

A felülettechnikai eljárások közül a kémiai redukciós precipitációs bevonatképzés az egyik legérdekesebb, amellyel egyenáramforrás alkalmazása nélkül lehet fém és fémbázisú kompozit bevonatokat képezni. Kémiai redukciós úton le lehet választani nikkelt, rezet, aranyat, palládiumot, platinát és ezüstöt, melyek közül a hagyományosabb területeken (gépipar, olajipar, légi közlekedés és autóipar, élelmiszer- és vegyipar, textil- és nyomdaipar, építőipar) elsősorban a hipofoszfitos (foszfinátos) redukálószer alkalmazó kémiai nikkelezést alkalmazzák a leggyakrabban. A hordozó (szubsztrátum) anyagok is többfélék lehetnek. A kémiai redukciós bevonatképzésnek újabban különösen az elektronikai iparban növekedett a jelentősége: a nyomtatott áramkörtől a lapokra rezet, míg például a mágneses adathordozó lemezek felületére nikkelt szoktak leválasztani. A nyomtatott áramkörtől a jól vezető réz rétegekhez ón (korábban ón/ólom) lágyforrasztással kapcsolt alkatrészek esetében a réz felületére gyakran vékony (néhány μm -es vastagságú) nikkelt-foszfor (Ni-P) réteget is felvisznek, hogy meggátolják a viszonylag rideg réz-ón intermetallikus vegyületfázisok túlzott mértékű kialakulását a forrasztás során. A kevésbé szokványos bevonat-technikai alkalmazásokra is ma már egyre több közlést találunk, például az űr- és haditechnikában. A rendkívül jó alaktartósságú, ún. berillium tükrök tartószerkezetének a védelmét is ezen a módon oldják meg; s találhatóak híradások összetett (kompozit) bevonatrendszerekre is, mint amilyen például a különleges fénykeltő szemcséket a Ni-P rétegbe beültetve tartalmazó speciális jelző panelek.

A nikkelt-foszfor bevonatok hordozóit illetően, a viszonylag puha és a legtöbb acélnál kisebb szilárdságú alumínium és számos alumínium alapú ötvözet adott funkcionális célra történő előnyös alkalmazása megkívánja az alumínium felületének anódos kezelését (kemény eloxálás), esetleg tűzzománcozással vagy valamilyen termikus szórásos technikával kialakítható keményebb réteggel bevonását.

Az alumínium felületére más fémek és ötvözetek felvitele is többféle módon megoldható, viszont az alumínium felületi oxidfilmje csaknem minden esetben nagy kihívást jelent az adott bevonat-technikát alkalmazók számára. A hipofoszfitos fürdőben végzett kémiai nikkelezés során is számolnunk kellett ezzel a sajátossággal, amennyiben a lehető legvékonyabb közbülső/átmeneti réteg kiépülése mellett, vagy kifejezetten a nélkül, kívánunk jól tapadó Ni-P bevonatot képezni az adott, esetünkben AlMg2 típusú, alumínium alapú ötvözet minták felületén.

Az elvégzett kutatási munka során a viszonylag szélesebb körben alkalmazott, alakítható (és hőkezeléssel módosítható) AlMg2 ötvözetet választottuk, melynek a felületi tulajdonságait (korrózióállóságát, keménységét, kopásállóságát, siklasi tulajdonságait, elektromos vezetését, mágnesezhetőségét, forraszthatóságát, stb.) egy-egy adott funkcionális célhoz igazítva, és a szubsztrátum eredeti tulajdonságaihoz képest kifejezetten kedvezően lehetett megváltoztatni nikkelt-foszfor (Ni-P) rétegek kialakításával. Jó minőségű Ni-P bevonatok kialakításának ugyanakkor minden vizsgált esetben alapvető feltétele volt a többféle lehetséges felület-előkezelési módszerek részletes tesztelése laboratóriumi körülmények között. Mindezekon túlmenően, egy újszerű és anyagtakarékos előkezelési módszert is kifejlesztettünk.

A kísérlet-kutatási program megvalósítása során mindvégig egyazon, enyhén savas ($\text{pH}=4,6$) és csupán kétféle adalékot (nátrium-acetátot és tejsavat) tartalmazó nikkelt-szulfátos és nátrium-hipofoszfites redukálószer tartalmazó kémiai nikkelező fürdővel dolgoztunk, 85 ± 2 °C-os munkahőmérsékleten. A nikkelt-foszfor bevonatok leválasztását – bizonyos korlátok között – alkalmas módon befolyásolni lehet további adalékoknak a fürdőhöz keverésével, amivel akár a fürdők élettartamát is meg lehet hosszabbítani; ugyanakkor a jelen alapkutatás

jellegű vizsgálatainknál ez nem volt célunk. Ezért mindvégig, és minden egyes bevonatképzéshez, frissen készített és további módosító adalékok nélküli kémiai nikkelező oldatokkal dolgoztunk. Ezzel a megoldással viszont elértük azt, hogy a gyakorlatban használatos és többnyire ismeretlen összetételű fürdőkhöz viszonyítva, esetünkben élesebben megjelenhettek a különböző felület-előkezelések összegzett hatásai a Ni-P rétegekkel bevont mintákon. Ez a kísérleti megközelítés egyben a kiértékelések megbízhatóságát is növelte.

Az előkezelések hatására vonatkozó főbb eredmények és megállapítások a következőkben foglalhatók össze:

1. A pályázat keretében négy különböző előkezelési eljárást vizsgáltunk: zsírtalanítás és pácolás, az ezeket követő Ni illetve Zn cementációt, valamint hipofoszfitek ionok adszorbeálását az ötvözet felületére. Ez utóbbit a redukálószeret tartalmazó alapoldatba történő mártással valósítottuk meg.

Az előkezelés kinetikai hatását a Ni-P réteg leválásának korai szakaszára a kémiai nikkelezés folyamán a minta nyugalmi potenciáljának időbeli regisztrálásával próbáltuk követni. Mivel a korábbi polarizációs méréseink bizonyították, hogy Al-on a hipofoszfitek oxidációja gátolt, feltételezhető, hogy a Ni-P leválást a cementációs lépéssel keletkező Ni csírák indítják el. Ilyen mechanizmussal történhet a cinkezett felületen is a Ni-P réteg leválása.

A négy előkezelés esetén a görbék menetében és az indukciós időben tapasztalt különbségek bizonyították azt a feltételezésünket, hogy a hipofoszfitek mártással az AlMg₂ alap oldódását jelentősen csökkenteni lehet. Az adszorbeált hipofoszfitek pozitív irányba tolja az alumínium nyugalmi potenciálját, passziválja azt, viszont ez a passzív réteg nem gátolja a nikkelezés megindulását olyan mértékben mint az alumíniumoxid. A másik három előkezelési eljárásnál a nikkelezés kezdetén a nyugalmi potenciál jóval negatívabb, mint a stacionárius érték, arra utalva, hogy az alumínium alap, illetve a cink réteg oldódása is jelentősebb.

2. Az előkezelési eljárások minősítését korábban az elektrokémiai polarizációs ellenállás méréssel, a leválási sebesség elektrokémiai méréssel, illetve a levált tömeg közvetlen méréssel, valamint elektronmikroszkópos rétegvastagság és felületi morfológiai mérések alapján végeztük.

A korrózióállóság tekintetében a hipofoszfitek adszorpció és a Ni cementációs előkezelés egyaránt jobbnak bizonyult mint a pácolás illetve a cinkátos mártásos előkezelés.

Mivel a Ni-P rétegek korróziósebsége a P-tartalom és a mikrostruktúra függvénye is, ezért az általunk használt fürdőből leváló Ni-P rétegek P-tartalmát és mikroszerkezetét is megvizsgáltuk elektronmikroszkóp és röntgendiffrakció alkalmazásával.

Eredményeink azt mutatják, hogy a különböző előkezeléssel azonos körülmények között leválasztott minták P tartalma 8-9,4 tömegszázalék közé esik, amorf szerkezetűek (illetve a 8 tömegszázalék P-tartalmú mintánál amorf-mikrokristályos). Ezekben a mintákban katódos és anódos polarizációs görbék kiértékelésével megállapítottuk, hogy az anódos polarizációs görbék jól mutatják az amorf szerkezet és a P-tartalom alapján a szakirodalomban hasonló körülményekre közzétett eredményeket. A katódos és anódos Tafel konstansok alapján számolt bruttó kinetikai konstans a különböző mintákra 40%-os hibahatáron belül egyezett. Bár a katódos és anódos reakciók Tafel konstansai változtak a korróziós idő növelésével a felületen felgyűlő P vagy P-tartalmú korróziós réteg miatt, a bruttó kinetikai konstans értéke nem

érzékeny erre. Mivel a bruttó kinetikai konstans értékét ismerni kell a korróziósebesség polarizációs ellenállás alapján történő meghatározásánál, a fenti eredmények azt mutatják, hogy a négy különböző előkezeléssel előállított Ni-P rétegek enyhén savas oldatban tapasztalt korróziósebességei jól korrelálnak a minták kimutatott morfológiai, szerkezeti és P-tartalombeli különbségeivel.

Ezek alapján további megerősítést nyert, hogy az AlMg₂ ötvözet hipofoszfites előkezelése a hipofoszfites alapú redukciós fürdők gyakorlati felhasználásakor is javasolható.

3. Az alumínium (AlMg₂) szubsztrátum mintákat - a program korábbi fázisaiban kifejlesztett - előkezelések után kémiai nikkelfoszfor bevonattal láttuk el, s elkezdtük feltérképezni a felület-előkezelések hatását a bevonat kémiai összetételére és mikroszerkezetére. A különleges, nagyműszeres vizsgálatok egy részének elvégzése céljából egy új külföldi partnert is szükséges volt bevonunk a kutatásba (TAZ GmbH, Németország), ahol olyan méretű mintákon is el tudták végezni a tervezett vizsgálatokat, amire sem a Miskolci Egyetemen, sem a közreműködő Eötvös Lóránd Tudományegyetemen nem lett volna lehetőség. A különböző módon előkezelt, majd azonos módon nikkelezett mintákat plazma-gerjesztéses optikai emissziós spektroszkópiai (GDOES) módszerrel vizsgáltuk. A bevonatok külső felszínétől befelé haladó elemanalitikai vizsgálatok (ún. mélység szerinti profil analízis) arról adtak információt, hogy a különböző előkezelések után képzett bevonatokban a mélység függvényében hogyan változik a bevonat kémiai összetétele, továbbá milyen az átmenet, ill. kapcsolódás az előkezeléssel módosított felületű szubsztrát és a rajta kiépülő nikkelfoszfor bevonat között. Ezzel a módszerrel sikerült kimutatni, hogy a Ni-P leválasztáshoz cinkátózással előkészített alumínium szubsztrát és a bevonat közötti határfelületen az előkezelő oldatból kicementálódott cink – a kémiai nikkelezés kezdetén észlelt beoldódás ellenére – még egyértelműen kimutatható volt, vagyis az ezzel a módszerrel előkezelt, majd Ni-P réteggel bevont darabok esetében ezzel a közbülső cinkfilmmel egy-egy különlegesebb (pl. mikroelektronikai) felhasználás esetén számolni kell. Emellett a túlságosan vékonyan nikkelezett darabok esetén, a cink határfelületi jelenléte – a rétegporozitás függvényében – a korróziós folyamatokra is hatással lehet.

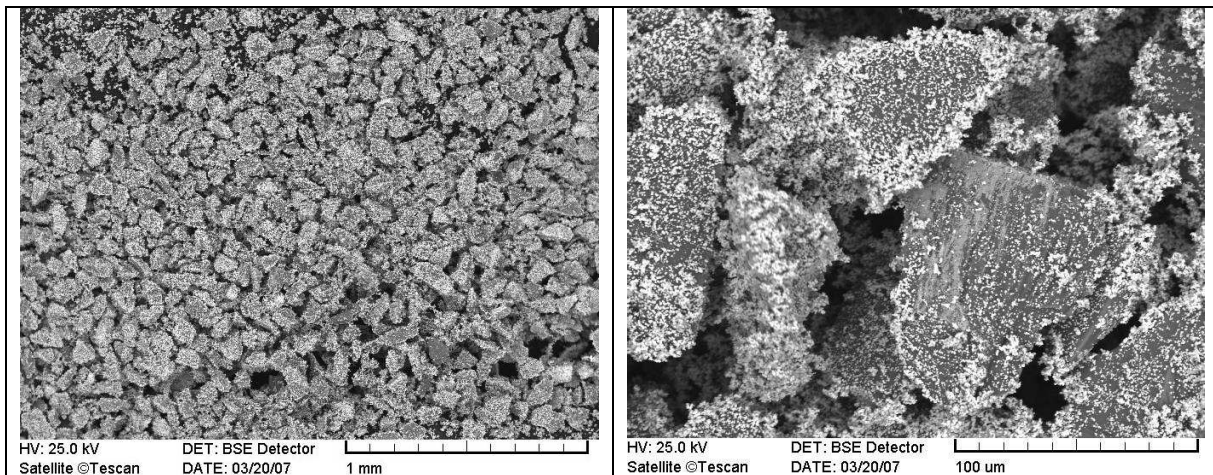
4. A mikroszerkezeti tulajdonságok vizsgálatát emellett egy másik nagyműszeres módszerrel is elvégeztük. A Miskolci Egyetem Fém-tani és Képlékeny-alakítástani Tanszékén található röntgen diffrakciós berendezéssel (XRD) a rétegek textúráját vizsgáltuk. A vizsgálatokból kiderült, hogy az előkezeletlen alumíniumra, illetve a kontaktredukcióval leválasztott (ún. cementált) vékony nikkelfrégre, valamint az adszorbeált hipofoszfitra leválasztott kémiai nikkelfoszfor réteg szerkezete amorf. Az előzőleg cinkátózott felületre leválasztott nikkelfrégre viszont a röntgendiffrakciós mérések szerint kristályos (mikrokristályos) részek is kimutathatók voltak.

5. Az alumínium alapú ötvözetekre kémiai nikkelezés módszerével leválasztott Ni-P rétegeknek – többek között - a szubsztrátumhoz való erősebb tapadásának a kialakítása érdekében, esetenként utólagos hőkezelésnek is alávetik a bevont darabokat. A fentebbiek szerinti, különböző felület-előkezelési módszereket alkalmazva, majd kémiai nikkelezéssel bevont mintáinkat inert (nitrogén) atmoszférában, 320 °C hőmérsékleten és egy óráig hőkezeltük. A frissen leválasztott Ni-P rétegek kiindulási, zömében, illetve gyakorlatilag teljesen amorf szerkezete, a magasabb hőmérséklet hatására lassan elkezdi kristályossá átalakulni, s közben nikkelfoszfid vegyületképződési (kiválásos) folyamatok is beindulnak, a

magasabb hőmérsékleten jelentősen felgyorsult szilárd fázisú diffúzió következtében. A Ni-P bevonatképzés után hőkezelt darabok felületi érdessége is csökkent, legnagyobb mértékben a már frissen bevont állapotában is simább felületű, hipofoszfites adszorpciós előkezelés után nikkelezett próbáké.

6. A hőkezelés hatása a különbözően előkezelt mintákon végzett egyenáramú polarizációs és váltóáramú korróziósebesség méréssel is kimutatható volt. A Ni cementációval előkezelt mintákon az adott paraméterek mellett végzett hőkezelés növelte a korróziósebességet, míg a hipofoszfites mártással előkezelt mintákon a hőkezelés gyakorlatilag nem befolyásolta a korróziósebességet. Az impedancia-spektroszkópai módszerrel mért korróziósebesség mérések eredményei e két minta vonatkozásában hasonló tendenciát mutattak, mint amelyet más, ismételt minta-sorozatokba egyenáramú mérésel meghatározott értékek esetében tapasztaltunk.

7. Finomszemcsés fémporokat (például alumíniumot, krómot, szilíciumot) vagy fémkarbid vegyületek porát szuszpendáltatva megfelelő összetételű kémiai redukciós nikkelező fürdőben, alacsony hőmérsékleten (30 - 85 °C) és költségtakarékos módon lehet beépíteni a vizes fázisban diszpergált szilárd komponenseket is a nikkel-foszfor alapbevonatba. Korábbi, ilyen jellegű vizsgálataink eredményeire alapozva, a hipofoszfites előkezelést (mártást) alkalmazva, finomszemcsés SiC porok felületére is választottunk le kis mennyiségben Ni-P bevonatot (1/a/b ábra), melyek jelenlétében a pormetallurgiai módszerekkel (sajtolás, szinterelés) gyártott Al-SiC kompozit minták jobb minőségben (kisebb porozitással) állíthatók elő.



1/a ábra

Hipofoszfites mártással előkezelt SiC szemcsék halmaza, Ni-P bevonattal

1/b. ábra

A Ni-P gömböcskékkel borított SiC szemcsék (SEM felvételek)

A fentebb röviden összefoglalt kísérleti eredmények előremutató jellegén túlmenően, szükségesnek érezzük megjegyezni, hogy a kémiai nikkelezéssel módosítható szubsztrátumok köre a jelen kísérlet-kutatási program keretében vizsgáltknál sokkal bővebb, és a jövőben további olyan új, illetve újszerű felhasználási területekre irányultan szeretnénk folytatni a vizsgálatainkat, melynek révén még teljesebben kihasználhatóbbá válhatnak ennek a különlegesen sok előnyös sajátossággal rendelkező bevonatképzési módszernek a funkcionális előnyei.