

**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

1. BEVEZETÉS, AZ ÉRTEKEZÉS CÉLKITŰZÉSEI

A meglehetősen sokféle területen használható különleges, vizes oldatos felületbevonó technikák közül az oldott redukálószeret tartalmazó fémréteg-leválasztási (ún. vegyi vagy kémiai rétegleválasztási) módszerek némelyikével a Miskolci Egyetem Kerpely Antal Anyagtudományok és -technológiák Doktori Iskolában már korábban is foglalkoztak, elsősorban elektromosan nem vezető anyagokra (pl. SiC szemcsékre) vékony réz-, illetve nikkell-rétegeket leválasztva palládiumos fémezés után.

A PhD doktori kutatási munkám során, jómagam viszont a könnyű fémszerkezetek alapanyagaként gyakran használt, alumínium és magnézium fémek egy-egy ötvözetének a kémiai nikkell-foszfor (Ni-P) réteggel történő bevonását tanulmányoztam, különös tekintettel a vizes oldatból történő Ni-P rétegleválasztás kezdeti folyamataira, mivel a réteggéipülés jellegét és a bevonat végső tapadását döntően ezek a kezdeti változások befolyásolják. Közismert, hogy az alumínium és a magnézium igen reakcióképes könnyűfémek. Mindkét fém felületén ugyan spontán képződik egy úgynevezett passzív („védő” hatású) oxid(hidroxid) hártya a vízzel vagy a levegővel történő érintkezés során, de ezek védőképessége igen korlátozott, a velük érintkezésbe kerülő közegektől is erősen függően.

A kutatásaimhoz kiválasztott könnyűfém-ötvözetek (AlMg₂, ill. AZ91D) korrózióval szembeni ellenálló képességét hathatósan lehet javítani Ni-P bevonatok kialakításával, de ezeknél a különleges felülettechnikai bevonatképző eljárásoknál rendkívül fontos a megfelelő felület-előkezelési műveletek gondos megválasztása is, hogy az előkezelést követően kialakított védőbevonat minősége mindenben megfeleljen a kívánt műszaki elvárásoknak. A felülettechnológiai területen járatosak számára nagyon jól ismert és máig nagy kihívást jelentő feladat a hordozó (szubsztrát) felületállapotának „alkalmas módon történő illesztése” az adott bevonatképzés, illetve a rétegleválasztási technológia paramétereire. Ide kapcsolódó egyik kutatási célom volt egy újszerű (tejsavas-hipofoszfitos) felületelőkezelési módszer részletes tanulmányozása, mellyel az AlMg₂ ötvözetminták felületén egy olyan adszorbeált hipofoszfitos réteg alakítható ki, mely hatékonyan képes elősegíteni a Ni-P réteg leválasztását a kémiai redukációs leválasztás kezdeti szakaszában. Emellett erről az eljárásról az is kijelenthető, hogy általa nem csak jó minőségű Ni-P bevonat képezhető, hanem az előállítás technológiai paramétere is jobban megfelelnek a környezetvédelmi követelményeknek.

A magnéziumötvözetek közül kiválasztott AZ91D ötvözet vegyi nikkelezés előtti kondicionáló előkezelésére ugyancsak kipróbáltam a tejsavas-hipofoszfitos előkezelő fürdőt, mellyel – sokak hasonló törekvésével összhangban – hatásos fluoridmentes előkezelést kerestem, s ennek során tanulmányoztam a fluoridos (HF, NH₄HF₂) vizes oldatok hatékonyságának néhány aspektusát is.

Mindezeken túlmenően, munkám egyik fő célkitűzése az volt, hogy minél részletesebb és minél átfogóbb képet kapjak a felületen adszorbeált hipofoszfitos réteg nukleációjáról, megkötődéséről, majd a módosult felületállapotú alaprégeken a Ni-P bevonat kiépülésének a folyamatáról és annak eredményéről.

A felületállapotok módosítása (előkezelések, felületaktiválás, felület-kondicionálás) és a bevonatképzés részfolyamatainak tanulmányozása közben mindvégig törekedtem arra, hogy minél nagyobb érzékenységgel és felbontással rendelkező nagyműszeres topográfiai és felületanalitikai vizsgálatokat (SEM, EDS, GDOES, TEM, AFM, XPS) is el tudjak végezni a finom felületi anyagátalakulási és szerkezetkiépülési folyamatok nyomon követése céljából.

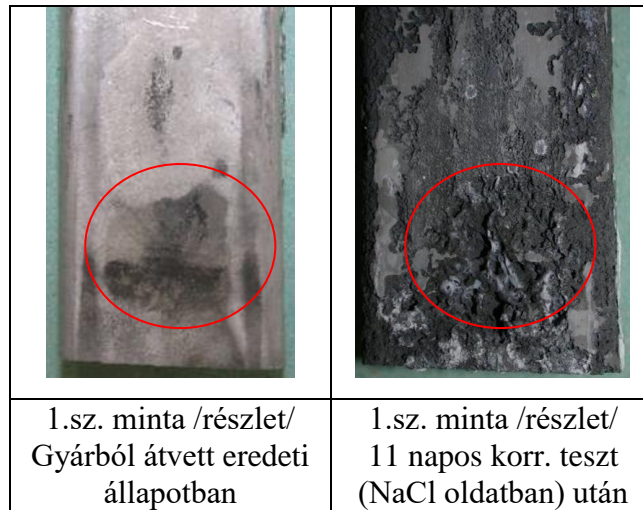
2. KUTATÓMUNKA ÖSSZEFOGLALÁSA

A felülettechnológiai iparban mind a mai napig leginkább a vas alapú ötvözetek, acélok vegyi nikkelezésével foglalkoznak, de a kémiai Ni-P leválasztással történő vékonyrétegképzést a mikroelektronikai iparban is elterjedten használják, például a nyomtatott áramköri lapok gyártásánál, és pedig réz hordozóra. Ugyanakkor a réznél, de még a vasnál is jóval reakcióképesebb fémek, mint az alumínium és a magnézium esetében e fémek felületét a bevonatképzés előtt aktiválni és kondicionálni kell. Alumíniumnál erre a feladatra, vagyis a felületi oxidfilm leoldására és annak alkalmas módosítására például az ún. kétszeri cinkátózást, illetve a folyosavat is tartalmazó oldattal történő töltéscserés, ún. előnikkelezést használják. Ezekkel az eljárásokkal szemben a Miskolci Egyetem Metallurgiai és Öntészeti Tanszékén kifejlesztett előkezelési módszer, aminél a kezelendő darabot egy enyhén savas, nátrium-hipofoszfítot és tejsavat tartalmazó fürdőben előkezelik, kevesebb műveleti lépéssel és a környezetre is kevésbé veszélyes módon valósítható meg. Ezt szem előtt tartva választottam ki a vizsgálataimhoz a hordozó (szubsztrát) anyagokat (egy-egy Al-, ill. Mg-ötvözetet), a laboratóriumi vizsgálatok körét és ütemezését, továbbá a felületállapotok minősítésére alkalmas nagy-műszeres mérés technikákat.

2.1 AZ AlMg₂ és AZ91D (Mg₉Al-Zn) ÖTVÖZETEK ÉS KORROZIÓS VISELKEDÉSÜK

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.

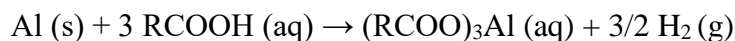
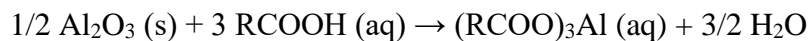
AZ91D (Mg-9Al-Zn) típusú magnézium ötvözet. A magnézium alapú ötvözeteken az alumínium ötvözetek felületkezelésénél jóval összetettebb és bonyolultabb rendszerek használatával lehet csak jól tapadó és korrózióálló bevonatot létrehozni. Az AZ91D típusú magnézium ötvözet jó öntési tulajdonságokkal rendelkező, költséghatékonyan gyártható és viszonylag nagy szilárdságú ötvözet, melyet szerkezeti anyagként egyre szélesebb körben alkalmaznak. Az AZ91D magnéziumötvözet vizes sós (NaCl) oldatokkal szembeni korróziós ellenálló képessége viszonylag gyenge, ezért ennek az ötvözetnek ipari nyomásos öntődeből származó mintáit laboratóriumi bemelegítéssel korróziós tesztekkel (vizes 5 % (m/m) NaCl oldat, ~ 25 ° C) is vizsgáltam, és a felületi kémiai degradációs folyamatokat szemrevételezéssel és a tömegváltozások mérésével követtem. A nyomásos öntésnél használt segédanyag felületet elszennyező maradékának (1. ábra) az elégtelen eltávolításának a kedvezőtlen, korróziót fokozó hatása, a vizsgálataink során egyértelműen kimutatható volt. Egy ilyen esetet szemléltetünk az 1. ábrán.



1. ábra. Az erősebben szennyezett ötvényrészek korróziós viselkedése egyazon (1.sz.) mintánál a korróziós teszt után

2.2. TEJSAVAS-HIPOFOSZFITOS ELŐKEZELÉSEK VEGYINIKKELEZÉSHEZ

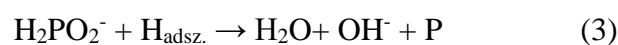
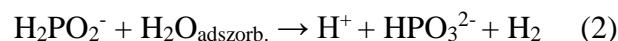
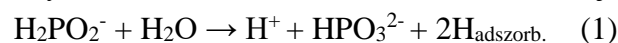
A mintalemezek zsírtalanítás (vizes foszfátos szóda oldatban melegen/10 g/l Na₂CO₃, 50 g/l Na₃PO₄·12H₂O, T= 60-70°C, kezelési idő: 2 min/) után kerültek a felületaktiváló-előkezelő művelethez, melyhez használt oldat összetételét és egyéb jellemzőit (Lásd a 3. fejezetben) a rá következő Ni-P leválasztási művelet paramétereire igazítottuk. A mindig oxidos felületű alumínium ötvözetek esetében ennek az előkezelő oldatnak a szervessav tartalma (tejsav: ~2%) hatására az alábbi pácolási reakciók is lejátszódnak:



A tejsavas-hipofoszfitos aktiváló előkezelő művelet és a Ni-P leválasztási műveletek között nem alkalmaztunk vizes öblítést, csak olyankor, amikor kifejezetten ennek a köztes vizes öblítésnek az előkezelés utáni felületi szorpciós folyamatok eredményére gyakorolt hatását is ellenőrizni kívántuk nagyműszeres felületanalitikai (TEM, HAXPES-XAES) mérésekkel.

2.3 Ni-P RÉTEG KIÉPÜLÉSE AZ ELŐKEZELT AlMg₂ ÖTVÖZETEN

A kémiai nikkelfoszfor réteg leválásának mechanizmusa nagyon összetett kémiai reakciók sorozata. A teljes leválási mechanizmus még nem teljesen ismert, de a főbb reakciók meghatározhatók. Kémiai nikkelfoszfor leválasztására leggyakrabban alkalmazott redukálószer a nátrium-hipofoszfát, melynek alkalmazásával a következő reakciók játszódnak le:



Az (1)-(4) reakciók egyelektronos lépésekben mennek végbe több adszorbeált részecske részvételével, melyet az aktív fémfelület katalitikus tulajdonsága és az oldat összetétele

jelentősen befolyásol. A nátrium-hipofoszfittal történő redukálás során a foszfor bizonyos mennyiségben beépül a rétegbe és mennyiségétől függően nagyban befolyásolja a nikkelfoszfor réteg tulajdonságait.

A Ni-P leválás időbeli lefutását egészen rövid (10 s, 20 s, 30 s) és jóval hosszabb (1 min, 2,2 min, 30 min, 60 min) kezelési/leválasztási időtartamok utáni változó felületállapotát (elektronmikroszkópos /SEM/ és esetenként még transzmissziós elektronmikroszkópos /TEM/) felvételek készítésével követtem és jellemeztem.

2.4. NAGYMŰSZERES FELÜLETÁLLAPOT VIZSGÁLATOK

A többlépcsős előkezelési és leválasztási folyamatok eredményét többféle nagyműszeres felületanalitikai módszert alkalmazva igyekeztem minél részletesebben vizsgálni és a mérési eredményeket értékelni. A kutatási program során a következő nagyberendezések használtam: SEM+EDS, GDOES, TEM, AFM, röntgendiffrakció, XPS, Auger (Lásd részletesebben a 3. fejezetben!), melyek célirányos használatához több kutatóintézet (Bay-Nano Kutató Intézet, MTA Atommagkutató Intézet) és az egyetemi tanszékünk/intézetünk közötti alkotó együttműködések révén nyílt lehetőségem.

3. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÖSSZEGZÉSE

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 kémiai jól ellenálló képességű, noha nagyon vékony (2-4 nm) alumínium-oxid filmnek tekinthető. Ugyanakkor a magnéziumötvözetek felületén kialakuló, hasonlóan vékony oxid-hidroxidos vegyültreteg 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) szerves (pl. anodizálással módosított, ún. elox) vagy szerves kötőanyagossal 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-tartalommal már amorf szerkezetűnek tekinthető olyan nikkelfoszfor /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, cianvegyületek, folyosav, 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 nikkelfoszfor 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

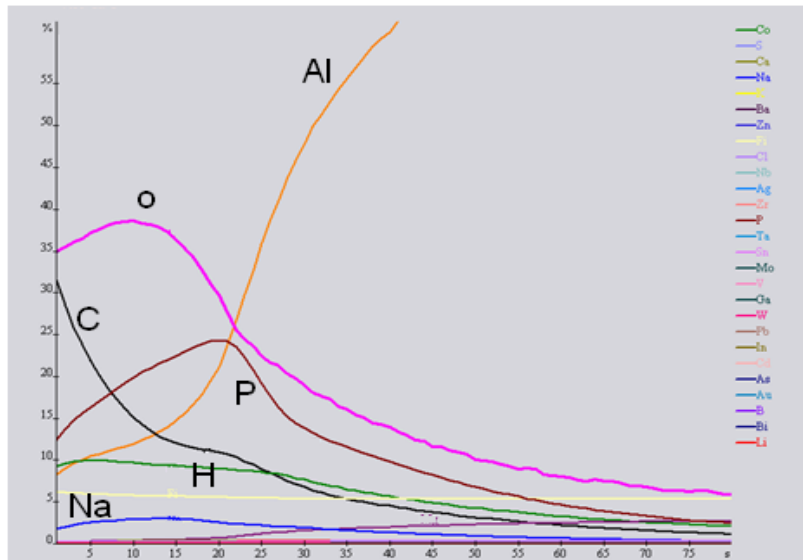
anyagának a környezetre nem veszélyes hipofoszfitos előkezelések eredményességére (felületállapotokra) gyakorolt felületkémiai hatását, továbbá az előkezelések utáni bevonatkiépülési (nukleációs) folyamatok időbeli előrehaladását, nagyműszeres (SEM+EDX, GDOES, TEM, röntgendiffrakció, XPS, Auger) felületanalitikai 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 színekészeti (X-ray Photoelectron Spectroscopic: XPS), kemény röntgen-fényvillamos elektron színekészeti (Hard X-ray Photoelectron Spectroscopic: HAXPES és a röntgen keltésű Auger-elektron színekészeti (X-ray excited Auger-electron spectroscopic: XAES) mérések elvégzésére a debreceni MTA ATOMKI Elektron Spektroszkópai Laboratóriumában nyílt lehetőségem. Az előző mondatban említett, elektron színekészeti technikákkal végzett mérések az ATOMKI saját fejlesztésű ESA-31 jelű (XPS-HAXPES-XAES-eAES-REELS) elektron színeképmérő berendezéssel történtek, amely berendezésben nemcsak a színeképmérő 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. finomsírtalanítás) is már meleg vizes mosóoldatot használtam, majd a melegvizes öblítést követően az alábbi összetételű tejsavas-hipofoszfitos (felületaktiváló / felületkondicionáló) oldatot, majd olyan vegyi-nikkelező fűdőt, amely ún. stabilizáló adalékot nem tartalmazott.

1. táblázat Felületaktiváló oldat:

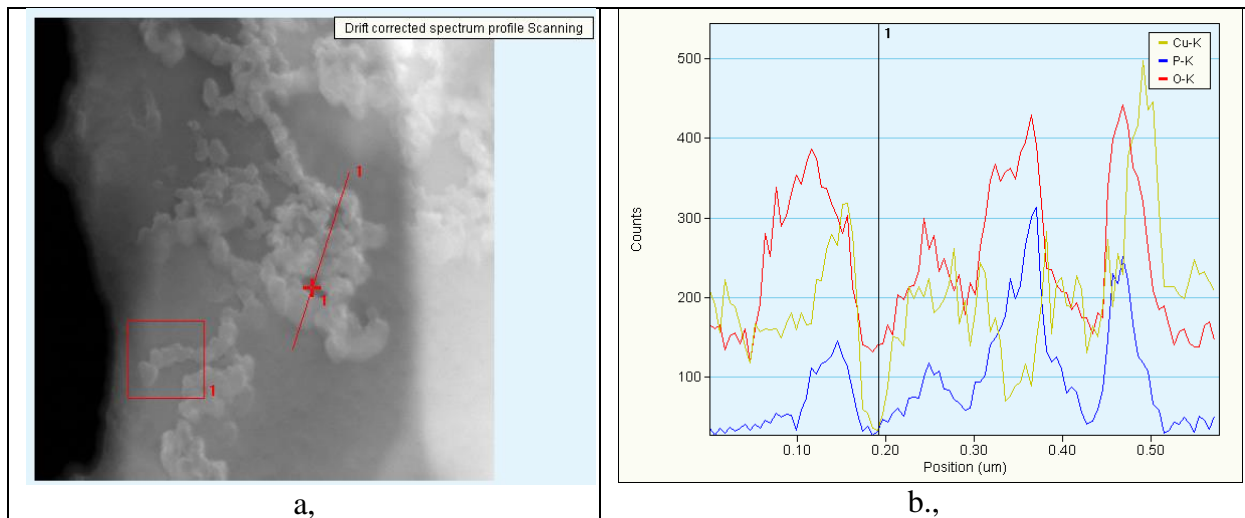
Nátrium-hipofoszfít, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	30 g/l
Tejsav, 80%	20 cm^3 /l
pH	~4,6
Hőmérséklet	85 °C
Oldatba merítési idő	2 min

Hipofoszfitos előkezelés után az alumíniumlemez felületén **szorbeálódott** komponensek elemi összetevői (P, H, O, C, Na) láthatók a GDOES spektrumon [3]. A spektrumon a detektált kémiai elemek félkvantitatív jelintenzitásai az argonion (Ar^+) katódporlasztási idejének függvényében láthatók.



2. ábra. Hipofoszfitos előkezelés után az alumíniumlemez felületén **szorbeálódott** komponensek elemi összetevői (P, H, O, C, Na) a GDOES spektrumon [3].

A 2 percig hipofoszfitos-tejsavas fürdőben kezelt, nem öblített minta TEM képein a pirossal jelölt egyenes vonal mentén a foszfor (P) és oxigén (O) elemek együttmozgó jelintenzitásai is a felületszorbeált hipofoszfít megkötődését igazolják.

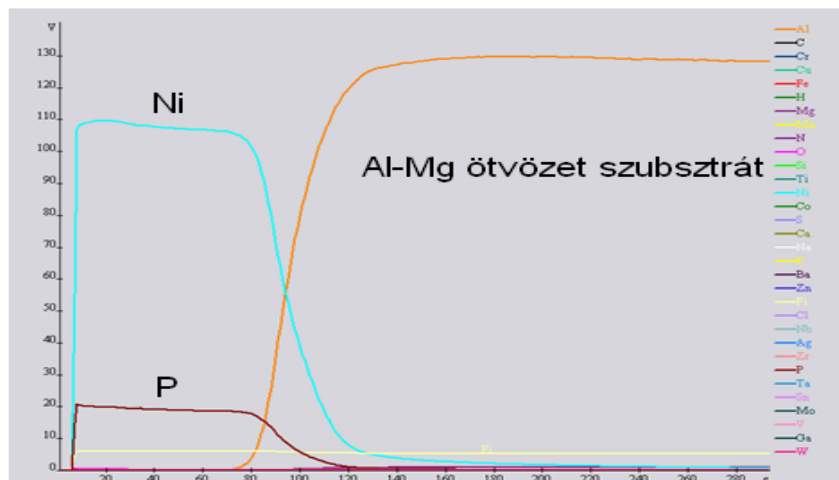


3. ábra. A 2 percig hipofoszfitos-tejsavas fürdőben kezelt, nem öblített minta (a.) TEM képe, illetve (b.) a foszfor és oxigén elemek vonalmenti intenzitásai

2. táblázat. A kémiai-nikkelezéshez használt fürdő összetétele:

Nikkel-szulfát, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	28 g/l
Nátrium-hipofoszfít, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	20 g/l
Nátrium-acetát-trihidrát, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	35 g/l
Tejsav, 80%	$20 \text{ cm}^3/\text{l}$
pH	~4,6
Hőmérséklet	85 °C

A fentebbiek szerint előkezelt alumínium szubsztrát felületére eredményesen leválasztott amorf **nikkel-foszfor (Ni-P) bevonat** egyneműségét jól illusztrálja a GDOES spektrumon alább látható Ni és P kémiai elemek jelintenzitásainak a lefutása az argonion-porlasztási idő függvényében. A közel állandó értékű jelintenzitások egyértelműen mutatják a kiépült Ni-P bevonat összetételének állandóságát a mélység függvényében.

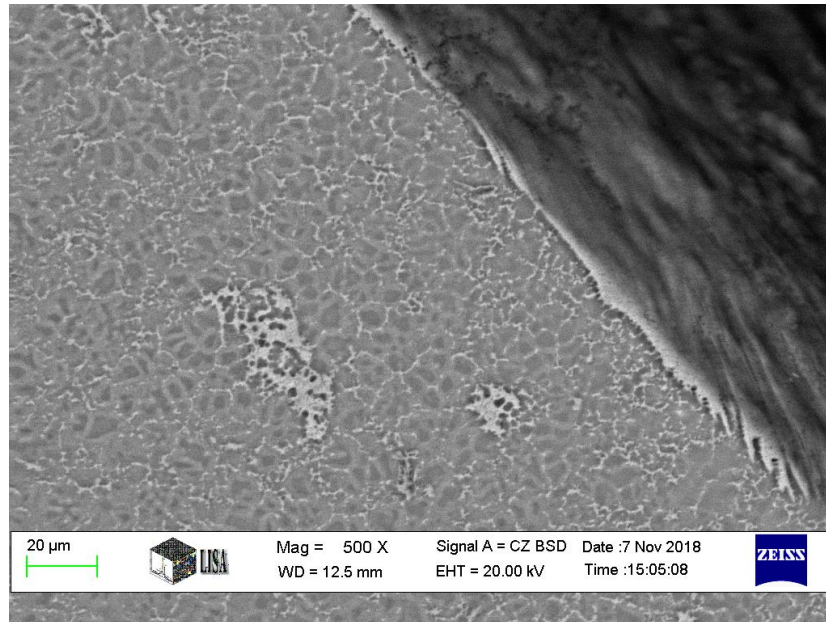


4. ábra. Az AlMg₂ szubsztrátra leválasztott Ni-P bevonatról készített GDOES mélységprofil. A bevonat nikkel és foszfor összetevőinek, illetve a hordozó alumíniumtartalmának relatív jelintenzitásai a porlasztási idő függvényében

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 foglalhatók össze.

4. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK (TÉZISEK)

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 ($\leq 5 \text{ mg/cm}^2/\text{nap}$) 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 vegy-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 MgF₂(s) vegyületfilmnek tulajdonítható. Mivel a MgF₂ moláris térfogatának a magnéziuméhoz viszonyított - Pilling-Bedworth törvény szerint kiszámított - molaránya (~1,4) sokkal kedvezőbb értékű, mint a szakirodalomban a hidrogén-fluoridos vizes oldatos (ún. folyavas) 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 MgF₂ felületi atomi illeszkedése (és nagy valószínűséggel ebből adódóan a tapadása is) a legerősebb.

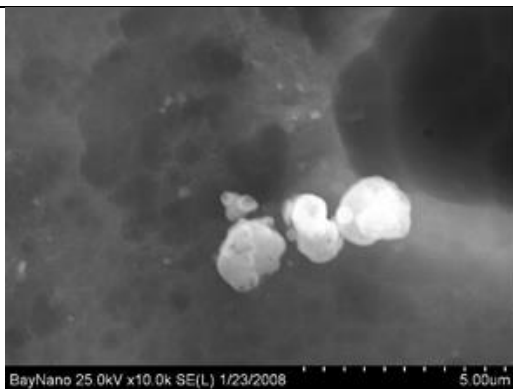
3. A kémiai redukciós nikkelt-foszfor (Ni-P) rétegleválásztás előkezelési műveleteként eredményesen alkalmaztam az alábbi paraméterekkel jellemezhető tejsavas-hipofoszfitos előkezelést AlMg₂ alumíniumötvözet mintákon, mely az eddig ismert módszerekhez képest egyszerűbb és környezetbarátabb a korábbiaknál.

<u>Felületaktiváló oldat:</u>	<u>A kémiai-nikkelezéshez előkészített fürdő összetétele:</u>
Nátrium-hipofoszfít,	Nikkel-szulfát, NiSO ₄ ·7H ₂ O: 28 g/l
NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O: 30 g/l	Nátrium-hipofoszfít, NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O: 20 g/l
Tejsav, 80%: 20 cm ³ /l	Nátrium-acetát-trihidrát, CH ₃ COONa·3H ₂ O: 35 g/l
pH: ~ 4,6	Tejsav, 80%: 20 cm ³ /l
Hőmérséklet: 85 °C	pH: ~4,6
Oldatba merítési idő: 2 min	Hőmérséklet: 85 °C

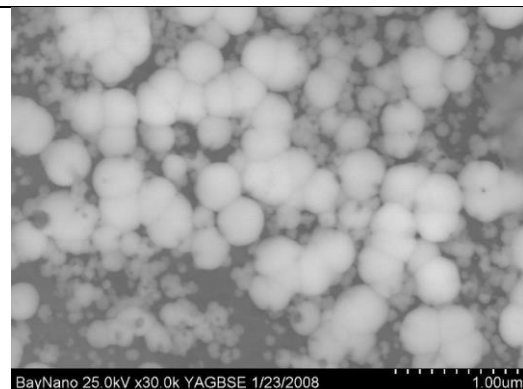
A tejsavas-hipofoszfitos oldattal (Nátrium-hipofoszfít /NaH₂PO₂·H₂O/: 30 g/l, Tejsav, 80%: 20 cm³/l, Oldatba merítési idő: 2 min, Hőmérséklet: 85 °C) előkezelt AlMg₂ alumínium-ötvözetten alkalmazott enyhén savas (pH ≈ 4,6) hipofoszfitos vegyi-nikkelező bevonatképzés során (Nikkel-szulfát /NiSO₄·7H₂O/: 28 g/l, Nátrium-hipofoszfít /NaH₂PO₂·H₂O/: 20 g/l, Nátrium-acetát-trihidrát /CH₃COONa·3H₂O/: 35 g/l, Tejsav, 80%: 20 cm³/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 ($\pm 0,2 \mu\text{m}$) lett. Összegezve megállapítottam, hogy a tejsavat és hipofoszfítot az előkezelő fürdővel közel azonos koncentrációban tartalmazó vegyi-nikkelező oldatot használva, jó minőségű és egyenletes szemcseméretű Ni-P bevonatot tudtam leválasztani.

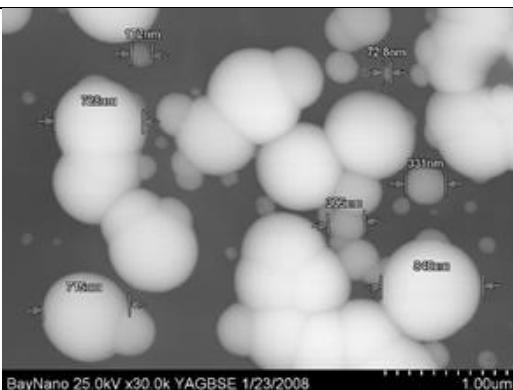
4. A kémiai redukciós nikkelfoszfor (Ni-P) bevonatképzés kezdetétől mintegy 30 perces leválasztási időben nyomon követtem (10 s, 30 s, 1 min, 2,2 min, 30 min) a Ni-P leválás folyamatát különböző nagyítású (M=300x-tól 60000x-ig) pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételeken.



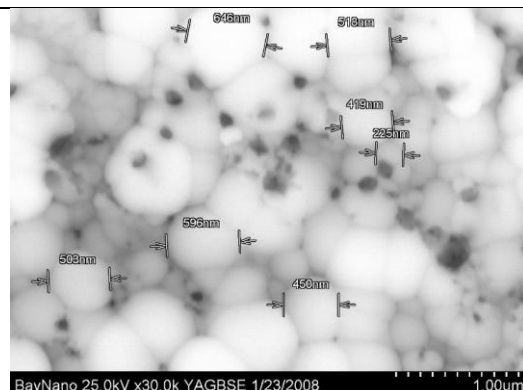
10 s Ni-P leválasztási idő. M= 10000x



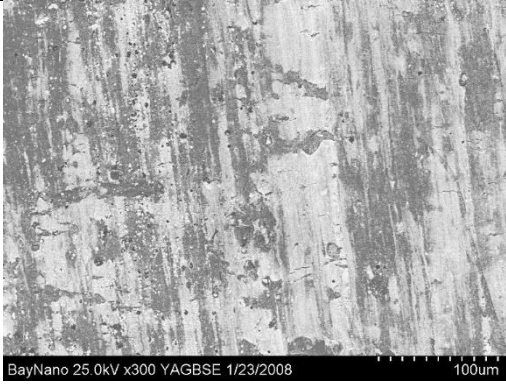
30 s Ni-P leválasztási idő. M= 30000x



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



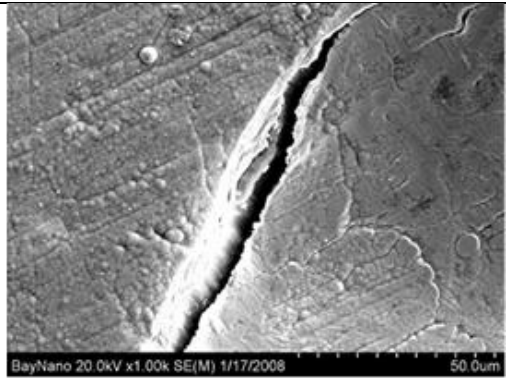
1 min Ni-P leválasztási idő. M= 30000x



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

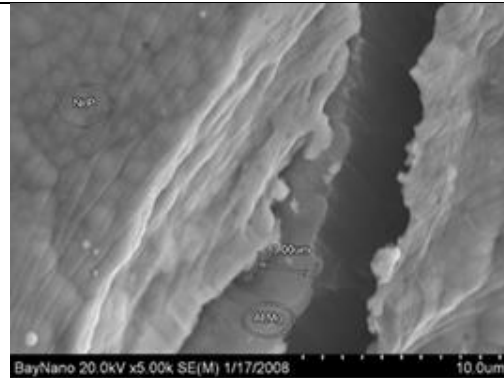


30 min Ni-P leválasztási idő. M= 1000x



30 min Ni-P leválasztási idő.

M= 1000x

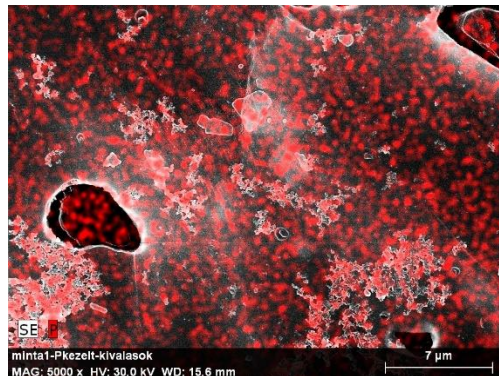


30 min Ni-P leválasztási idő (bekarcolt).

M= 5000x

Ezekkel a mérésekkel is bizonyítottam, hogy a tejsavas-hipofoszfites előkezeléssel a vizsgált AlMg2 mintákon ki lehetett alakítani egy olyan mértékben módosított felületállapotot, melynek fontos jellemzője az előkezelés hatására a felületen szorbeálódott hipofoszfites jelenléte, illetve megkötődése, ami képes elősegíteni a vegyi-nikkelezés szempontjából egyébként nem felületkatalitikus hatású alumínium-ötvözetben 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 H₂ gázfejlődés a Ni-P leválás kezdetén egyes felületrészekben nagyobb porozitású (nanokapillárisos) bevonatstruktúrákat eredményezett.

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

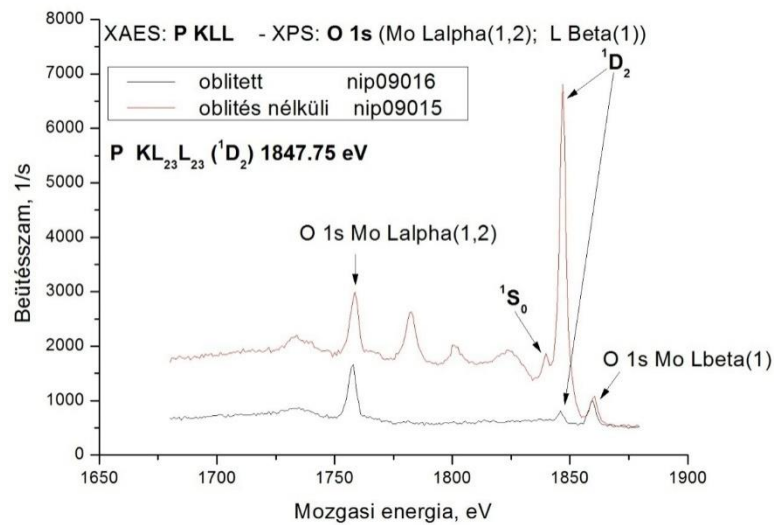


M: 5000X

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

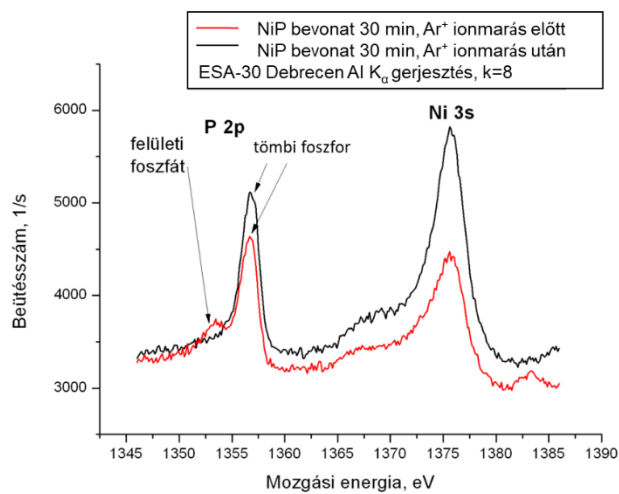
Az AlMg2 mintákon röntgen-fotoelektron spektroszkópiai (XPS) módszer alkalmazásával pedig meghatároztam, hogy az újszerű tejsavas-hipofoszfitos előkezelés eredményeképpen megkötődött foszforvegyület (NaH_2PO_2) felület vékony rétegében, még abban az esetben is kimutatható, amikor az általam kidolgozott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

Az XPS ún. HAXPES változatával (Mo gerjesztésű XPS-XAES) a P KLL színeképét 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 $\text{KL}_{2,3}\text{L}_{2,3}$ ($^1\text{D}_2$) utal a foszfor nyomokra, ami a hipofoszfitegyületet indikálja. Az előkezelés lépéseinek követésére a HAXPES-XAES módszert elsőként alkalmaztam az irodalomban. A nagyenergiás P $\text{KL}_{2,3}\text{L}_{2,3}$ ($^1\text{D}_2$) 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 szinképi sávok (az ábrán fekete) korrigált terület arányaiból számított P/Ni arány 9,9 at%. A P 2p szinképi sávjában a felületi foszfát és a tömbi foszfid komponensei láthatóak (az ábrán piros). Megállapítottam, hogy a foszfát a felületen ultra vékony réteggént 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

5. 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-hipofoszfites előkezelést teszteltem, melyet követően jó minőségű és kifejezetten jó korrózióállóságú nikkelfoszfor bevonatok képzése volt az elsődleges célom egyfajta vizes oldatos redukciós (ún. „electroless”, ill. vegyi-nikkel) típusú nikkelleválasztással nátrium-hipofoszfites redukálószer alkalmazva. A laboratóriumi gyorsított korróziós vizsgálatokkal bizonyítottam, hogy az AZ91D magnézium-ötvözet felületi oxid-hidroxidos és csak gyengén passziváló (azaz csak kevésbé „védő”) hatású felületi rétegének nedveskémiai úton történő eltávolítása után az újszerű, és kifejezetten környezetbarát tejsavas-hipofoszfites előkezeléssel önmagában nem lehet olyan elégségesen stabil (csökkentett kémiai reakcióképességű), vagyis megfelelően módosított átmeneti felületállapotot létrehozni, amelyre a hasonló főkomponenseket és már nikkelleválasztó is tartalmazó vegyi-nikkellező fürdőből jól tapadó nikkelfoszfor 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, GDOES, 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-hipofoszfites előkezelése hatására az ötvözők-szennyezők okozta lokális felületállapot(aktivitás)-módosító hatását is kimutatva, ugyan kissé egyenetlenül, de összességében jó felületi borítottságot adva szorbeálódott a hipofoszfites, ami előnyösen segítette (katalizálta) a kezdeti nukleációs folyamatokat, és végső soron a jól tapadó és tömör, jó minőségű, ~10% (m/m) P-tartalmú nikkelfoszfor 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 weakly 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, GDOES, 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 too 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 some surface corrosion products containing also traces of phosphate when the electroless nickel coated samples were exposed to wet ambient air.

A tudományos munka során megjelent saját publikációk jegyzéke /az MTMT adatbázis szerint/:

1. Alumínium felületállapotának módosítása és XPS-vizsgálata hipofoszfites előkezelés és kémiai nikkelfoszfor bevonatképzés után, Szirmai Georgina, Török Tamás, Tóth József
BÁNYÁSZATI KOHÁSZATI LAPOK-KOHÁSZAT 147:(2) (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) 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) 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: 103-108. (2010)
5. Cinktartalmú bevonatokkal védett acél kötőelemek sópermetkamrás vizsgálata, Török T, Szirmai Georgina, Lévai G, TŰZIHORGANYZÁS 8:(1) 8-12. (2009)
6. Magnéziumötvözetek felületkezelése a korróziós elhasználódás csökkentése érdekében, Szirmai Georgina, Török T, BÁNYÁSZATI KOHÁSZATI LAPOK-KOHÁSZAT 141:(5) 23-30. (2008)
7. Intenzív képlékeny alakítással előállított AlMgSi alapú ötvözetek szerkezeti finomodásának vizsgálata, Szirmai Georgina, Hegman Norbert, Krállics György, Fodor Árpád, Török 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.-Krállics Gy.-Fodor Á.: Intenzív képlékeny alakítással előállított AlMgSi alapú ötvözetek szerkezeti finomodásának vizsgálata; Investigation of Grain Refinement in Severe Deformed AlMgSi Alloys, 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)