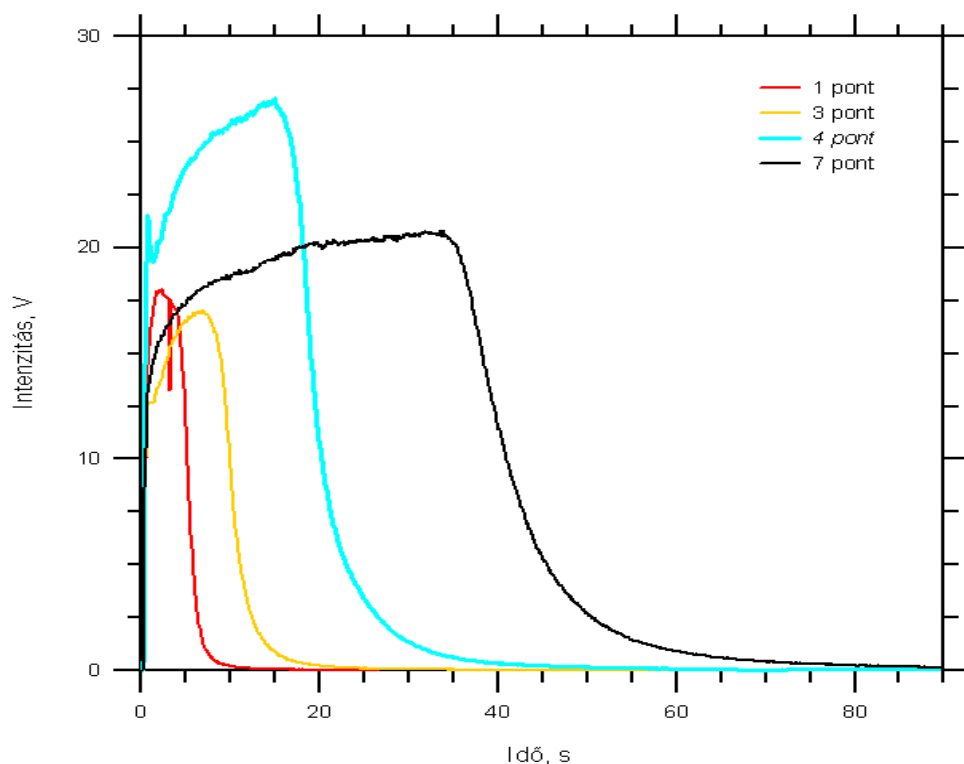
6.2. GD spektroszkópiás mélységprofilok

A Hull cellában a mintalemezekre leválasztott pirofoszfátos réz bevonat porozitásának és vastagság változásának kimutatására a GD optikai emissziós spektroszkópiát alkalmaztuk ezzel kimutatva, hogy alacsony áramsűrűségek mellett olyan vékony a $\frac{1}{2}$ perc alatt leváló réz bevonat, hogy igen magas lehet a porozitása. Ez a nagymértékű porozitás abból következik, hogy a leválás során nincsenek megfelelő körülmények (idő, áramsűrűség) az elégséges mennyiségű réz leválásához, ezért kisebb-nagyobb területek maradhatnak összeülő bevonat nélkül. Azokon a területeken, ahol ugyan leválik minimális réz, de vastagsága csupán néhány atomsornyi, még ott is előfordulhat, hogy a feroxilos tesztek során létrejön a korábban ismertetett reakció és porozitást jelez az indikátor.

A 15. ábrán látható a GD vizsgálat során mért mintalemez és a két hozzá kapcsolt képen az egyes vizsgálati felületekhez tartozó áramsűrűségek, az elméleti úton számított bevonat vastagságok és a GD vizsgálatkor mért réz leporlasztási ideje. Példaként említve tekintsük meg a 4-es ponthoz tartozó információkat:

- a 4-es ponthoz tartozó réz intenzitás görbéjének inflexiós pontjához tartozó idő ~ 20 másodperc, ami azt jelenti, hogy a réz réteg felületről történő teljes leporlasztásához szükséges idő 20 másodperc,
- az ugyanezen ponthoz tartozó skálákról pedig leolvasható a mért pont lemez szélétől mért távolsága, az ott kialakult áramsűrűség és az ahhoz tartozó elméleti bevonatvastagság.

A mintalemezen sorba haladva a mérési pontokhoz tartozó porlasztási idők tehát egyenesen arányosak a leválasztott réz bevonatok vastagságával, így a GD optikai emissziós spektroszkópia alkalmas a pirofoszfátos réz bevonatok vastagságának meghatározására.

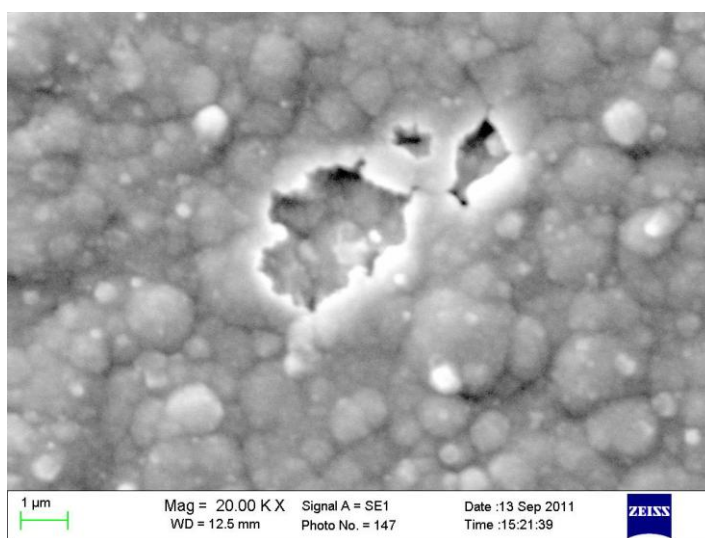


X távolság (cm)	8	7	5	4	3	2	1
S_k katódos áramsűrűség (A/dm ²)	1,8	3,4	7,2	10	13,0	17,6	25,5
v pirofoszfátos réz bevonat vastagsága (um)	0,2	0,4	0,8	1,1	1,2	2,0	2,8

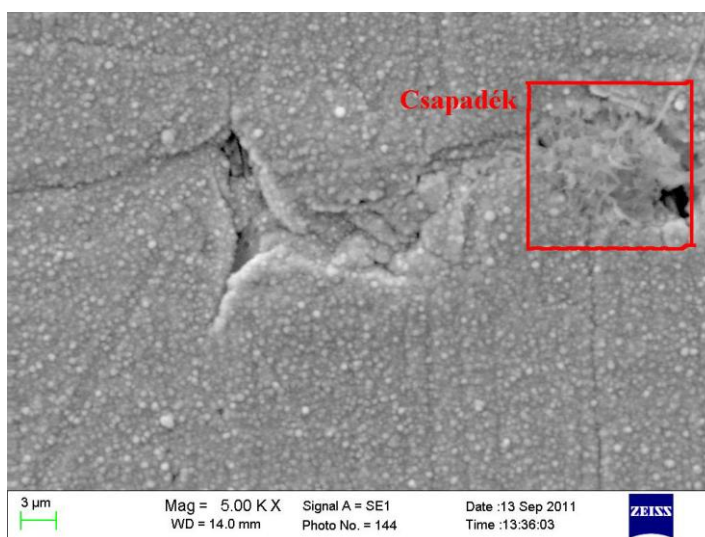
15. ábra. Szennyezetlen fürdőben leválasztott pirofoszfátos rezezett mintalemez adott áramsűrűségeen levált réz intenzitásai és a hozzájuk tartozó elméleti bevonatvastagságok

6.3. Pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételek

A feroxilos indikátor oldattal is érintkeztetett teszt lemezek egyikéről (1/2 perc alatt leválasztott rézbevonatos mintalemez) pásztázó elektronmikroszkópos felvételt is készítettünk az Anyagtudományi Intézetben. A SEM felvétel jól mutatja a rézbevonat szerkezetét és szemcsészetét. A bevonaton alig látszott repedés és lyukacsosság nyoma, és a szemcsézete pedig finomnak minősíthető. Ahol nagyobb felületrészeken (17. ábra) hiányos maradt a rézbevonat kiépülése („pórus”), ott a feroxil indikátoros vizsgálat után keletkezett csapadék (kék folt a nyomaton) is jól kivehető.



16. ábra. A kialakult réz réteg SEM felvétele feroxilos teszt után



17. ábra. A pirofoszfátos réz rétegen található nagyméretű pórus és az abban keletkezett csapadék SEM felvétele feroxilos teszt után

7. GALVÁNREZEZŐ FÜRDŐK VASTARTALMÁNAK VIZSGÁLATA

Az acélhuzal galvanizáló soron először az aktív fémek felületű acélhuzal a lúgos pirofoszfátos galvanrezező fürdővel kerül érintkezésbe. Ebben a lépésben 1 μm -nél is kevesebb réz leválasztása történik a huzal felületére, a mintegy $10 \text{ A} \cdot \text{dm}^2$ áramsűrűséggel folyó elektrolízis közben. Ennyire vékony galvanbevonatok általában csak részlegesen képesek fedni a hordozó (szubsztrát) felületét, vagyis kisebb-nagyobb mértékű pórusosságra számítani lehet, ami a fürdő vastartalmának kisebb mértékű növekedéséhez is vezethet a pórusokon keresztüli kémiai beoldódás következtében.

A fentebbi vasbeoldódási mellékreakciók tanulmányozása céljából a már korábbról megkezdett Hull cellás laboratóriumi vizsgálatainkat a közelmúltban úgy módosítottuk, hogy a leválasztási idő csökkentésével (0,5 min, illetve 1 min időtartamokra) igyekeztünk az üzemi technológiai gyakorlatához közeli mennyiségben és vastagságban rézet leválasztani az acél (teszt) katódlemezeink felületére az üzemtől kapott fürdőoldatból elektrolizálva.

A laboratóriumi vizsgálati körülmények főbb paraméterei az alábbiak voltak:

- Elektrolitoldat azonosítója: pirofoszfátos, üzemi
- Hull cella: 250 cm^3 -es, temperált és mechanikai keverővel ellátott
- Galvanosztikus áramellátás: 5 A (állandó) áramerősséggel elektrolízis
- Hőmérséklet: $\sim 45\text{-}47^\circ\text{C}$ (közel állandó)

7.1. Növelt vastartalom melletti Hull cellás vizsgálatok eredménye

A pirofoszfátos galvanrezező fürdők oldott vastartalma az üzemi tapasztalatok szerint akár néhány g/l-es koncentrációig is megemelkedhet, melynek esetleges káros hatását igyekeztünk laboratóriumi körülmények között ellenőrizni. A Hull cellás vizsgálatokhoz az üzemi pirofoszfátos fürdő oldatot használtuk, melyhez vas(II)-szulfát-heptahidrát ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) só adagolásával igyekeztünk az oldott vastartalmakat beállítani. A meleg ($\sim 45^\circ\text{C}$ -os) fürdőkhez keverés közben adagoltuk a vassót, majd a fürdők pH-ját ammónia ($\sim 25\%$ -os NH_3 oldat) hozzá csepegtetésével állítottuk be $\sim 8,5$ pH-ra. 1, 3 és 5 g/l Fe tartalmú fürdő oldatokat állítottunk elő.

Az összeállított, vassal szennyezett oldatok:

CuP + Fe 1g/l: ~ 250 ml fürdő oldat (pH ~8,5)

+ 1,245 g kristályvizes vas(II)-szulfát. A vassó oldása után az oldat színe kékesből zölde árnyalatúra változott és a pH-ja ~8,3-re csökkent, a vas-szulfát savas hidrolízise következtében.

A pH beállítása céljából adagolt ~ 25%-os NH_3 oldat mennyisége: + 0,8 ml volt.

CuP + Fe 3g/l: ~ 250 ml előző fürdő oldat (pH ~8,5)

+ 2,490 g további kristályvizes vas(II)-szulfát beoldása, majd a pH beállításához:

+ 2,8 ml ~ 25%-os NH_3 oldat.

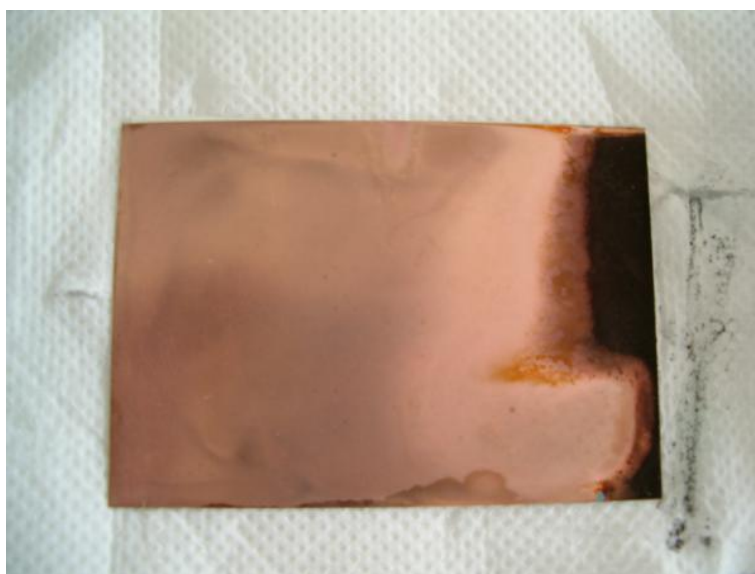
CuP + Fe 5g/l: ~ 250 ml előző fürdő oldat (pH ~8,5)

+ 2,490 g további kristályvizes vas(II)-szulfát beoldása, majd a pH beállításához:

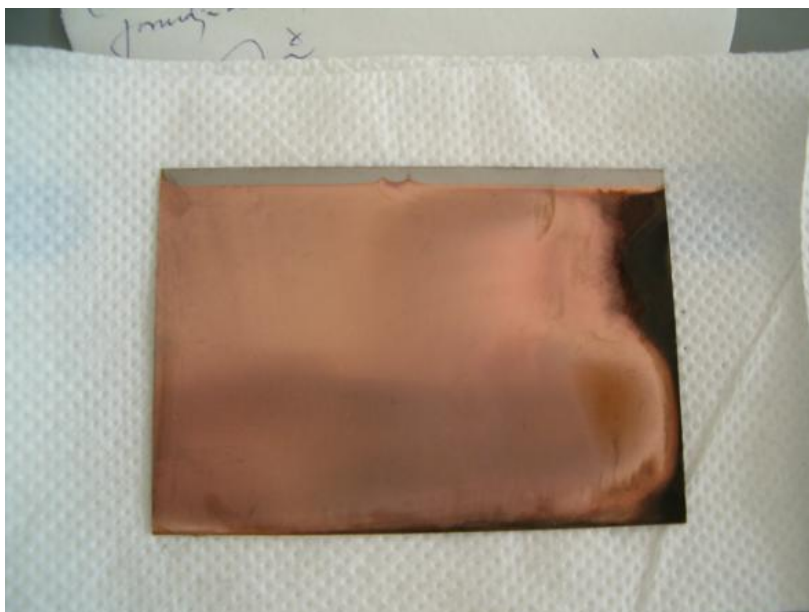
+ 3 ml ~ 25%-os NH_3 oldat.

7.2. Növekvő vastartalom mellett leválasztott pirofoszfátos réz bevonatok fényképei

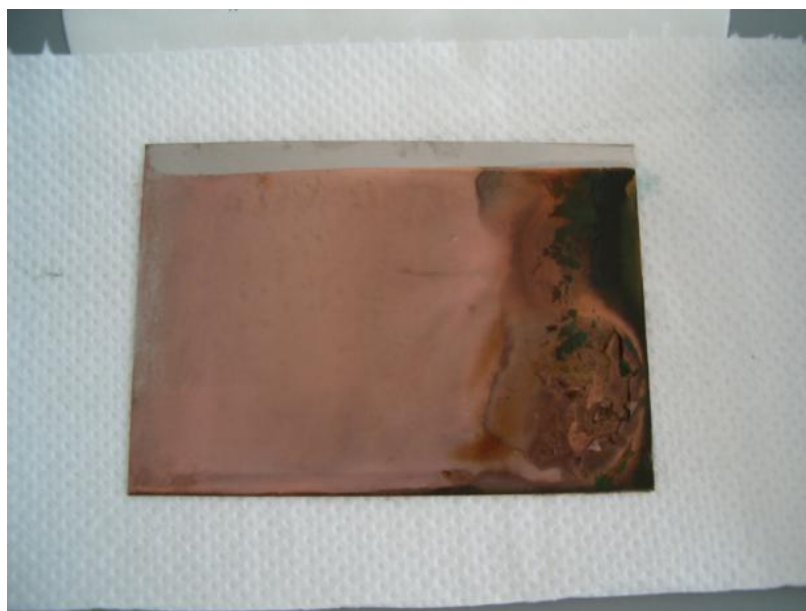
Az egyre nagyobb mennyiségű vassal szennyezett fürdő oldatok színe kissé sötétebb piszkos zölde lett. Oldatlanul maradt vagy keletkezett üledék megjelenése is érzékelhető volt. Mind a három fürdőben egy-egy Hull cellás vizsgálatot végeztünk, $\frac{1}{2}$ perces leválasztási idők és 5 A-es cellááram mellett. A galvánrezezt mintalemezekről készült fényképek a 22-25. ábrákon láthatók, melyek közül a 18. ábra a vasszennyezést nem tartalmazó, eredeti üzemi oldattal készült leválasztás, 1 perces elektrolízis után.



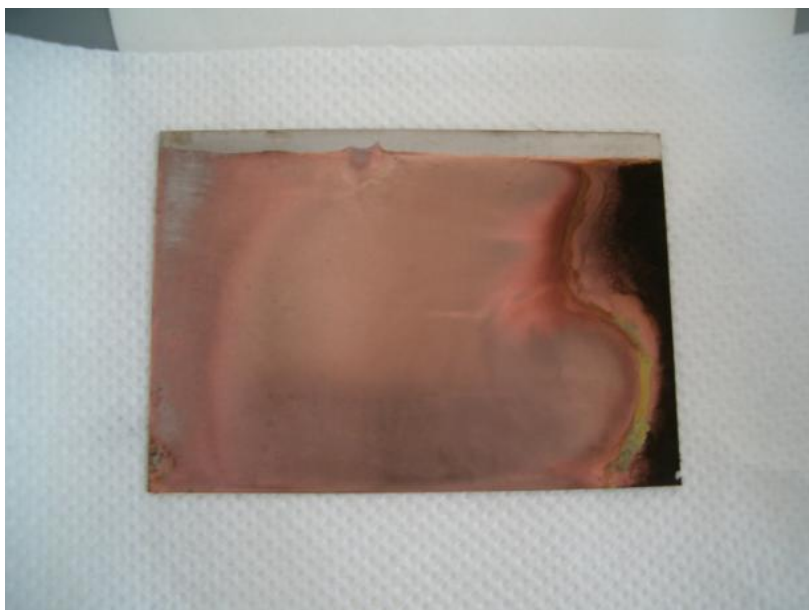
18. ábra. CuP hozzáadott vasszennyezés nélkül



19. ábra. CuP + Fe 1g/l
vasszennyezéssel



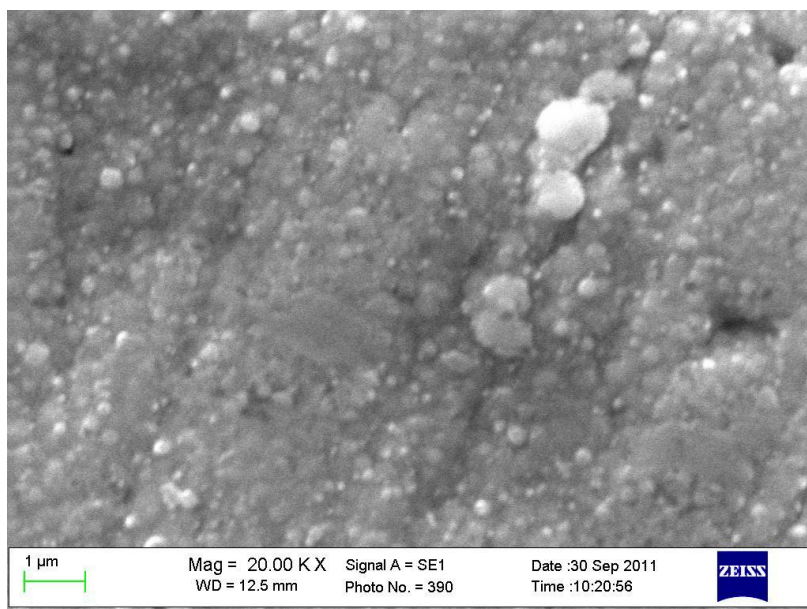
20. ábra. CuP + Fe 3g/l
vasszennyezéssel



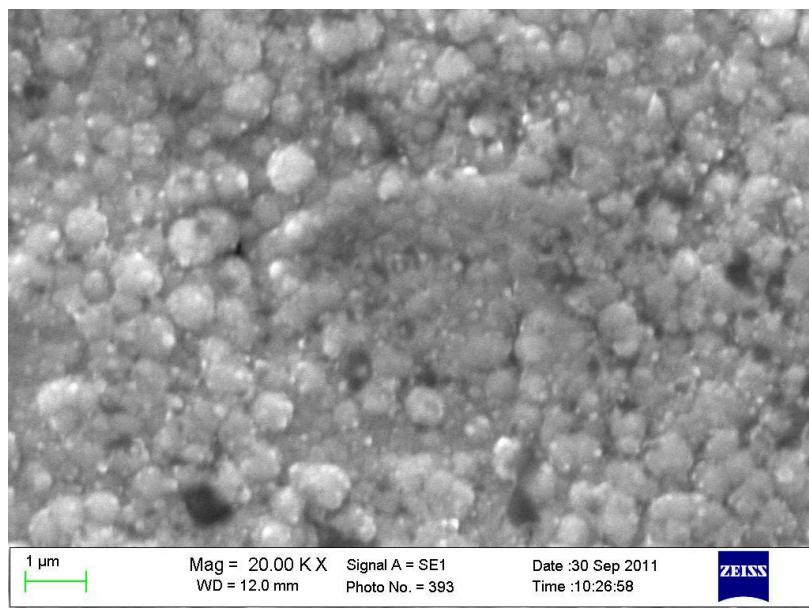
21. ábra. CuP + Fe 5g/l
vasszennyezéssel

A vassal elszennyezett fürdőkből leválasztott rézbevonatok fénye (tükrözése) tompább, de a $9-10 \text{ A/dm}^2$ körüli áramsűrűség-tartományban (a Hull cellás bevonatok középső részén) viszonylag ép bevonatok váltak le az egyre nagyobb vastartalmú fürdőkből. A Hull cellás vizsgálatok után kiöntött oldat alján viszont jelentős mennyiségű finom üledéket találtunk, ami a gyakorlat szempontjából azt jelenti, hogy ilyen körülmények között különösen fontos a fürdő oldat folyamatos szűrése, elkerülendő a lebegő szilárd szemcsék bevonatra tapadását.

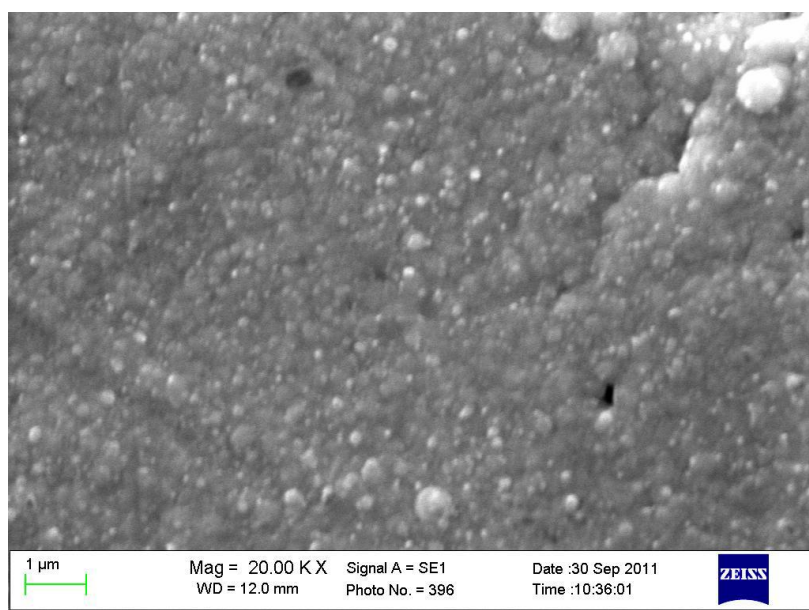
7.2. Növekvő vastartalom mellett leválasztott pirofoszfátos réz bevonatok SEM felvételei



22. ábra. 1 g/l Fe-al szennyezett üzemi fürdőben leválasztott réz SEM felvétele
(Nagyítás: N=20000x)



23. ábra. 3 g/l Fe-al szennyezett üzemi fürdőben leválasztott réz SEM felvétele



24. ábra. 5 g/l Fe-al szennyezett üzemi fürdőben leválasztott réz SEM felvétele

A vassal szennyezett fürdőben leválasztott réz szerkezete egyenlőtlen szemcseeloszlású, nagyon kisméretű réz szemcsék és nagyobb durvább szemcsék alkotják széles mérettartományban. A vassal elszennyezett pirofoszfátos fürdőben leválasztott réz szerkezetében nagy számban viszonylag nagyméretű pórusok látszanak, sok helyen a bevonat nem alkot összefüggő rendszert, amelyet a korábban elvégzett feroxil indikátoros tesztek is kimutattak.

8. GALVÁNREZEZŐ FÜRDŐK ÓLOMTARTALMÁNAK VIZSGÁLATA

8.1 Növelt ólomtartalom melletti Hull cellás vizsgálatok eredménye

A pirofoszfátos galvánrezező fürdők oldott ólomtartalma az üzemi tapasztalatok szerint akár néhány tized g/l-es koncentrációig is megemelkedhet, melynek esetleges káros hatását laboratóriumi körülmények között próbáltuk modellezni. A Hull cellás vizsgálatokhoz az üzemi pirofoszfátos fürdő oldatot használtuk, melyhez ólom(II)-acetát-trihidrát ($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) só adagolásával igyekeztünk az oldott ólomtartalmakat beállítani. A meleg ($\sim 45^\circ\text{C}$ -os) fürdőkhez keverés közben adagoltuk az ólomsót, majd a fürdők pH-ját ammónia ($\sim 25\%$ -os NH_3 oldat) hozzá csepegtetésével állítottuk be $\sim 8,5$ pH-ra. 0,15, 0,3 és 1,5 g/l Pb tartalmú fürdő oldatokat állítottunk elő.

Az összeállított, ólommal szennyezett oldatok:

CuP + Pb 0,15g/l: ~ 250 ml fürdő oldat (pH $\sim 8,7$)

+ 0,0687 g kristályvizes ólom(II)-acetát.

CuP + Pb 0,3g/l: ~ 250 ml előző fürdő oldat (pH $\sim 8,6$)

+ 0,069 g további kristályvizes ólom(II)-acetát hozzáadása.

CuP + Pb 1,5g/l: ~ 250 ml előző fürdő oldat (pH $\sim 8,6$)

+ 0,549 g további kristályvizes ólom(II)-acetát hozzáadása.

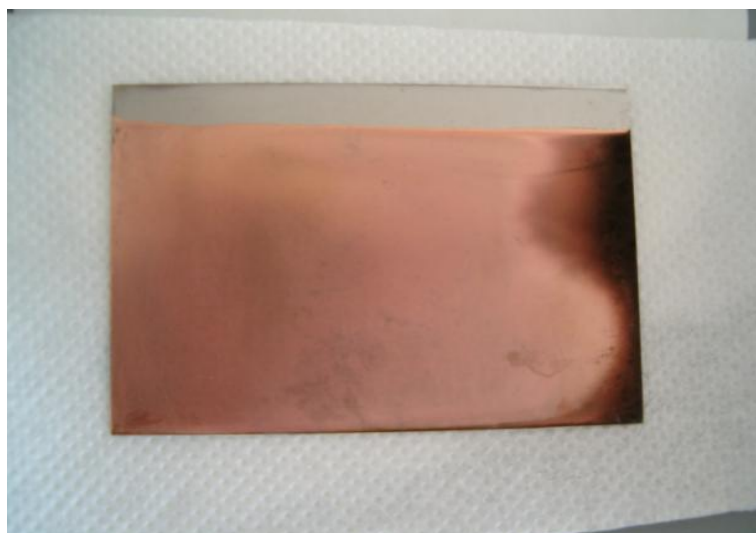
Az egyre nagyobb mennyiségű ólommal szennyezett fürdő oldatok színe szabad szemmel érzékelhetően nem változott, viszont különösen az 1,5 g/l ólomtartalomra készített oldatnál tapasztaltuk a só nehezebb oldódását.

Mind a három fürdőben egy-egy Hull cellás vizsgálatot végeztünk, $\frac{1}{2}$ perces leválasztási idők és 5 A-es cellaáram mellett.

8.2. Növekvő ólomtartalom mellett leválasztott pirofoszfátos rézbevonatokról készült fényképek



25. ábra. CuP + Pb 0,15g/l
ólomszennyezéssel



26. ábra. CuP + Pb 0,3 g/l
ólomszennyezéssel



27. ábra. CuP + 1,5g/l
ólomszennyezéssel

Az ólommal elszennyezett fürdőkből leválasztott rézbevonatok fénye a 0,15 és 0,3 g/l ólom szennyezőt tartalmazó oldatok esetén a referenciaként használt szennyezetlen fürdővel készült mintalemezen levált rézbevonathoz képest nem mutatott változást. A bevonatok épsége és fénye kis mértékben még javult is. A legnagyobb mennyiségben ólommal elszennyezett (1,5 g/l) fürdőben leválasztott rézbevonat esetén a porózusan levált feketés rész nagysága kiterjedtebb, az ép rész kis mértékben szürkés árnyalatú. A Hull cellás vizsgálatok után kiöntött oldat alján ebben az esetben is kis mennyiségű finom üledéket találtunk, ami a gyakorlat szempontjából ugyanazt jelenti, hogy az ólomszennyezés lehetséges megjelenése miatt is különösen fontos a fürdő oldat folyamatos szűrése, elkerülendő a lebegő szilárd szemcsék bevonatba tapadását.

8.3. Növekvő ólomtartalom mellett leválasztott pirofoszfátos réz bevonatok GD spektrumai

A Hull cellás kísérletek során az acéllemezre leválasztott pirofoszfátos réz rétegvastagságának és összetételének vizsgálatára a Metallurgiai és Öntészeti Intézetben található GD OES nagyberendezést használtuk.

Ezzel a berendezéssel kétféle mintalemezt vizsgáltunk:

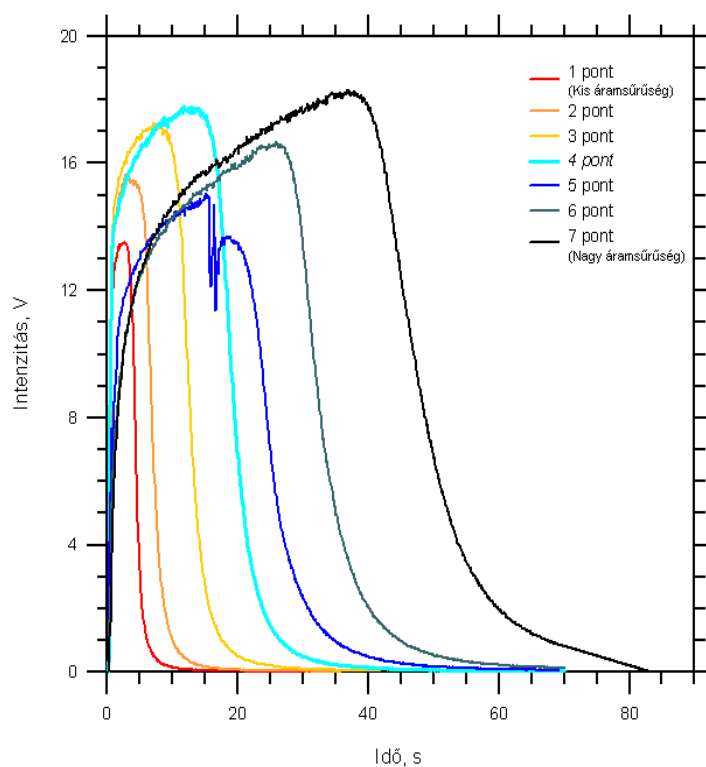
- tiszta, üzemi pirofoszfátos fürdőből leválasztott rezezt mintalemez és
- Pb-mal mesterségesen szennyezett (1,5 g/l), üzemi pirofoszfátos fürdőből leválasztott rezezt mintalemez.

A mintalemezeket a szélességük mentén, az egyre növekvő áramsűrűség mellett leváló réz rétegvastagságának megfelelően vizsgáltuk (28. ábra).



28. ábra. Vizsgálati mintalemezek GD OES mérés után

A fenti ábrán látható két darab lemezt a növekvő áramsűrűség irányában vizsgáltuk. Az 1-es számmal jelzett mérési felületen a legvékonyabb, míg a 7-es mérési felületen a legvastagabb leválasztott réz érékeket vettük fel. Az értékelt pontokból készített grafikont a 29. ábrán láthatjuk.



29. ábra. Ólommal mesterségesen elszennyezett pirofoszfátos fürdőből leválasztott rézbevonatos mintalemezek GD OES réz vonalának intenzitásai a porlasztási idők függvényében

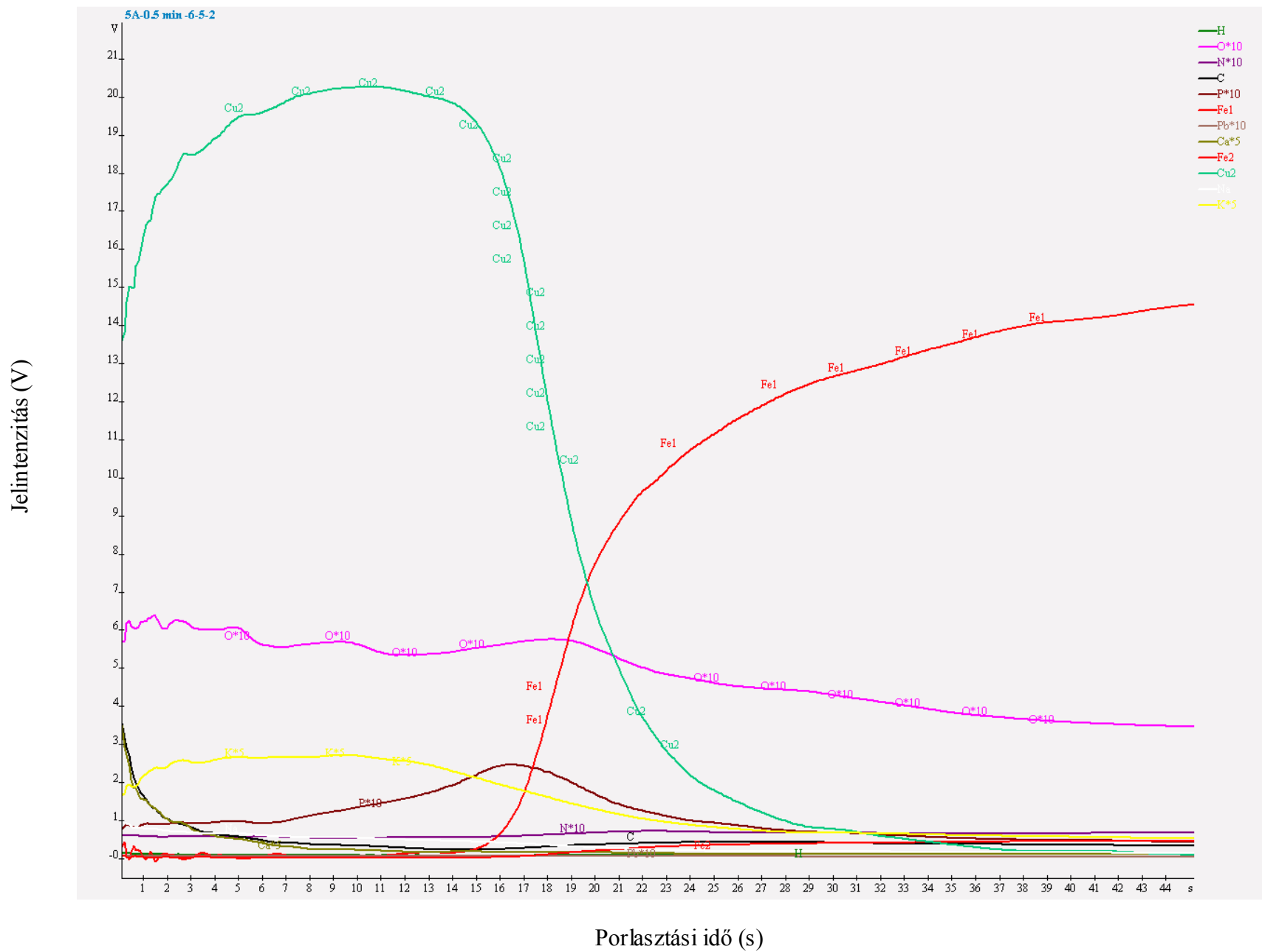
A grafikonok görbéi a 28. ábrán látható alsó lemezen található egyes számozott mérési felületekhez tartoznak. A szokásos GD spektrumok réz intenzitás értékeit egy diagramban ábrázolva kaptuk az ábrán látható görbéket.

A függőleges tengelyen az adott mérési ponthoz tartozó réz intenzitása látható (V), míg a vízszintes tengelyen a porlasztási idő (sec). Az egyes mérési területek intenzitásbeli különbsége a felület egyenetlenségeire utalhat, mivel a nagyobb áramsűrűségek felé haladva (7-es pont) a leválasztott réz szerkezete egyre porózusabbá, egyenlőtlenebbé válik. Az adott görbéhez tartozó porlasztási idők megfigyelésével látható, hogy a bevonat teljes elporlasztásához szükséges időtartamok növekvő tendenciát mutatnak. Ez a növekedés a Hull cella kialakítása miatt létrejövő, változó áramsűrűségek által növekvő vastagságban

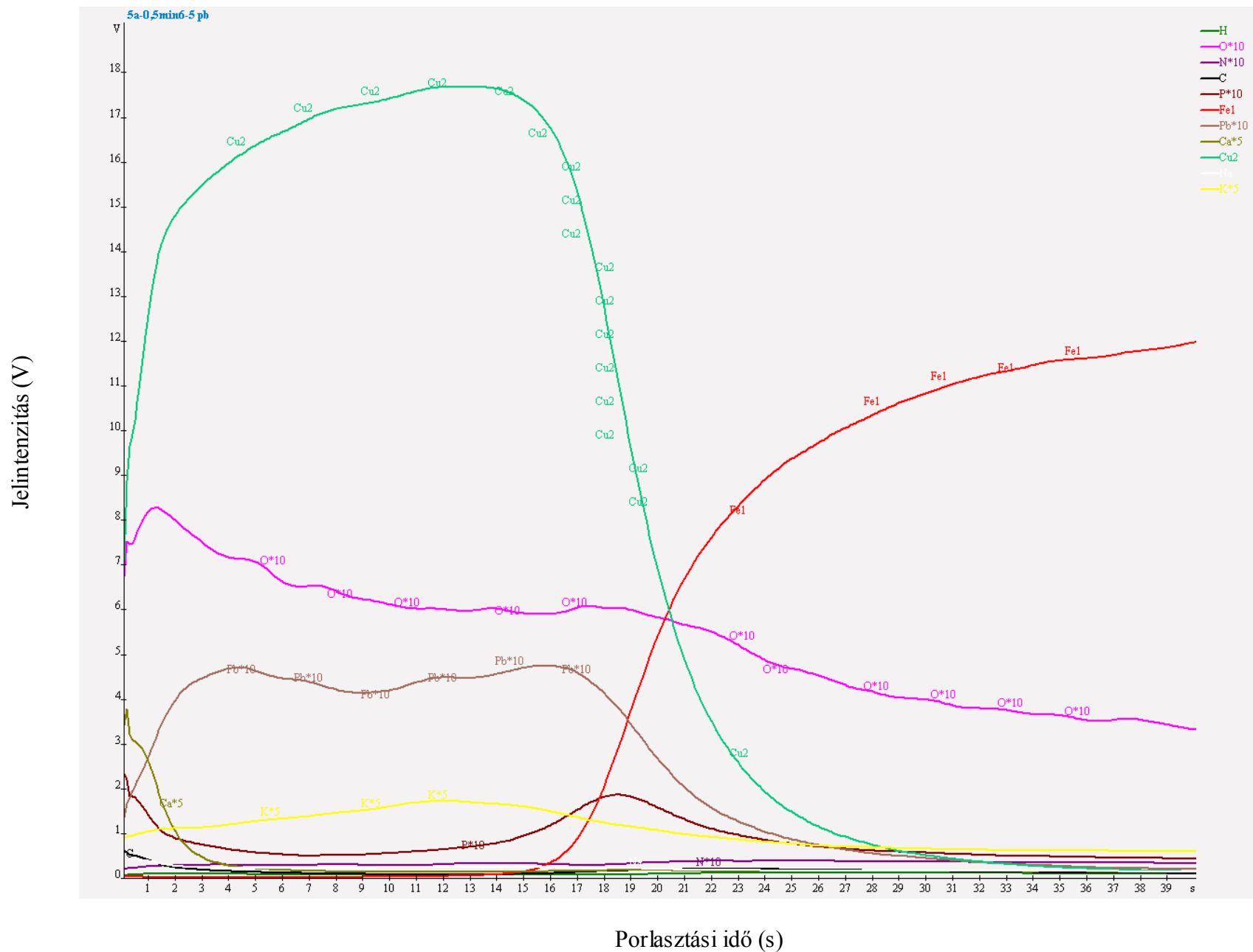
leválasztott réz elporlasztásához szükséges időket mutatja, tehát a bevonat vastagságával egyenesen arányos.

A vizsgálatok folytatásában a GD spektrométer elemanalitikai képességét kihasználva próbáltuk a szennyező anyagok rézbevonatba épülését elemezni. A GD OES berendezés segítségével felvett spektrumok a kétféle fürdővel (szennyezetlen és ólommal szennyezett) leválasztott pirofoszfátos rézbevonatban levő összes, a polikromátorral egyidejűleg indikálható elemet kimutatták. Két, a lemez szélétől azonos távolságban levő pont összehasonlítását tartalmazó diagramokat a 30-33. ábrákon szemléltetjük.

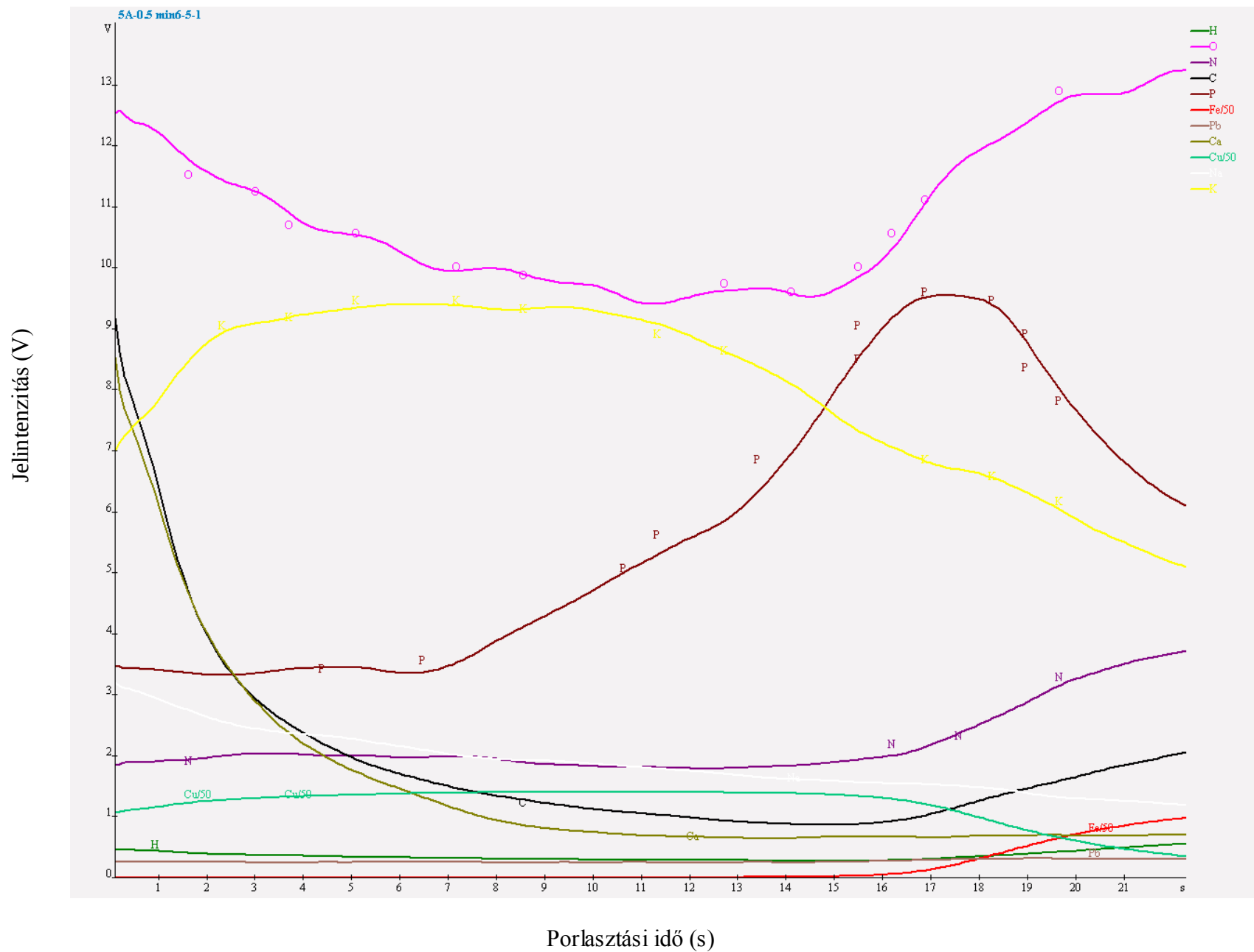
A spektrumokon jól látszanak az egyes elemek, amelyek az idő függvényében adott intenzitású jelet adtak. A porlasztási idő növekedésével - egyre mélyebbre hatolva a bevonatban – végül a teljes bevonat elporlasztódik, s ezt követően a vas intenzitása már rohamosan növekszik. A pirofoszfátos galvánfürdők összetételéből és a leválási mechanizmusból adódóan, a spektrumokon a réz - acél átmeneti rétegben a foszfor feldúsulása is megfigyelhető. A többi szennyező elem (O, Ca, K, N) jelenléte a bevonatban szintén a fürdőből való beépülés következménye. A két spektrum közötti legfontosabb különbség a bevonatban megjelenő ólom az ólommal elszennyezett fürdő alkalmazásakor. A vizsgálattal egyértelműen kimutatható volt, hogy az üzemi körülmények között a fürdőbe jutó ólomszennyezés kis mértékben beépül a bevonatba, befolyásolva ezzel a réteg tulajdonságait (fényesség, szemcseeloszlás, pórus tartalom).



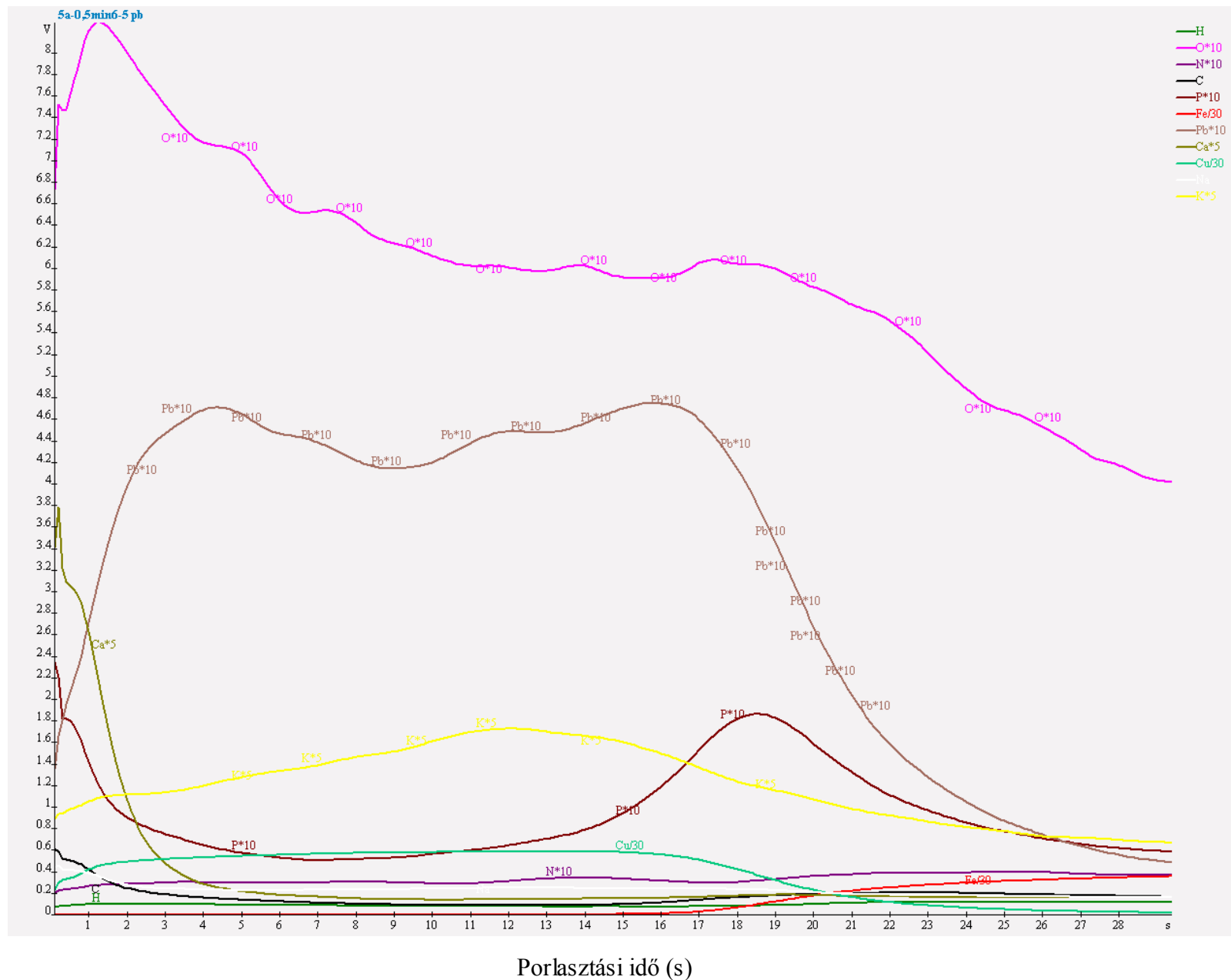
30. ábra. Szennyezetlen pirofoszfátos fürdőben leválasztott ($\frac{1}{2}$ perc, 5A) rezezt mintalemez GD spektruma. (Vizsgált elemek jelintenzitásai a porlasztási idő függvényében. Egyes elemek mért intenzitás értékei a jelölt szorzókkal felnagyítva.)



31. ábra. Ólommal szennyezett pirofoszfátos fürdőben leválasztott (½ perc, 5A) rezezt mintalemez GD spektruma. (Vizsgált elemek jelintenzitásai a porlasztási idő függvényében. Egyes elemek mért intenzitás értékei a jelölt szorzókkal felnagyítva.)



32. ábra. Szennyezetlen pirofoszfátos fürdőben leválasztott ($\frac{1}{2}$ perc, 5A) rezezt mintalemez GD spektruma, bevonat elemeit tartalmazó nagyított ábrarészlet. (Vizsgált elemek jelintenzitásai a porlasztási idő függvényében. Egyes elemek mért intenzitás értékei a jelölt szorzókkal felnagyítva.)

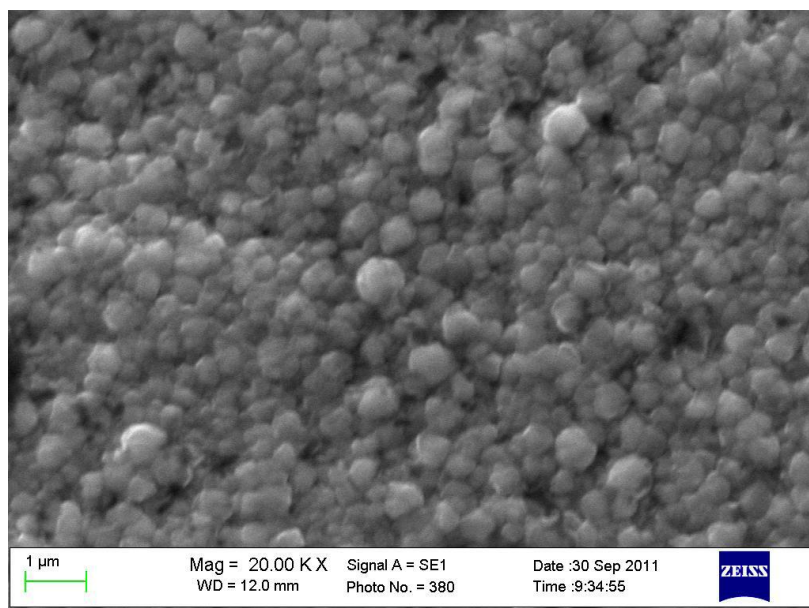


33. ábra. Ólommal szennyezett pirofoszfátos fürdőben leválasztott rezezt ($\frac{1}{2}$ perc, 5A) mintalemez GD spektruma, bevonat elemeit tartalmazó nagyított ábrarészlet. (Vizsgált elemek jelintenzitásai a porlasztási idő függvényében. Egyes elemek mért intenzitás értékei a jelölt szorzókkal felnagyítva.)

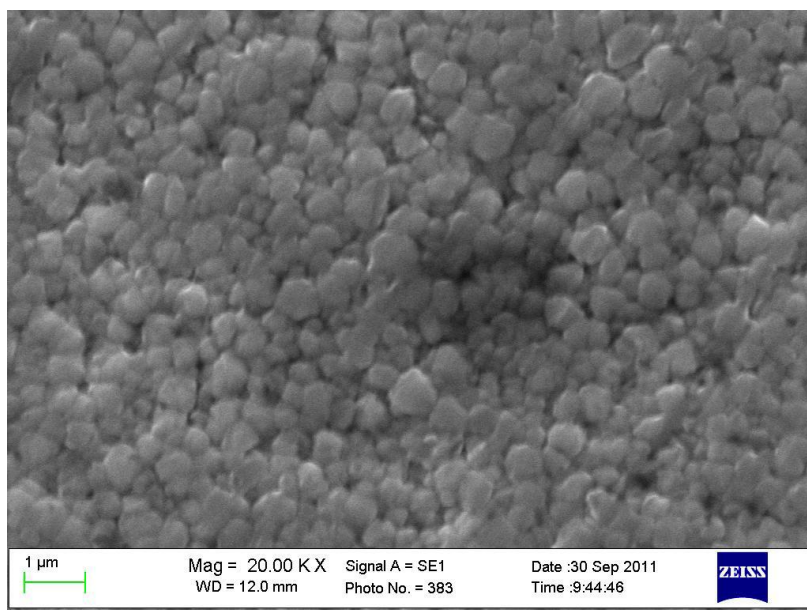
A GD OES nagyműszeres berendezésen elvégzett mérések eredménye igazolta, hogy ezzel a vizsgáló technikával igen nagy érzékenység mellett elemezhetők a pirofoszfátos vagy akár másfajta galvánfürdőkből leválasztott és kifejezetten vékony bevonatok is a mélység függvényében. A bevonatban található egyes alkotók (szennyezők) eloszlása szintén nagy pontossággal meghatározható, ezzel lehet következtetni kialakulásuk és bevonatba épülésük idejére és esetleg mechanizmusára is. A pirofoszfátos galvánrész leválasztásánál elkerülhetetlen a pirofoszfát anionok szelektív adszorpciója, így a bevonatba beépülésük is. Ezt bizonyítja a GD spektrumokon található foszfor görbék csúcsszerű kiemelkedése a bevonat és az alapfém átmeneti tartományában is.

8.4. Növekvő ólomtartalom mellett leválasztott pirofoszfátos réz bevonatok SEM felvételei

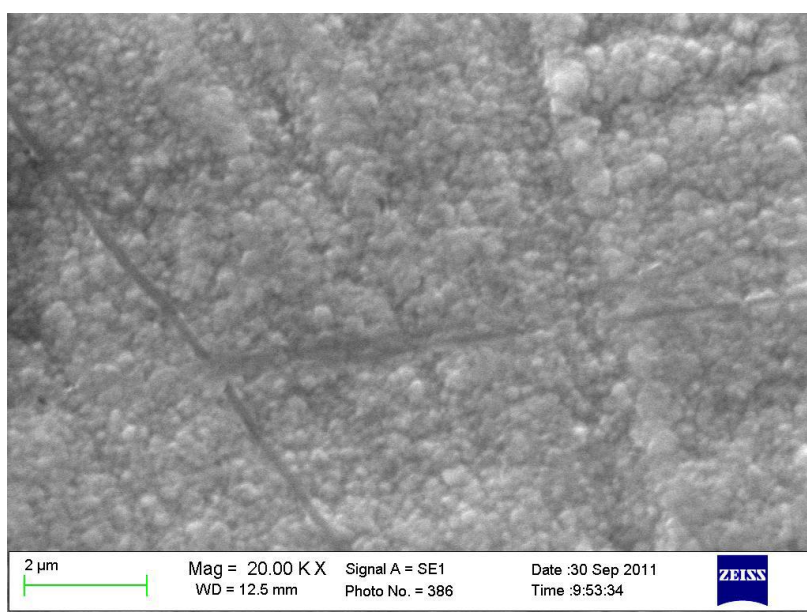
A vizsgált mintalemezek geometriai középpontjának megfelelő felületrészek kivágott darabjait pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) vizsgálatoknak is alávetettük.



34. ábra. 0,15 g/l Pb-al szennyezett üzemi fürdőben leválasztott réz SEM felvételei



35. ábra. 0,3 g/l Pb-al szennyezett üzemi fürdőben leválasztott réz SEM felvételei



36. ábra. 1,5 g/l Pb-al szennyezett üzemi fürdőben leválasztott réz SEM felvételei

Az ólommal szennyezett fürdőben leválasztott réz szerkezete finomabbá vált, a réz szemcsék egyenletesebb méreteloszlásúak és az ólom mennyiségének növelésével a jelenség fokozódik, porozitás minimálisan volt tapasztalható a vizsgált mintalemezek középső tartományában, ahol a fémleválás mintegy 10 A/dm^2 áramsűrűséggel történt.

9. ÖSSZEFOGLALÁS

A korszerű járműipari felhasználásra kerülő alkatrészek és részegységek között számos olyan termék található, melyek életbiztonsági szempontból is rendkívül igényes anyagválasztást és kidolgozást kívánnak. Ezek közé sorolhatók azok a sárgaréz bevonatos vékony acélhuzalok is, melyeket sodrott és szövött formában építenek be a gumiabroncsok szilárdítása céljából vulkanizálás során. Tudományos diákköri kutatásaink egyik indítékát az ilyen célra használt minőségű szénacél anyagok felületi sárgaréz bevonatának a kialakításánál legkritikusabb lépésnek tekinthető pirofoszfátos galvánrezezés tanulmányozása jelentette. Laboratóriumi vizsgálatainkkal és a mért adatok több szempontot is figyelembe vevő kiértékelésével igyekeztünk minél részletesebben feltárni azokat a tényezőket, amelyek döntő módon lehetnek befolyással a szénacél próbalemezek felületére ilyen típusú fürdőből és nagy áramsűrűség mellett leválasztott vékony (legfeljebb 1 μm vastag) rézbevonatok tapadására, összetételére, mélység szerinti szennyezőanyag-tartalmára, külső felületi megjelenésére és morfológiájára, vagyis az adott funkcionális felhasználási célnak legjobban megfelelő minőségére.

A galvánrezezés gyakorlatában a pirofoszfátos fürdőkkel elsősorban a korábban egyébként nagyon jól bevált, de cianvegyületeket tartalmazó fürdőket igyekeznek felváltani, s ezekkel a pirofoszfátos fürdőkkel természetesen egyelőre még sokkal kevesebb tapasztalattal rendelkeznek az alkalmazók, és ez az állítás a magyarországi gyakorlatra különösen érvényes. Ennek megfelelően célunk volt olyan üzemi pirofoszfátos fürdőoldatokkal vizsgálatokat végezni, amelyeket csak a közelmúltban hoztak be az országba, és amelyeken a Miskolci Egyetem Metallurgiai és Öntészeti Intézetének felülettechnikai laboratóriumában saját összeállítású Hull cellás mérőrendszerrel részletesen tanulmányoztuk több paraméternek a rézleválást befolyásoló hatását. A Hull cellás kísérleti berendezésben széles áramsűrűség-tartomány mellett elektrolizálva leválasztott rézbevonatokat pedig nagyműszeres (pásztázó elektronmikroszkópia, plazmagerjesztésű (glow discharge /GD/) mélységprofil-elemző optikai emissziós spektrometria) és egyéb anyagvizsgáló módszerekkel minősítettük.

Hull cellás vizsgálataink során – többek között – kimutattuk az oldat áramoltatásának igen fontos szerepét a nagy áramsűrűségek ($> 10 \text{ A/dm}^2$) tartományában, mivel e nélkül aligha lehet jól tapadó és összeülő rézbevonatot leválasztani.

Lévén kifejezetten vékony bevonatokról szó, emellett különösen az aktív felületű acéllal először érintkezésbe kerülő pirofoszfátos fürdőoldatból elinduló rézleválás egyenletessége (rézcsírákkal borítottság eloszlása és a kristálynövekedés üteme, jellege) arra is nagy hatással lesz, hogy milyen sebességgel lehet számítani a fürdők vassal szennyeződésére. Ebből a megfontolásból vizsgáltuk a kezdeti rézfilmmel borított minták porozitását. Amennyiben a sárgarézt bevonatos acélhuzal gyártásánál ólomolvadékkal is érintkezik a galvánrezezt megelőzően az acél, akkor még az ólomszennyezés veszélyes is fennáll. Ezért vizsgáltuk a fürdőoldatok ólommal szennyezésének hatását is a kiépülő bevonatra. A GD OES mélységprofil elemző vizsgálatokkal megállapítottuk, hogy az ólomnak rézbevonatba épülésével és a szemcseszerkezetet befolyásoló hatásával egyaránt számolni kell. Ismert volt, hogy a pirofoszfátos fürdőből történő rézleválasztás mechanizmusát tekintve fontos szerepe van a pirofoszfát anionok szelektív felületi adszorpciójának. A GD OES vizsgálatokkal azt is sikerült igazolnunk, hogy ezeknek az anionoknak a foszfor tartalma – különösen a leválás kezdetén – nagyobb mértékben beépülve részét fogja képezni a galvántechnikai úton leválasztott rézbevonatnak. Az üzemi gyakorlatban ezeknek a hatásoknak a figyelembe vételével, véleményünk szerint a jövőben érdemben lehet továbbfejleszteni ezt a galvántechnikai eljárást úgy, hogy a fürdők megbízhatóbban legyenek üzemeltethetők és emellett a leválasztott rézbevonat minősége is javuljon.

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozunk Kulcsár Tibor projekt munkatársnak a GD-OES vizsgálatok elvégzéséért, Dr. Fekete Zoltánnak az AMSG Kft. vegyészmérnökének az üzemi fűrdőoldatokért és a hasznos szakmai konzultációkért, továbbá Kovács Árpádnak a Műszaki Anyagtudományi Kar Anyagtudományi Intézete mérnöktanárának a pásztázó elektron mikroszkópos felvételek elkészítéséért.

A tanulmány/kutató munka a TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001 jelű projekt részeként – az Új Magyarország Fejlesztési Terv keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

Hivatkozások

1. ArcelorMittal Szentgotthárd Kft, vállalati bemutató előadás, 2011.
2. Szabó József Zoltán, BMF Mechatronika és Autótechnika Intézet, Szerviztechnika és üzemfenntartás, Oktatási segédlet, 2010.
3. Dr. Csokán Pál-Dr.Nádasi Endre: Felületnemesítés fémbevonatokkal, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1979.
4. Dr. Török Tamás (szerk.): Korszerű fémipari felületkezelési és hulladékgyártási módszerek, Phare CD-tankönyv, 2004., 198-205. oldal
5. <http://electroplating-process.blogspot.com/2008/05/copper-pyrophosphate-plating.html>
6. Magyar Szabvány: Galvánelektrolitok lemezvizsgálata (MI 18869-77), Magyar Szabványügyi Hivatal, 1977
7. Losonci Iván, Bánhegyi Katalin, Pető Csaba: Galvánelektrolitok és bevonatok vizsgálata, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1986, 16.oldal
8. Berecz Endre: Kémia műszakiaknak, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 2002
9. Holló Mária: Korróziós vizsgálatok, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1964, 165-166. oldal
10. M. Bouchacourt, F. Schwoehrer: *Grimm Source*, 2.2. fejezet (55-61. oldal) az R. Payling, D.G. Jones, A. Bengtson (Eds.): *Glow Discharge Optical Emission Spectrometry*, John Wiley & Sons, Chichester, 1997 könyvben.
11. Richard Payling – Dr. Pallósi József: *Felületelemzési módszerek a fémiparban*, Magy. Kém. Foly. 7(10), 2002
12. Havancsák Károly, Dankházi Zoltán: Pásztázó elektronmikroszkópia (ELTE Anyagfizikai tanszék) – Oktatási segédlet (Gyakorlati mérések)