

SZERKESZTŐBIZOTTSÁG

BHG

Berecz Frigyes
Bernhardt Richárd
Eisler Péter
Dr. Gosztony Géza
Honti Ottó
Klug Miklós
Tölgyesi László

ORION

Jakubik Béla
Baracs Sándor
Csernoch János
Froemel Károly
Sass Károly
Szabó Károly

TERTA

Bánsághi Pál
Baján Tibor
Benedek Elek
Egerszegi Béla
Hutter Mihály

MŰSZAKI
KÖZLEMÉNYEK

Korszerű galvántechnika: alacsony fémtartalmú savas rézfürdő kifejlesztése az Orionban

DR. FARKAS SÁNDORNÉ
— DR. FARKAS SÁNDOR
ORION

BEVEZETÉS

Az ipari fejlődés a galvanotechnikában is egyre újabb eljárások kidolgozását tette szükségessé, egyrészt a termelékenység növelése (áramsűrűség növelése), másrészt a bevonatok tulajdonságainak szabályozása érdekében. Az eredetileg díszítő és korrózióvédő rétegek előállítására szolgáló módszert egyre nagyobb mértékben alkalmazták technikai célokra szolgáló bevonatok előállítására. A technikai (funkcionális) bevonatok felhasználói között az elektronikai ipar tekintélyes helyet foglal el. Sok olyan alkatrészt alkalmaz, melyek előállítása ma más módszerekkel el sem képzelhető. Ilyenek pl. a nyomtatott áramkörök, egyes mikrohullámú passzív elemek stb. Ezek gyártása során a korábban alkalmazott cianidos elektrolitok nem váltak be, mert számos alkatrész az erősen lúgos cianidos oldatban tönkrement, illetve a műanyagok felületére fémezésük előkészítéseként leválasztott igen vékony rézréteg a cianidok hatására feloldódott, és így a további galvanizálás lehetetlenné vált. A cianidos elektrolitok nagy előnye a többi elektrolittal szemben, hogy viszonylag egyenletes vastagságú rézréteg leválasztására alkalmasak. Az egyenletes rétegvastagság-eloszlásnak nagy gazdasági jelentősége van (1.3.1 fejezet). Az iparban eddig használt cianidmentes elektrolitok a fenti feltételeknek kevéssé felelnek meg. Így szükségessé vált olyan eljárások kidolgozása, melyek cianidmentes elektrolitból egyenletes rétegvastagság leválasztását teszik lehetővé.

A galvanotechnika fejlesztését a környezetvédelem előtérbe kerülése, a komplexképzők okozta problémák kiküszöbölése is indokolta. A galvanizáló üzemek számos mérgező anyaggal dolgoznak, melyek az öblítő vizekkel a csatornahálózatba, illetve természetes befogadóba kerülve a hálózat állagát, illetve a természetes vizek élő állományát pusztítják. Ezen anyagok eltávolításának módját, illetve a szennyezések megengedett maximális koncentrációját ma minden modern ipari államban törvény szabályozza.

Ezek az előírások szükségessé tették, hogy a galvanizáló üzemeket úgynevezett szennyvízderítővel egészítsék ki, melyek kémiai vagy egyéb módszerekkel a kibocsátott szennyvizet semlegesítik, illetve méregtelenítik elvégzik. A szennyvízkezelés a galvanizálás költségeit jelentősen megnövelte. Ma szerte a világon kísérletek folynak a költségek csökkentésére, többek között új környezetkímélő eljárások kutatása útján. E kutatások egyik fő célja az erősen mérgező anyagok (cianidok) használatának elkerülése.

Ezek a felismerések ösztönöztek arra, hogy cianidmentes elektrolitokkal, elsősorban is réz elektrolitokkal foglalkozzunk. Munkánk alapja az az elképzelés, hogy a galvanizáló elektrolitok fémtartalmának csökkentésével várhatóan fellépő diffúziós polarizáció a rétegvastagság-eloszlás egyenletességére kedvezően hat. Így lehetségessé válik a cianidos elektrolitok mellőzése, és kis fémtartalmú elektrolitok használata a galvanizálás és szennyvízkezelés költségeit jelentősen csökkentve.

Az eljárás elméleti alapjairól még kevés közlemény jelent meg. Az első kísérleteket Dudarjev végezte (5).

Az eljárás elve a következőkben foglalható össze. Ismeretes, hogy a fürdők szóróképesége (a leválasztott fém rétegvastagságának egyenletessége) vezetőképességüktől és polarizációs görbéjük meredekségétől függ. A szóróképeség annál jobb, minél nagyobb a vezetőképesség és a meredekség. A rétegvastagság-eloszlást az áramkihasználás áramsűrűség-függése is befolyásolja. Az ismert cianidos fürdőkben a polarizációs görbék nagy meredekségét a komplexképző hatására bekövetkező reakció-túlfeszültség idézi elő. A reakció-túlfeszültséghez hasonló meredekséget okozhat a diffúziós túlfeszültség is. Az eddigi gyakorlatban többnyire legalább 1 mol/dm³ fémet tartalmazó cianidmentes elektrolitokat alkalmaztak. Ilyen töménységű oldatban azonban a gyakorlatban általában használt 1–6 A/dm² áramsűrűség-tartományban nem lép fel jelentősebb diffúziós túlfeszültség. A fémtartalom 0,1 mol/dm³-re

való csökkentésével diffúziós polarizációt idézünk elő ebben a tartományban, növekszik a polarizációs görbék meredeksége, javul a szóróképeség. Így komplexképzőket nem tartalmazó oldatokkal is várhatóan jó szórás érhető el.

A fürdők fémtartalmának csökkentése egy sor problémát okoz (5, 6). A legfontosabbak a következők:

a) Ha a fémleválás sebességét a diffúzió határozza meg, a felületi érdesség növekedni fog, mivel a kristálycsúcsok az anyagtranszport számára a legkedvezőbb helyek (25).

b) A leválasztott réteg mechanikai és fizikai tulajdonságai a gyakorlatban nem felelnek meg.

c) A diffúziós polarizáció egyik fontos tulajdonsága, hogy a diffúziós áramsűrűség függ az oldat keverésének sebességétől. Ezért az elektrolízis feltételei és a bevonat tulajdonságai nagymértékben függenek a keveréstől.

A fémtartalom csökkentésének hatását tárgyaló elméleti munkák egyértelműen a nagy (legalább 1 mol/dm^3) fémtartalom használata mellett foglalnak állást.

Kísérleteink célja az volt, hogy olyan, iparilag alkalmazható eljárásokat dolgozzunk ki, melyek a szokásos kb. 1 mol/dm^3 fémtartalmú oldatok helyett $0,1 \text{ mol/dm}^3$ fémtartalmú cianidmentes oldatokból tegyék lehetővé az adott követelményeknek megfelelő fémrétegek leválasztását. Annak érdekében, hogy az eljárások fejlesztésében előre tudjunk lépni, felül kellett vizsgálni az említett elméletek helyességét is.

Fenti cél eléréséhez az alábbi kérdések tisztázására volt szükség:

1. Leválasztható-e a kis fémtartalmú elektrolitokból tömör, esetleg fényes réteg az iparban alkalmazott $1-5 \text{ A/dm}^2$ áramsűrűségek között?

2. Milyen szerepet játszik a diffúziós polarizáció az ilyen elektrolitok működésekor?

3. Milyen a kis fémtartalmú elektrolitok makroszórása?

4. Hogyan hat a fémtartalom csökkentése a bevonat fizikai tulajdonságaira és szerkezetére?

1. GALVANIZÁLÓ ELEKTROLITOK FÉMIONTARTALMÁNAK JELENTŐSÉGE

A galvanizáló üzemek a két világháború között szinte kizárólag gyakorlati tapasztalatok alapján dolgoztak. Az elektrolitokat főleg a bevonatok külleme alapján állították össze, a bevonatok tulajdonságainak különösebb elemzése nélkül. Ebben az időszakban csak néhány kutató törekedett arra, hogy a különböző megfigyeléseket felhasználva az ismereteket rendszerezze. Elsősorban azzal foglalkoztak, hogy szerves adalékanyagok alkalmazásával a bevonatok tulajdonságait módosítsák (1-4).

A II. világháború után a gépkocsigyártás növekedésének hatására a galvanotechnika rohamos fejlődésnek indult. Az áramsűrűség növelésére irányuló törekvés szükségszerűen magával hozta az elektrolitok fémtartalmának növelését. Az elektrokémiai kutatás eredményeit a galvanizáló ipar azonban csak

az utolsó 10 évben kezdte rendszeresen alkalmazni, de a galvanotechnikával kapcsolatos alkalmazott kutatásban még sok a tapasztalati elem.

A mai fejlett galvanotechnika kis fémtartalmú elektrolitokat csak a nemes- és platinafémek leválasztásakor alkalmaz, mert e fémek ára igen nagy, és a fémtartalom csökkentésével mind az oldatok beszerzési ára, mind a veszteségek jelentősen csökkenthetők. Ezen elektrolitok jelentős része a fémekeket komplex ionok formájában tartalmazza, az aranyat pl. cianokomplex alakjában.

Az egyéb elektrolitokat illetően Dudarjev (5) hívta fel a figyelmet arra, hogy a fémtartalom csökkentésével a rezező elektrolitok makroszóró-képessége növelhető, és Raub (6) tett hasonló javaslatot savas ón elektrolitra. A leválasztott bevonatok azonban gyakorlatilag használhatatlanok voltak. A csökkentett fémtartalmú elektrolitok — közöttük a réz elektrolitok — használata terén az ORION-ban tettük meg az első iparilag is hasznosított lépést (7-16). Ma a kis fémtartalmú elektrolitok alkalmazása egyre jobban terjed. Nyomatott áramkörök rezezésére már csak kis fémtartalmú elektrolitokat alkalmaznak. Ugyancsak elterjedtek az ilyen jellegű ón és ón-ólom elektrolitok. Nemrég jelent meg japán szerzők közleménye csökkentett fémtartalmú króm (17, 18) és egy angol cég gyártmányismertetője a kis fémtartalmú nikkell elektrolitról (19).

1.1 A fémionok diffúziójának jelentősége

A fémion-koncentráció csökkentése módosítja az elektródpolarizációt. A polarizáció és a fémion-koncentráció összefüggéseivel az elektrokémiai irodalom részletesen foglalkozik (20, 21). Mivel a fémion-koncentráció csökkentése várhatóan a diffúzió sebességmeghatározó szerepét növeli, elsősorban a diffúziós polarizációval foglalkozunk.

A galvanizáló elektrolitokban általában nagy idegen ionfelesleggel dolgozunk, így az elektromos erőter hatása a fémion-transzportra elhanyagolható. A diffúziós áramsűrűség nagysága (j_d), ha egyidejűleg csak egy elektródfolyamat megy végbe:

$$j_d = \frac{zFD(c_0 - c_f)}{\delta} = zFK(c_0 - c_f), \quad (1)$$

ahol z az elektródreakció töltésszáma, F a Faraday-állandó, D a diffúziós állandó, c_0 a fémion-koncentráció az elektrólit belsejében és c_f a fémion-koncentráció az elektródfelület közvetlen közelében, δ a diffúziós réteg vastagsága és k a transzport koefficiens (D/δ). Az (1) egyenletből következik, hogy a diffúziós állandó és az elektrólit belsejében levő fémion-koncentráció növelésével, valamint a diffúziós réteg vastagságának csökkentésével az áramsűrűség növelhető. Ha az áramsűrűséget növeljük adott c_0 mellett, c_f csökken. Ha c_f értéke nullához közeledik, a diffúziós áram sűrűsége határértékhez, a diffúziós határ-áramsűrűséghez (j_h) tart:

$$j_h = \frac{zFDc_0}{\delta}. \quad (2)$$

A (2) egyenletből következik, hogy ha c_0 -t 1 mol/dm³-ről 0,1 mol/dm³-re csökkentjük, j_h kb. tizedére csökken. Legyen $c_0 = 1$ mol/dm³, $z = 2$, $D = 1 \cdot 10^{-5}$ cm s⁻¹ és $\delta = 0,02$ cm, akkor $j_h \sim 10$ A/dm². Mivel a gyakorlatilag alkalmazott áramsűrűség-tartomány 1–5 A/dm², az ilyen fémtartalmú elektrolitok esetén jelentős diffúziós gátlással nem kell számolnunk. Ha a fémion-tartalmat 0,1 mol/dm³-re csökkentjük, a határ-áramsűrűség kb. 1 A/dm²-re csökken, ami a gyakorlatilag alkalmazott áramsűrűség-tartomány alsó határa. Ebből következik, hogy a fémtartalom csökkentése következtében (a gyakorlatban alkalmazott áramsűrűség-tartományban) szükségképpen fel lép egy második elektródfolyamat — többnyire a hidrogén-ion redukciója —, azaz a fémleválasztásra számított áramkihasználás csökkent.

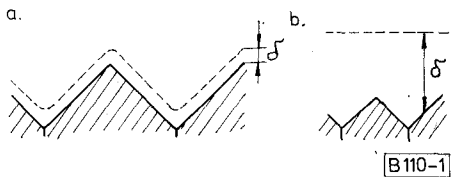
A galvanotechnikában a bevonat tulajdonságainak egyenletessége érdekében a katódot elektrolízis közben mozgatják, vagy az elektrolitot szivattyúval áramoltatják. Az áramlás δ -t csökkenti, és ezzel a határáram-sűrűséget növeli. A gyakorlatban ez 0,02–0,08 m/s mozgató sebességet alkalmaznak.

Mivel $j_d/j_h = \frac{c_0 - c_f}{c_0}$, $c_f = c_0 \left(1 - \frac{j_d}{j_h}\right)$, amit a Nernst képletbe helyettesítve:

$$\eta_d = \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{j_d}{j_h}\right). \quad (3)$$

Azaz minél jobban megközelíti az áramsűrűség a határ-áramsűrűséget, annál nagyobb a diffúziós túlfeszültség. Ebből az következik, hogy ha a fémion-koncentrációt az említett mértékben csökkentjük, jelentős diffúziós polarizáció fellépésével kell számolnunk. A diffúziós réteg vastagságát, mint már említettük, a keverés mértékével lehet változtatni.

Változik azonban a diffúziós réteg vastagsága a felület mentén a bevonandó tárgyak felületi érdessége következtében is. A felületi érdesség és a diffúziós réteg vastagsága közötti viszony két szélső esetét az 1. ábra szemlélteti. Az *a* esetben a felületi érdesség mérete (profilmélység) meghaladja a diffúziós réteg vastagságát, és így a diffúziós réteg alakja követi a felületét. A *b* esetben az alakosság mérete kisebb, mint a diffúziós réteg vastagsága, és így a diffúziós réteg határa burkoló felületnek tekinthető, mely a felület egyenletlenségeit kiegyenlíti. Ez eset-



1a, b ábra. A felületi érdesség és diffúziós rétegvastagság viszonya

ben a diffúziós réteg vastagsága a felület mentén változik. Az első esetben a felület mentén, adott áramlási viszonyok esetén a diffúziós polarizáció állandó, a második esetben változik.

1.2 A diffúzió szerepe az elektrokristályosodásban

Az elektrokristályosodással több nagy munka foglalkozik. Ezek közül megemlítjük pl. Bockris és Razumney (22), valamint Fischer könyveit (23). Itt csupán az elektród/elektrolit határfelület elektrolit oldalán végbemenő diffúziós folyamatoknak az elektrokristályosodásra gyakorolt hatását tárgyaljuk.

Az elektrolitban végbemenő anyagtranszport a következő módon hat az elektrokristályosodásra:

- megváltoztatja a katódfilm összetételét,
- a fémion-diffúzió által megszabja az elektródfolyamat sebességét,
- megszabja az adalékanyagok együttléválásának és ezáltal a fémleválásnak a sebességét.

Ezek szerepét a következőkben részletesen tárgyaljuk.

1.2.1 Mennyiségi változások a katódfilmben

A katódfilmben az idegen ionok koncentrációja megváltozhat. Az elektrolíziskor a jelenlevő idegen kationok koncentrációja a

$$c_f - c_0 = \frac{j \cdot t}{z \cdot F \cdot k} \quad (4)$$

egyenlet értelmében (t az átviteli szám) a katódfilmben megnő (29). Ha a nagy főlöslegben levő ion H⁺, a katódfilm savasabbá válik, mint az oldat belseje (ha a H⁺-ion az elektródon nem semlegesítődik). Másrészt, ha a H⁺ a katódon semlegesítődik, a katódfilm pH-ja nő. Az elektrokristályosodásra a fázishatáron kialakuló elektrolitösszetétel hat. A pH-változás jelentős változást okozhat a levált réteg szerkezetében, mint ez a vascsoport fémeknek elektrokristályosodásával kapcsolatban közismert (23).

1.2.2 A fémion-diffúzió szerepe

Ha a fémionok diffúziója a sebességmeghatározó részfolyamat és $e_0 = \text{konst.}$, állandó potenciálón az áramsűrűséget D/δ hányados szabja meg (lásd (1) egyenletet). Ha δ az elektród felülete mentén változik (1. ábra), változik D/δ is. Mivel a csúcsokon D/δ nagyobb, mint a mélyedésekben, állandó potenciálón az áramsűrűség nagyobb a csúcsokon, mint a mélyedésekben, és így nagyobb a rétegnövekedés sebessége is. A diffúziós polarizáció tehát a felületi érdesség növekedésének irányában hat. Barton és Bockris (24) szerint ez a hatás annál nagyobb, minél kisebb az átlépési túlfeszültség.

A diffúziós polarizáció felületdurvító hatását Ibi (25) kísérletileg bizonyította. 0,05 mol/dm³ CuSO₄-t és 1,5 mol/dm³ H₂SO₄-t tartalmazó oldatban állandó potenciálón mérte az áram időbeli változását. Azt tapasztalta, hogy a határáramsűrűségnek megfelelő túlfeszültségnél kisebb túlfeszültségeken az áram először csökken, majd állandó marad, míg a nagyobb túlfeszültségeken rövid indukciós idő elteltével az áram rohamos növekedésnek indul — még inhibitorok jelenlétében is —, jelezve a felület nagyságának rohamos növekedését. Ha tehát a fémion-diffúzió határozza meg az elektródfolyamat sebességét, a felületi érdesség növekszik a galvanizálás során.

A fémion-koncentráció 0,1 mol/dm³-re való csökkentése és 1 A/dm²-nél nagyobb áramsűrűség alkalmazása esetén így csak durva felületet kaphatunk.

Kérdés, hogy a textúrán túl a kristályszerkezetre van-e hatása a fémion-koncentrációnak. Bockris (22) kimutatta, hogy a különböző indexű kristálylapok csereárama különböző. A fémion-koncentráció hatásáról nem közöl adatokat. Mivel az irodalomban ez irányú adatot nem találtunk, megvizsgáltuk e kérdést is.

1.2.3 Az inhibitor-diffúzió hatása

A gyakorlati galvanotechnikában különböző — főleg szerves — adalékanyagokat, inhibitorokat használnak a bevonatok tulajdonságainak módosítására. Az inhibitorok a katód felületén adszorbeálódva az átlépési és/vagy a kristályosodási túlfeszültséget megnövelik. A katód felülete a fémleválás következtében folyton megújuló felület, melyen az inhibitornak mindig újra adszorbeálódnia kell. Az elektród felületén adszorbeálódott inhibitorok redukció, lebomlás, deszorpció vagy a rétegbe való beépülés következtében fogynak. Ha ezen folyamatok sebessége elég nagy, az inhibitor stacionárius felületi koncentrációja 0-ra csökken. Ebben az esetben az inhibitor utánpótlást a diffúzió biztosítja.

Vjagis (26) és Edwards (27) szerint az inhibíció a borítottsággal (Θ), a borítottság pedig az inhibitorfluxus (J_i) és az áramsűrűség hányadosával jellemezhető,

$$\Theta = b \frac{J_i}{j}, \quad (5)$$

ahol b arányossági tényező.

Az inhibitorok diffúzió útján történő transzportját radioaktív atomokkal jelzett tiokarbamid és kumarin esetében kísérletileg is igazolták (28).

Az inhibitor-transzportnak döntő szerepe van a galvanizáló elektrolitok ún. kiegyenlítő képessége szempontjából.

A bevonatba beépülő inhibitorok a kristályszerkezetet módosítják. A külső megjelenésen túl (fényesség) megváltoztatják a belső feszültségeket, és ezzel a bevonatok fizikai tulajdonságait, valamint a textúra típusát, a kristallitok nagyságát és orientációját stb., segítségükkel tehát a bevonatok tulajdonságait előre megszabhatjuk.

1.3 Áram- és rétegvastagság-eloszlás kapcsolata a fémion-koncentrációval (Szóróképesség)

1.3.1 A szóróképesség és jelentősége, definíciók

A bevonatok korrózióvédő (vagy egyéb) sajátosságát többek között a rétegvastagság-eloszlás, illetve a legkisebb helyi rétegvastagság szabja meg. Egy adott korrózióállóság eléréséhez a legkisebb helyi rétegvastagságnak meg kell haladnia a szükséges védelmet adó minimális vastagságot. Minél egyenletesebb a leválasztható réteg vastagsága, annál kisebb átlagos rétegvastagság szükséges, a rétegvastagság csökkenése pedig a galvanizálás költségeit csökkenti. Az egyenletes rétegvastagság-eloszlásnak tehát nagy gaz-

dasági jelentősége van. Egyes esetekben az egyenletes rétegvastagság műszakilag is fontos lehet (illeszkedő alkatrészek). A szórás a rétegvastagság egyenletességének kifejezője. A nagyobb méretű (>10 cm) tárgyak esetében az áramsűrűség-eloszlást a cellageometria szabja meg (primer eloszlás). A közepes méretű tárgyaknál (1–10 cm) a polarizáció a primer áramsűrűség-eloszlást módosíthatja (szekunder eloszlás). Ezt a galvanizáló elektrolitokra jellemző tulajdonságot makroszórásnak nevezzük, melynek mérőszáma a polarizációs paraméter. A mm-es nagyságrendnél kisebb felületi elemeken (ilyen pl. a felületi érdesség) a primer áramsűrűség-eloszlás egyenletes. Az eloszlást ez esetben a fémionok, illetve inhibitor molekulák diffúziója szabja meg. A mm-es nagyságrendnél kisebb felületi érdességen megvalósuló áramsűrűség-eloszlást mikroszórásnak nevezzük.

Ha a katódos áramkihasználás 100%, az áramsűrűség-eloszlás és a rétegvastagság-eloszlás azonos. Ha az áramkihasználás 100%-nál kisebb és az áramsűrűség függvényében változik, úgy az áramsűrűség- és rétegvastagság-eloszlás egymástól eltér. Az áramkihasználással módosított áramsűrűség-eloszlást tercier eloszlásnak nevezik.

1.3.2 Makroszórás

A primer áramsűrűség-eloszlás (29) a Laplace egyenlettel számítható ki, a következő határfeltételek mellett: a cella szigetelő falain nem folyik áram, az elektród vezetőképessége nagy, és az elektród/elektrolit határfelületen a potenciálkülönbség állandó, így felülete ekvipotenciális felületnek tekinthető. Ekkor a potenciáloszlást a (6) egyenlet írja le.

$$\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2}\right)y, z + \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2}\right)x, z + \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2}\right)x, y = 0, \quad (6)$$

ahol φ a potenciál az oldatban és x, y, z a térkoordináták. A Laplace-egyenletet néhány egyszerűbb testre megoldották (30, 31). A számítógépek a számítások elvégzését nagyon megkönnyítették, így ma az áramsűrűség-eloszlás bonyolultabb alakú testekre is kiszámítható. Mi pl. elvégeztük a számítást csavarmentekre (32, 33).

A polarizáció következtében a primer árameloszlás módosul. Az elektród/elektrolit határfelületen a potenciál a helyi áramsűrűség függvénye. A polarizáció következtében módosult árameloszlás (szekunder eloszlás) a makroszórás, melynek mennyiségi kifejezése Wagner szerint (31) a polarizációs paraméter (P), amely a polarizációs görbe meredekségének ($d\eta/dj$) és az elektrólit fajlagos elektromos vezetőségének (κ) szorzata:

$$P = \kappa \frac{d\eta}{dj}. \quad (7)$$

Minél nagyobb a P , annál egyenletesebb az áramsűrűség-eloszlás. A polarizációs paraméter tehát — adott áramsűrűség mellett — az egyes elektrolitok makroszóró-képességét jellemző érték. Kimutatható azonban, hogy a szekunder eloszlás kedvező hatása a szokásos körülmények között a kb. 10 cm-nél kisebb tárgyak esetében mutatkozik csak (31).

Megemlítjük, hogy a nagyméretű és bonyolult alakú tárgyak galvanizálásakor a rétegvastagság egyenletesebbé tétele céljából a primer eloszlás javítására a cellageometriát módosítják ún. segédanódok és áramblendék segítségével.

Ha a diffúzió a sebességmeghatározó folyamat, a polarizációs görbe meredeksége

$$\frac{d\eta_d}{d_j} = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \frac{1}{j_h - j_d} \quad (8)$$

A polarizációs görbe meredeksége tehát az áramsűrűséggel nő, és a határáramon végtelenné válik.

A fentiekből következik, hogy a határáramnál sokkal kisebb áramsűrűségeknél általában a diffúziós gátlás szerepe csökken. Az áramsűrűség növelésével a határáram közelében a diffúzió válik uralkodóvá, és a polarizációs görbe meredeksége — így a polarizációs paraméter nagysága is — a végtelen felé tart. Ennek értelmében tehát a diffúziós polarizáció a makroszórásat javítja. Ezek után nyilvánvaló, hogy a fémion-koncentráció csökkentése, mely a határáramot a munkaáram-sűrűség tartományába hozza, a makroszórásra pozitív hatással van.

Az említett Dudarjev- (5) és Raub-féle (6) utalásokon kívül az irodalomban nem található ezen tényezők hatásáról részletesebb adat. Ezért beható vizsgálatokat végeztünk a fémion-koncentráció csökkentésével elérhető makroszórás nagyságának megállapítása céljából.

Ha a fémleváláson kívül második elektród folyamat is lezajlik (pl. a H^+ -ion semlegesítése), az áramsűrűség-eloszlás és a rétegvastagság-eloszlás egymástól eltér. Ez mindig bekövetkezik, ha a határáram tartományában dolgozunk. Ekkor az áramsűrűség növelése a hidrogénleválás sebességét növeli, a fémmre számított katódos áramkihasználást csökkenti, és ezáltal a fémréteg eloszlását egyenletesebbé teszi. Ezt a jelenséget cink esetében Römer (34) vizsgálta.

2. A RÉZBEVONAT

Az iparban rezet lúgos és savas elektrolitokból választanak le. A lúgos elektrolitok közül legjobban a cianidos terjedt el jó szóróképesége, a bevonat kedvező mechanikai tulajdonságai és finomszemcsés szerkezete miatt. Az utóbbi években a (réz-pirofoszfát) komplex iont tartalmazó elektrolitok is tért hódítottak. A savas elektrolitok közül főleg a szulfátos, de egyes célokra a (tetrafluoro-borát)-os elektrolitot is használják. A szulfátos elektrolitok kb. 200 g/dm³ kristályos rézszulfátot és 50 g/dm³ kénsavat tartalmaznak.

2.1 Adalékanyagok

A rézréteg szerkezetének finomítása, fizikai tulajdonságainak módosítása és a bevonat fényességének növelése érdekében adalékként számos vegyületet alkalmaztak. A szeretlen anyagok közül elsősorban a kloridokat kell megemlíteni, melyek a szerves vegyületek hatását segítik elő (38, 39).

A kiegyenlítő és fényesítő adalékként alkalmazott szerves vegyületek az alábbiak szerint csoportosíthatók:

- kén- és szelénvegyületek; ezek közül a tiokarbamid és származékai a legjelentősebbek (40, 41, 42);
- nitrogéntartalmú vegyületek, mint pl. azo-színezékek, benzotriazol és származékai, poli(etilén-imin) és származékai (43–46), anilinszínezékek (47–49);
- különböző vízoldható polimerek (50–52);
- szerves foszforvegyületek (53).

A kereskedelmi adalékok mindig többfajta vegyületet és felületaktív anyagokat tartalmaznak.

2.2 Rézelektrolitok unakroszórása

A különböző rézelektrolitok makroszórását Vagramjan (54) szerint az 1. táblázat mutatja. A legrosszabb makroszóróképeséggel rendelkező elektrolit a savas réz (annak ellenére, hogy ez az oldat csak 125 g/dm³ krist. réz-szulfátot tartalmaz).

1. táblázat

Rézelektrolitok összetétele és polarizációs paraméterei

Összetétel (g/dm ³)	j (A/dm ²)	$\frac{d\eta}{dj}$ (ohm cm ²)	$\kappa \cdot \frac{d\eta}{dj}$ (cm)
1. CuSO ₄ ·5 H ₂ O 125 H ₂ SO ₄ 50	2	3,52	1,093
2. CuCN 30 NaCN 10 Na ₂ CO ₃ 15 Na ₂ SO ₃ ·7 H ₂ O 5	0,5	30,0	2,956
3. CuSO ₄ ·5 H ₂ O 35 Na ₄ P ₂ O ₇ ·10 H ₂ O 140 Na ₂ HPO ₄ ·12 H ₂ O 95 KNaC ₄ H ₄ O ₆ 35	0,5	148,9	9,548

Dudarjev (5) a fémion- és kénsavtartalom hatását vizsgálta a rézelektrolit makroszórására. Eredményeit a 2. táblázat foglalja össze.

A 2. táblázat adatai meggyőzően bizonyítják, hogy a kénsavtartalom növelése és a fémiontartalom csökkentése egyértelműen a polarizációs paraméter növekedésének, azaz a makroszórás javulásának az irányában hat.

2. táblázat

Polarizációs paraméter (P) változása a rézelektrolit kénsav- és réz-tartalmának függvényében, 1 A/dm²-nél cm-ben

H ₂ SO ₄ mol/dm ³	0,05	CuSO ₄ (mol/dm ³) 0,1	0,2	0,4
0,25	5,1	2,8	2,0	1,0
0,5	14,3	7,2	4,4	1,8
1,0	38,0	16,3	9,4	4,1
2,0	76,0	36,0	15,4	8,5

2.3 A rézbevonatok tulajdonságai

A különböző elektrolitokból leválasztott bevonatok keménységét, nyúlását és szakítószilárdságát a 3. táblázat tartalmazza (55). Megjegyezzük, hogy ezek az adatok az elektrolit összetételétől és az elektrolyziz paramétereitől nagymértékben függenek.

3. táblázat

Rézbevonatok mechanikai tulajdonságai

Elektrolittípus	Vickers keménység (kg/mm ²)	Szakadási nyúlás (%)	Szakítószilárdság (kg/mm ²)
Szulfátos	40—100	15—40	20—50
Szulfátos, fényadalekkel	80—180	1—20	20—65
Tetrafluoro-borátos	40—75	6—20	12—26
Pirofoszfátos	160—190	10	—
Cianidos	100—240	6—9	70—80

Az adalékmentes savas elektrolitból leválasztott bevonat fajlagos elektromos vezetése eléri a tiszta rézét (63 S). Az adalékanyagok hatására azonban a fajlagos vezetés 10—30%-kal romlik.

Savas inhibitormentes oldatból a réz BR textúrával válik le. Inhibitorok jelenlétében szálas FT vagy finomszemcsés UD textúra jelentkezik (25). A réz köbös, lapcentrált elemi cella formájában elektrokristályosodik. Adalékmentes oldatokból közepes áramsűrűségnél a réteg kitüntetett orientációt nem mutat.

3. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK

A réz leválasztása terén végzett munka fő célja olyan eljárás kifejlesztése volt, mely a furatfémezett NYÁK lemezek gyártásához elektromosan jól vezető, egyenletes vastagságú réteget szolgáltat. Az iparban korábban használt cianidos, pirofoszfátos és savas elektrolitok erre a célra nem voltak alkalmasak. Megvizsgáltuk azt is, leválasztható-e a kifejlesztett kis fémtartalmú rézelektrolitból fényes bevonat, ezért célunk volt megfelelő fényadalek kifejlesztése is. Az eljárások kidolgozása közben számos érdekes elméleti probléma is felvetődött.

3.1 Hull-cella-kísérletek (2. ábra)

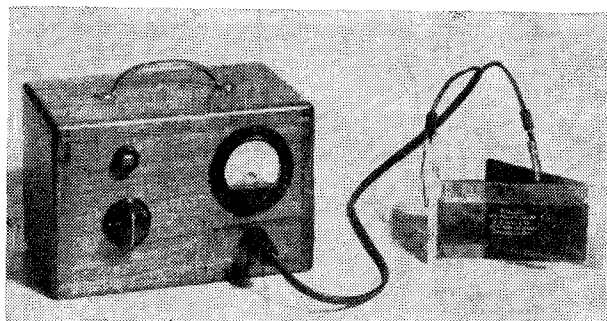
Cianidos, pirofoszfátos és nagy fémtartalmú savas rézelektrolitból az 1 A-es cellaárammal galvanizált Hull-cella lemez teljes felületén esztétikailag egységes bevonatot kaptunk.

A savas elektrolit összetétele:

réz-szulfát (kristályos) 240 g/dm³
kénsav (98%-os) 50 g/dm³

A cianidos elektrolit összetétele:

réz-cianid 60 g/dm³



B110-2

2. ábra. Rézelektrolit vizsgálata Hull-cellában

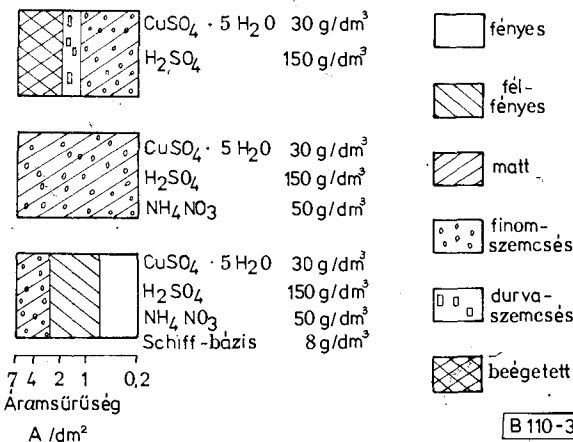
nátrium-cianid (szabad) 15 g/dm³
nátrium-karbonát 50 g/dm³
nátrium-tioszulfát 0,5 g/dm³

A pirofoszfátos elektrolit összetétele:

réz-pirofoszfát 75 g/dm³
kálium-pirofoszfát 250 g/dm³
ammónium-hidroxid (25%-os) 3,6 cm³/dm³

Ha a savas oldat fémtartalmát 0,1 mol/dm³-re csökkentjük, a bevonat 1—2 A/dm²-nél nagyobb áramsűrűségeknél sötét színű, durva szemcsés lesz, vagyis „megég”. Ezt a „beégést” ammónium-szulfát adagolása csökkenti, de nem szünteti meg. Az elektrolit kénsavtartalmának 50 g/dm³-ről 150 g/dm³-re emelése csökkenti a bevonat szemcsenagyságát és nagyobb áramsűrűségeknél kisebb mértékben a „beégést” is (3. ábra).

Nitrát-ionok hatására a „beégés” teljesen eltűnik. A Hull-cella lemezen a bevonat teljes felülete világos színű és finom szemcséjű lesz. A nitrát-ionok jelenléte tehát kompenzálni képes a fémtartalom csökkentése miatt bekövetkező minőségromlást. A nitrátot tartalmazó, kis fémtartalmú elektrolit szabadalmi oltalmat nyert (57). Tapasztalataink szerint a biztonságos üzemeltetéshez legalább 10 g/dm³ nitrát- és 50 g/dm³ kénsavtartalom szükséges. Ha az elektrolit kénsavtartalma ennél kisebb, üzemeltetés közben nő az elektrolit pH-ja.



B 110-3

3. ábra. Ammóniumnitrát és Schiff-bázis fényadalekhatása a rézbevonat megjelenésére

A nitrátos oldatból nyert bevonat fényesítő adalék (szerves inhibitorok) segítségével fényessé tehető. Primer fényadalékként poli(etilén-imin)ből — átlag molsúly = 5000 — és acetofenonból képezett Schiff-bázist alkalmaztunk. A 3. ábrán láthatjuk, hogy a fényadalék a bevonatot elsősorban kis áramsűrűségeknél teszi fényessé. Szekunder fényadalékok (zselatin, dimetil-szulfoxid, benzotriazol, propán 1,2-diol stb.) és felületaktív anyagok segítségével a fényes leválás áramsűrűség-tartománya kiszélesíthető (4. ábra). A fényadalékként alkalmazott Schiff-bázis szintén szabadalmi oltalmat kapott (58). Hatását nemcsak savas, hanem a lúgos elektrolitokban is kifejti (5. ábra).

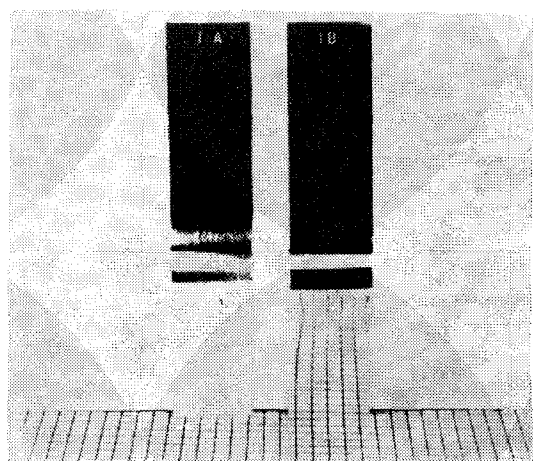
A leválasztás körülményei (4. ábrához):

cellaáram: 1 A,
hőmérséklet: szobahőmérséklet;
mozgatás: katódmozgatáshoz hasonló.



B110-4

4. ábra. Hull-cellában leválasztott fényes rézbevonatok



B110-5

5. ábra. Cianidos rézfürdőben leválasztott bevonatok ($i = 3 \text{ A/dm}^2$)
1A: alapfűrdő
1B: alapfűrdő + 4 g/m³ Schiff-bázis

A fűrdők összetétele (alapfűrdő: 4. táblázat c oldata):

1. 250 ml alapfűrdő + 0,1 g Schiff-bázis,
2. 250 ml alapfűrdő + 1 g Schiff-bázis,
3. 250 ml alapfűrdő + 2 g Schiff-bázis,
4. 1. összetételű oldat + 0,2 g propán 1,2-diol,
5. 1. összetételű oldat + 0,4 g propán 1,2-diol,
6. 1. összetételű oldat + 0,4 g dimetil-szulfoxid.

4. táblázat

Rézelektrolitok összetétele

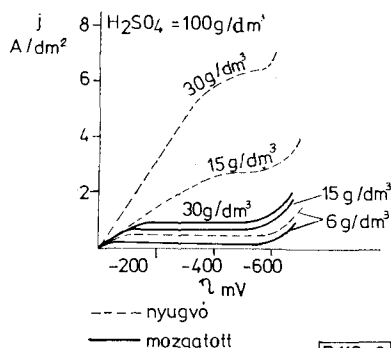
Anyag	Összetétel (g/dm ³)		
	a	b	c
CuSO ₄ ·5 H ₂ O	30		30
H ₂ SO ₄ (d = 1,84)	150	150	150
NH ₄ NO ₃		30	50

3.2 Polarizációs mérések

3.2.1 A rézion-koncentráció és a keverés hatása a polarizációra

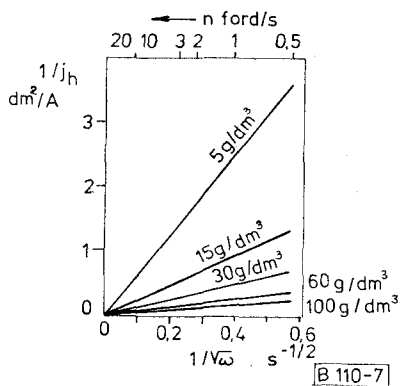
A 6. ábrából látható, hogy a fémtartalom csökkentése növeli a polarizációt. A görbéken mind nyugvó, mind kevert állapotban határáram látható. A határáramsűrűség a keveréssel és a fémtartalom növekedésével nő. Így valószínű, hogy a rézleválasztásban a diffúziós polarizáció jelentékeny szerepet játszik. A 6. ábrán bemutatott méréseket függőleges lemezkatód és mágneses keverő segítségével végeztük, ezért ezekből a mérésekből csak közelítő következtetések vonhatók le.

A keverés, illetve az elektród/elektrolit viszonylagos mozgásának tanulmányozását forgó korongelektrod segítségével végeztük. A mérésekhez 100 g/dm³ kénsavat és 5, 15, 30, 60, 100 g/dm³ kristályos réz-szulfátot tartalmazó oldatokat használtunk. A 7. ábrán, $1/j_h - 1/\sqrt{\omega}$ ábrázolásnál az egyes koncentrációknak megfelelő véges irántangensű egyenesek bizonyítják, hogy a fémionok diffúziója sebességmeghatározó.



B110-6

6. ábra. Különböző réztartalmú elektrolitok polarizációs görbéi



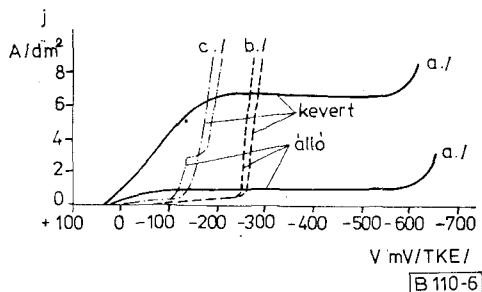
7. ábra. $1/j_h - 1/\sqrt{\omega}$ görbék különböző rézion koncentrációk esetén

3.2.2 Ammónium-szulfát és ammónium-nitrát hatása a polarizációra

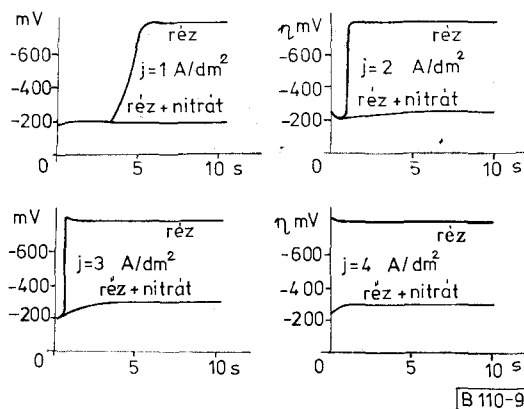
Az elektrolit fajlagos elektromos vezetéseinek növelésére, valamint a bevonat diffúziós gátlásból eredő durvulásának elkerülésére különböző ún. vezetősókkal kísérleteztünk. Az ammónium-szulfát hatása mind a bevonat küllemére, mind a polarizációra elhanyagolható, az ammónium-nitrát viszont jelentősen finomítja a szemcseszerkezetet (3.1. fejezet). Ha az oldat pH-ja 1-nél nagyobb volt, a katód felületén (réz-tetramin)-komplexre jellemző kék színű film képződött, és Hull-cellás vizsgálatnál az oldat gyorsan lúgosodott. A lúgosodás elkerülése miatt a kénsavtartalmat 100–150 g/dm³-re kell növelni. E felismerés jelentőségét annak szabadalmaztatása bizonyítja (57).

A nitrát-ionok hatásának tanulmányozására a 4. táblázat szerinti oldatokban keveréssel és anélkül polarizációs görbéket vettünk fel (8. ábra). Az a oldatba merülő rézelektrod polarizációs görbéje határáramot mutat (1 A/dm²), ami a keverés hatására kb. 6 A/dm²-re nő. A b oldatban mintegy 200 mV, a c oldatban kb. 100 mV túlfeszültségtől az áram meredeken nő a túlfeszültséggel. E két utóbbi görbén nincs határáram, és a keverés a polarizációs görbéket csak mintegy 50 mV-tal tolja el. Az a oldatban a határ-áramsűrűség fölött gázfejlődés észlelhető, ami a vizsgált áramsűrűség-tartományban nitráttartalmú oldatokban nem tapasztalható.

Az a és c oldat további tanulmányozására bekapcsolási görbéket vettünk fel (9. ábra). Az a oldatban



8. ábra. A rézelektrod polarizációs görbéi a 4. táblázat oldataiban felvéve



9. ábra. A 4. táblázat a és c oldatára vonatkozó bekapcsolási görbék

a diffúziós gátlásnak megfelelően az áramsűrűség növekedésével csökkenő, másodperc nagyságrendű tranzíciós idő figyelhető meg. Az adott léptékben a tranzíciós idő 4 A/dm² áramsűrűségnél már nem látható. A nitráttartalmú elektrolitban a diffúziós gátlás látszólag eltűnik, mivel az arra jellemző potenciálugrás már nem figyelhető meg. Szemben a nitrátmentes oldatban beálló kb. 800 mV-os túlfeszültséggel, a gyorsan beálló túlfeszültség 200 mV körül van, a nitrát-ionok tehát depolarizátorként viselkednek.

Az elvégzett mérések a réz- és nitrát-ionok egyidejű redukcióját valószínűsítik. Az elektrolit megfigyelt lúgosodása protonfogyasztással magyarázható. A lúgos katódfilmben réz-komplex képződhet, ami megfigyelésünk szerint kisebb savtartalom mellett szemmel láthatóan be is következik. Feltehető, hogy a szemcséfinomodás is a komplexképződés következménye.

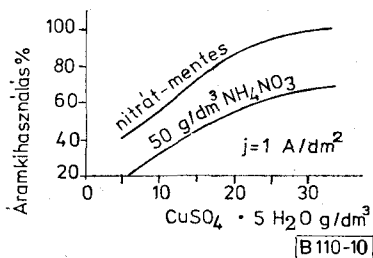
3.3 Áramkihasználás

Mint láttuk, a fémtartalom csökkentésével a határáram-sűrűség a gyakorlatban alkalmazott 1–5 A/dm² áramsűrűség-tartományba kerül, így számítani kell a katódos áramkihasználás csökkenésére. Ez egyrészt hátrányos, hiszen az elektrolízisre felhasznált áram egy része mellékreakcióra fordítódik, másrészt hasznos, mert a rétegvastagság-eloszlást egyenletesebbé teheti (lásd 1.3.2. fejezetet). Ezért megvizsgáltuk, hogy az elektrolízis körülményei hogyan hatnak az áramkihasználásra.

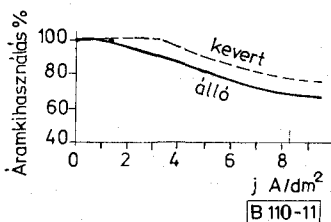
3.3.1 A fémtartalom, áramsűrűség és keverés hatása

A fémtartalom csökkenésével az áramkihasználás romlik. Ezt bizonyítja a 10. ábra. 1 A/dm² áramsűrűség mellett, ha a koncentráció kisebb, mint 30 g/dm³, az áramkihasználás rohamosan csökken, 5 g/dm³-nél pl. már csak 40%.

A fémtartalom áramkihasználásra gyakorolt hatása ammónium-nitrát jelenlétében is érvényesül. Az áramsűrűség növekedésével csökken a katódos áramkihasználás (11. ábra).



10. ábra. Rézion-koncentráció hatása az áramkihasználásra (az oldatok 100 g/dm³ kénsavat tartalmaztak)



11. ábra. Az áramkihasználás áramsűrűség-függése a nitrátmentes rézelektrolitban. A fürdő összetétele:

30 g/dm³ CuSO₄ · 5 H₂O
60 g/dm³ conc. H₂SO₄

3.3.2 Szervetlen vezetősók hatása

Az áramkihasználást ammónium-szulfát vezetősó nem befolyásolja. Ha az ammónium-nitrát koncentrációt 0,5–1 g/dm³-nél nagyobb értéken tartjuk, az áramkihasználás csökken a nitrátmentes oldathoz képest. A görbe jellege azonban független lesz az ammónium-nitrát mennyiségétől, és csak a réz-ionok fluxusát meghatározó tényezőktől függ. Ilyenek a réz-tartalom, az áramsűrűség és a keverés. Ezt igazolja a 10. ábra, melyen látható, hogy kisebb rézion-koncentráció mellett az áramkihasználás nitrát-ionok jelenlétében is csökken.

3.3.3 Egyes szerves anyagok hatása

Az áramkihasználást javító segédanyagokat kerestünk és azt találtuk, hogy bizonyos szerves vegyületek, mint pl. fenolftalein, indantrén-szürke, kolinoklorid, a katódos áramkihasználást növelik. Nitrátos elektrolitban, pl. az áramkihasználás 5 A/dm² áramsűrűségénél 40 mg/dm³ fenolftalein hatására

62%-ról 82%-ra nő. Ugyanez az érték 50 mg/dm³ indantrén-szürke jelenlétében 80%. Ezt valószínűleg a nitrátredukció túlfeszültségének növekedése okozza. Ez a felismerés, mint az eljárások gazdaságosságát javító tényező, szabadalmi oltalmat nyert (61).

3.4. Makroszórás

3.4.1 A különböző típusú elektrolitok hatása

A kis fémtartalmú elektrolitok szóróképeségének megítélésére összehasonlító méréseket végeztünk a már tárgyalt savas, pirofoszfátos és cianidos elektrolitok makroszóróképeségére vonatkozólag. Az ipar a tömény, savas rezező elektrolitot rossz, a pirofoszfátos, és különösen a cianidos elektrolitot jó makroszóróképeségű elektrolitként ismeri. Az 5. táblázat a gyakorlati tapasztalatot igazolja, amennyiben a cianidos és pirofoszfátos elektrolitok polarizációs paramétere a savasnál nagyobb.

3.4.2 A fémion-tartalom és keverés hatása

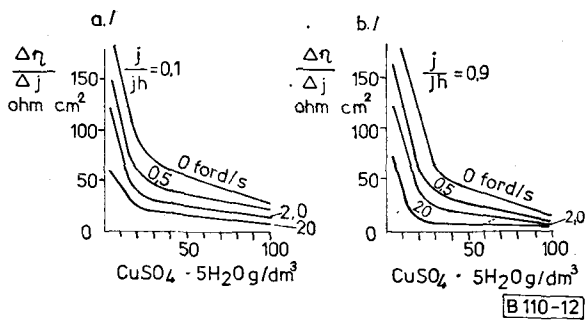
Annak érdekében, hogy a kis fémtartalmú elektrolitok makroszóróképeségének koncentráció- és keverésfüggéséről érzékelhető képet kapjunk, forgó korongelektrod segítségével polarizációs görbéket vettünk fel. Az egyes polarizációs görbék meredekségének összehasonlításához a görbékben alkalmas munkapontok kiválasztása szükséges. Erre a célra a határ-áramsűrűség egy-, illetve kilenctizedét véltük alkalmasnak, mert így tájékoztatást kapunk a határ-áramsűrűségnél sokkal kisebb, és a határ-áramsűrűség közelében elért makroszóróképeségről is. A 12. ábra szerint a görbesereg mind a kis áramsűrűségeknél ($j/j_h=0,1$), mind a nagyoknál ($j/j_h=0,9$) két különböző dőlésszögű, közel egyenes szakaszból áll. 30 g/dm³-nél kisebb rézion-koncentráció esetén a polarizációs görbék meredeksége gyorsabban, az enél nagyobbaknál lassabban változik a fémtartalommal. Tekintettel arra, hogy a nagy kénsavtartalom miatt az oldatok fajlagos vezetését közel állandónak tekinthetjük, a meredekségértékek alapján kimondhatjuk, hogy a fémtartalom csökkenésével az elektrolitok makroszóróképesége (mivel azt a vezetőképeség és a polarizációs görbe meredekségének szorzatával jellemezhetjük) nő. Az ábrák tanúsága szerint az áramsűrűség nagyságának nincs jelentő-

5. táblázat

A különböző elektrolitok hatása a polarizációs paraméterre (2 A/dm²-nél)

Elektrolittípus		κ (ahm ⁻¹ cm ⁻¹)	$d\eta/dj$ (ohm cm ²)	$\kappa \cdot d\eta/dj$ (cm)
Tömény, savas réz (20 °C)	nyugvó	0,176	1,79	0,316
	kevert	0,176	1,16	0,204
Pirofoszfátos réz (50 °C)	nyugvó	0,181	20,00	3,64
	kevert	0,181	9,10	1,64
Cianidos réz (60 °C)	nyugvó	0,214	7,23	1,55
	kevert	0,214	6,93	1,48

3.4.3 Vezetősók hatása



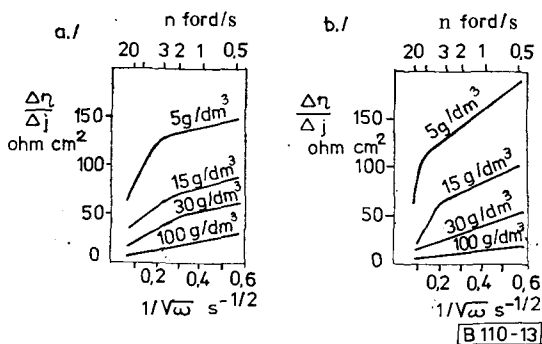
12a, b ábra. $d\eta/dj$ függése az elektrolyt kristályos rézszulfát-tartalmától:

a) $j/j_h = 0,1$ esetén b) $j/j_h = 0,9$ esetén
(Az oldatok 100 g/dm³ kénsavat tartalmaztak)

sége. Kb. 20 g/dm³ krist. réz-szulfát koncentrációjánál a meredekség-rézion-koncentráció görbék iránytangense megváltozik. Valószínű, hogy ezt a Bockris és Eyno (35) által megfigyelt jelenség okozza, ami szerint kisebb koncentrációjánál a $\text{Cu}^{2+} + e^- = \text{Cu}^+$ reakció, nagyobbaknál pedig a $\text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu}$ folyamat a sebességmeghatározó. A váltás szerintük kb. 0,1 mol/dm³-nél következik be, ami megegyezik a kb. 20 g/dm³ körüli koncentrációkkal.

Mint említettük, a gyakorlatban általában ún. katódmozgatást alkalmaznak. Kérdés ezért, hogy hogyan függ a makroszórás a különböző fémion-koncentrációjánál az elektród/elektrolyt relatív mozgásától. Erre a kérdésre a 13. ábra ad választ.

Mint látjuk, a korongelektrod fordulatszámával kis fémion-koncentrációjánál $d\eta/dj$ nagyobb, a 30 g/dm³-nél nagyobb réz-szulfát koncentrációjánál pedig kisebb mértékben változik. A gyakorlatban nyilván a kis változás az előnyösebb, vagyis az, ha a makroszóróképesség nem változik a keverés intenzitásával. Tekintve azonban, hogy a növekvő fémion-koncentrációjával a $d\eta/dj$ és ezzel a makroszórás is csökken, kompromisszumos megoldásként 30 g/dm³ kristályos réz-szulfát koncentrációt választottunk, melynél a makroszórás már megközelíti a cianidos rézelektrolytokét, de a keverés hatására kevésbé változik, mint a kisebb fémion-koncentrációjánál.



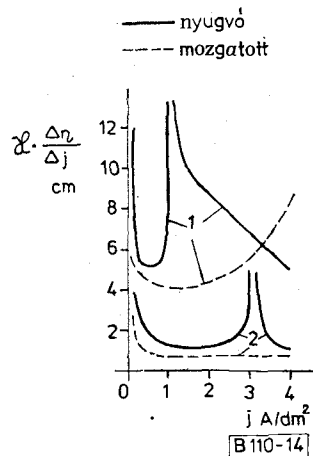
13a, b ábra. A forgókorong elektród fordulatszámának hatása a polarizációs görbe meredekségére különböző kristályos rézszulfát tartalmú oldatokban:

a) $j/j_h = 0,1$ esetén b) $j/j_h = 0,9$ esetén

Az ammónium-szulfát a makroszórást nem változtatja meg, mivel a polarizációra nem hat számottevően. Az ammónium-nitrát viszont jelentős hatást fejt ki: kevert elektrolytokban, 1–2 A/dm² áramsűrűség tartományban 4 cm-ről 0,5 cm-re csökkenti a polarizációs paramétert (14. ábra). Ez a csökkenés várható, ha visszaemlékezünk arra (8. ábra), hogy nitrát-ionok hatására a határáram eltűnik.

A NYÁK-lemezek gyakorlati galvanizálásakor mégis azt tapasztaltuk, hogy a nitráttartalmú rézelektrolytból igen egyenletes réteg válik le. 1,5 mm vastag NYÁK-lemezek és 0,8 mm \varnothing -jú furatok esetében a szokásos savas elektrolytokból (3.1. fejezet) a furatokban és a lemezek felületén leválasztott rétegvastagság-arány 0,5–0,6. A közismerten jól szóró pirofoszfátos (3.1. fejezet) elektrolytban ez az érték 0,75–0,80. Az általunk kidolgozott nitráttartalmú elektrolytban 0,9–0,95-öt figyeltünk meg.

A 0,9–0,95 rétegvastagság-arány példája annak, hogy miként tér el egymástól az áramsűrűség- és rétegvastagság-eloszlás akkor, ha az áramsűrűség növekedésével csökken a katódos áramkihasználás.



14. ábra. Kis fémtartalmú rézelektrolyt makroszórása az áramsűrűség függvényében ammóniumnitrát jelenlétében (2) és anélkül (1):

— nyugvó - - - - - mozgatott

Hiszen a 0,5 cm-es polarizációs paraméter viszonylag rossz makroszóróképességet, rossz árameloszlást jelent, a lemezekon a fémrétegvastagság mégis egyenletes. Az igen kedvező eredmény nyilván a nyomtatott áramköri lemezek galvanizálásakor fennálló különleges áramlási viszonyokból is következik. A lemezeket ugyanis síkjukra merőlegesen mozgatva a furatokban nagy lesz az elektrolytáramlási sebesség a felülethez képest, mert a lemez inkább csak tolja maga előtt az oldatot anélkül, hogy a felületen erősebb áramlást hozna létre. Mivel az áramkihasználás a mozgatással nagymértékben növekszik, a furatokban, ahol az áramlási sebesség nagy, a fémleválás sebessége is viszonylag nagy lesz, ez eredményezi az egyenletes rétegvastagság-eloszlást.

3.4.4 Fényesítő adalék hatása

A fényesítő adalék makroszórásra gyakorolt hatását nitrátos elektrolitban vizsgáltuk. A fényesítő adalék tartalom, az áramsűrűség és az elektrolit szóróképessége között nincs szabályszerű összefüggés.

3.5 A rézbevonat tulajdonságai

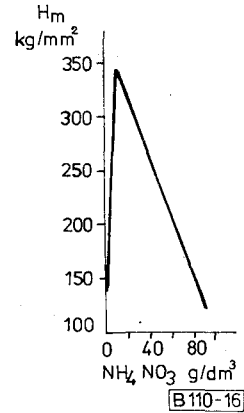
3.5.1 A rézbevonat keménysége

Megvizsgáltuk a kis fémtartalmú rézelektrolitból leválasztott rétegek keménységét. Ehhez kb. 20 μm vastag rézréteget választottunk le, és vizsgáltuk az elektrolit összetételének és az áramsűrűségnek a bevonat keménységére gyakorolt hatását. Az elektrolitok réztartalmát állandó értéken (30 g/dm^3 kristályos réz-szulfát) tartottuk. Összehasonlításként ki-
lágyított elektrolitréz lemez keménységét mértük meg, ami 131 kg/mm^2 .

A 15a ábra szerint a kénsavtartalom-növelés 100 g/dm^3 -ig csökkenti a keménységet, további növelése hatástalan. A bevonat felületén és a keresztmetszeti csiszolaton mért értékek között a különbség csekély, azaz a bevonat izotrópnak tekinthető. A mérésekből következik, hogy lágy bevonat leválasztásához a kénsavtartalmat célszerű 100 g/dm^3 fölé növelni. A nagyobb ammóniumsulfát-tartalom (15b ábra) a kénsavval ellentétben a bevonat keménységét és a kétféle keménységérték közötti különbséget (50 g/dm^3 -ig) növeli. Ebből következik, hogy az ammónium-szulfát hátrányosan hat a bevonat mechanikai tulajdonságaira, mert a keménység növekedése nagyobb belső feszültségeket, az anizotrópia pedig esetleg nem kívánatos orientációt jelent. A 15c ábra szerint a gyakorlatilag használt 1–5 A/dm^2 áramsűrűség-tartományban (150 g/dm^3 kénsav) a mért 120–150 kg/mm^2 közötti érték a lágyított elektrolitréz keménységétől csak kis mértékben tér el, és így a bevonat keménysége megfelelőnek mondható. A felületen és csiszolaton mért keménység 5 A/dm^2 -ig alig tér el egymástól, tehát e tartományban a be-

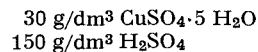
vonat izotróp. Az áramsűrűség további növelése a bevonat keménységét és anizotrópiáját egyaránt növeli.

30 g/dm^3 kristályos réz-szulfátot és 150 g/dm^3 kénsavat tartalmazó oldatban, 2 A/dm^2 mellett megvizsgáltuk az ammónium-nitrátnak a bevonat keménységére gyakorolt hatását (16. ábra). A keménység az ammóniumnitrát-tartalom függvényében 5 g/dm^3 koncentrációnál maximumot mutat. Az egyéb szempontból megfelelőnek talált 50–60 g/dm^3



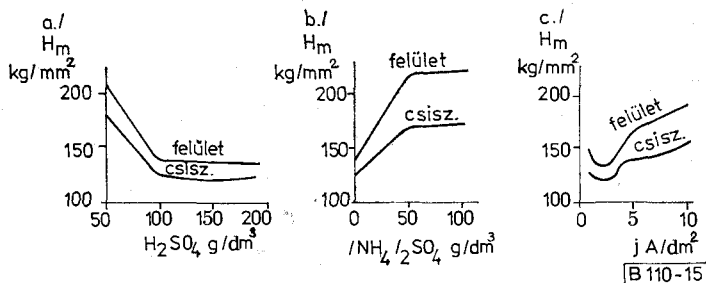
16. ábra. Ammóniumnitrát-koncentráció hatása a rézbevonat keménységére.

Az oldat egyéb alkotói:



ammóniumnitrát-koncentráció mellett a bevonat keménysége 200 kg/mm^2 -nél kisebb. Feltételezhető, hogy a kis mennyiségű nitrát hatására keménységet növelő rézoxid épül be a bevonatba, a nagy mennyiségű nitrát viszont a már említett komplexképződés következtében ezt visszaszorítja.

A mérések tehát azt bizonyítják, hogy kis fémtartalmú rézelektrolitok esetében a bevonat keménysége az alkalmazott adalék koncentrációja és az



15a, b, c ábra. A rézbevonat keménysége: a) a kénsav, b) az ammóniumsulfát, c) az áramsűrűség függvényében.

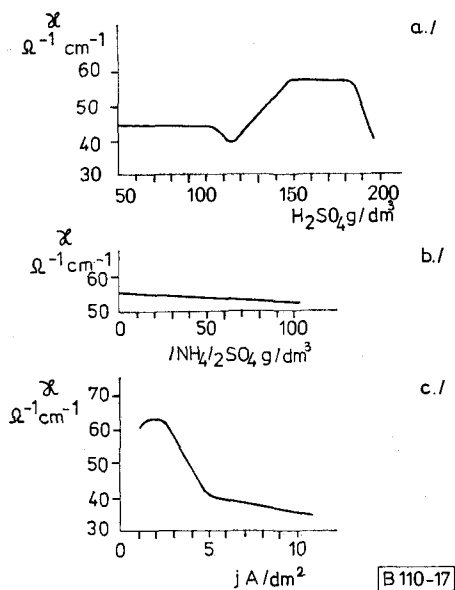
Az oldatok egyéb alkotói:

- a) 30 g/dm^3 $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
50 g/dm^3 NH_4NO_3
- b) 30 g/dm^3 $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
50 g/dm^3 NH_4NO_3
150 g/dm^3 H_2SO_4
- c) 30 g/dm^3 $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
50 g/dm^3 NH_4NO_3
150 g/dm^3 H_2SO_4

áramsűrűség függvényében szükség szerint széles határok között változtatható.

3.5.2 A rézbevonat fajlagos elektromos vezetése

A kifejlesztett és tárgyalt rézelektrolitot elsősorban az elektronikai ipar számára készítettük. Ebből a szempontból nagy jelentőségű a bevonat fajlagos elektromos vezetése. A kénsav-koncentráció növelésével 110 g/dm^3 -ig nem változik a fajlagos vezetés, majd $150\text{--}170 \text{ g/dm}^3$ -nél maximumot ér el (17a ábra). Az ammóniumsulfát-tartalom (17b ábra) a bevonat fajlagos vezetését nem befolyásolja. A kénsav optimális mennyisége $140\text{--}170 \text{ g/dm}^3$ között van. Az áramsűrűség növelésével a bevonat fajlagos vezetése csökken (17c ábra), kb. 2 A/dm^2 -ig azonban a tiszta rézénél nem kisebb ($63 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).



17a, b, c ábra. A kénsavtartalom (a), az ammóniumsulfát (b) és az áramsűrűség (c) hatása a rézbevonat fajlagos elektromos vezetésére.

Az oldatok egyéb alkotói:

- a) $30 \text{ g/dm}^3 \text{ CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$
 $50 \text{ g/dm}^3 \text{ NH}_4\text{NO}_3$
- b) $30 \text{ g/dm}^3 \text{ CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$
 $50 \text{ g/dm}^3 \text{ NH}_4\text{NO}_3$
 $150 \text{ g/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$
- e) $30 \text{ g/dm}^3 \text{ CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$
 $50 \text{ g/dm}^3 \text{ NH}_4\text{NO}_3$
 $150 \text{ g/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$

Az iparban alkalmazott különböző elektrolitokból leválasztható bevonatok összehasonlítása érdekében megmértük a 2 A/dm^2 áramsűrűséggel leválasztott bevonatok fajlagos vezetését (6. táblázat). A tömény kénsavas és a cianidos elektrolit összetételét a 3.1. fejezetben adtuk meg. A fényes kénsavas elektrolit $4 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ UBAC-adalékot tartalmazott. A tartarátos elektrolit cianidos oldat 20 g/dm^3 nátrium-tartarát adalékkal. A kis fémtartalmú nitrátos elektrolitban adalék nincs.

6. táblázat

A különböző elektrolitokból 2 A/dm^2 áramsűrűséggel leválasztott rézrétegek fajlagos elektromos vezetése

Elektrolittípus	Fajlagos vezetés ($\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
Tömény kénsavas	63
Kénsavas, fényesítő adalékkal	53
Cianidos	55
Cianidos-tartarátos	48
($0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ Cu}$) nitrátos kénsavas	63

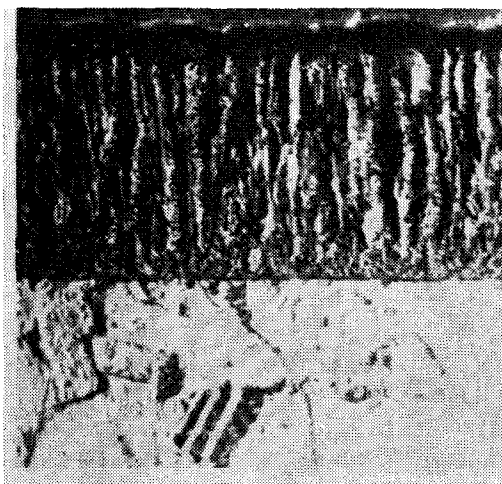
Maximális fajlagos vezetést a táblázat szerint csak a nagy réztartalmú adalékmentes kénsavas és a kis réztartalmú nitrátos elektrolitok biztosítanak. Akár fényadalékot, akár valamely más típusú elektrolitot alkalmazunk, a bevonat fajlagos vezetése lényegesen csökken.

Méréseink tehát azt bizonyítják, hogy maximális fajlagos vezetéssű bevonat csak szerves adaléktól mentes savas elektrolitokból választható le. A kis fémtartalmú nitrátos elektrolit jó makroszórása miatt viszont a NYÁK-gyártás céljaira alkalmasabb.

3.6 A rézbevonatok szerkezete

3.6.1 Fémvizsgálókópos vizsgálatok

A fémbevonatok szerkezetének ismerete lehetőséget ad a tulajdonságok szabályozására. Ezért különböző paraméterek mellett leválasztott rétegeken mikroszkópos és röntgen vizsgálatokat végeztünk. A 18. ábra szerint a nitrátos elektrolitból 3 A/dm^2 áramsűrűséggel leválasztott bevonat szális szerkezetű, FT típusú. Ez kristályosodási túlfeszültségre utal, mert a nitrátmentes, kis réztartalmú elektrolitból leváló bevonat típusa FI, vagy BR, a szerkezetmódosító hatást tehát a NO_3 -ionnak kell tulajdonítani.



18. ábra. Nitrátos elektrolitból 3 A/dm^2 áramsűrűséggel leválasztott bevonat keresztmetszeti képe

3.6.2 Röntgendiffrakciós vizsgálatok

A 7. táblázatban a röntgenvizsgálatok eredményét tüntettük fel. Az ún. textúra-index az orientáció mértékét jellemzi. Minél erőteljesebb az orientáció, annál nagyobb a textúra-index.

A kénsavtartalom növelésével egyértelmű változás nem tapasztalható. 100–115 g/dm³ és 175–200 g/dm³ kénsavtartalom esetén az orientáció kitüntetett, ez 175 g/dm³-nél érvényesül a legjobban. A kitüntetett orientáció a köbös, illetve oktaédres kristálystruktúrának megfelelően (37) mindig (111), illetve (100). A szemcsenagyság a 130 g/dm³ kénsavtartalmat kivéve finom, ez utóbbi esetben közepes. Érdekes, hogy a bevonat fajlagos elektromos vezetése éppen a kitüntetett orientációt eredményező savtartalmak esetén minimális. Az ammóniumszulfát- és ammóniumnitrát-tartalom nem mutat egyértelmű hatást.

Az áramsűrűség a bevonat szerkezetére jelentős hatást gyakorol. Az áramsűrűség növekedésével az orientáció erőteljesebbé válik. Ez a tapasztalat meggyezik a keménységmérés eredményével, azaz megállapíthatjuk, hogy növekvő áramsűrűséggel a bevonat anizotrópiája is nő. A kisebb keménységű rétegek szemcsenagysága a nagyobbakénál durvább, ez megegyezik az általános tapasztalattal. A kénsav-koncentráció változtatásával szerzett tapasztalatokhoz hasonlóan, a kitüntetett orientáció megjelenése itt is a bevonat vezetőképességének csökkenésével jár.

Seiter és munkatársai (37) szerint az áramsűrűség növelésével a rézrétegek szerkezete piramidálisból köbösbe megy át, ami megfelel az általunk tapasztalt

(111)→(110) módosulásnak. Az elektrolit fémion-koncentrációjának csökkentése a bevonat struktúrájára tehát nincs hatással.

4. AZ EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

4.1 A kis fém-tartalmú galvanizáló elektrolit alkalmazhatósága

A korábbi tapasztalatok szerint a galvanizáló elektrolitok fém-tartalmának csökkentése ellen az szől leginkább, hogy a koncentráció csökkentésével az áramsűrűséget is csökkenteni kell használható bevonat elérése érdekében, azaz a határáram közelében vagy annál nagyobb áramsűrűségen tömör, iparilag használható bevonat nem választható le. Ibi korábbi munkája az ipari tapasztalatot elméletileg is alátámasztani vélte (25).

Vizsgálataink azt bizonyítják, hogy megfelelő elektrolitösszetétel (savtartalom, inhibitor stb.) megválasztása esetén a fém-tartalom csökkentésével járó nehézségek leküzdhetők. Tapasztalatainkat alátámasztják az újabban megjelent eljárások (62) és Ibi újabb munkája (60). Kb. 0,1 mol/dm³ fém-tartalmú nyugvó elektrolitban a határ-áramsűrűség 1 A/dm². A galvanotechnikában szokásos keverés, illetve katódmozgatás hatására a határ-áramsűrűség 3–4 A/dm²-re növekedhet. Az ipari 1–5 A/dm² áramsűrűség-tartomány tehát 0,1 mol/dm³ fémion-koncentráció esetén, a határ-áramsűrűség környezetében van. A Hull-cella-vizsgálatok egyértelműen bizonyítják, hogy a határ-áramsűrűség közelében

7. táblázat

Rézbevonatok röntgendiffrakciós vizsgálata. A réz elektrolit alkotóinak hatása a bevonat struktúrájára 30 g/dm³ CuSO₄·5H₂O tartalom esetében

NH ₄ NO ₃	Összetétel (g·dm ³) H ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	i (A/dm ²)	Textúra index	Rendező sík	Szemcsézettség
20	50	—	3	0,06	—	finom
20	100	—	3	0,06	(111)	finom
20	115	—	3	0,07	(111), (100)	finom
20	130	—	3	0,04	—	közepes
20	150	—	3	0,09	—	finom
20	175	—	3	0,13	(111)	finom
20	200	—	3	0,05	(110)	finom
50	150	—	3	0,14	(111)	finom
20	150	50	3	0,03	—	finom
20	150	100	3	0,11	(111)	finom
50	150	50	3	0,11	(111), (100)	finom
50	150	100	3	0,11	—	durva
50	150	—	1	0,02	—	finom
50	150	—	2	0,03	—	közepes
50	150	—	4	0,08	(111)	finom
50	150	—	6	0,10	(100)	finom
50	150	—	10	0,12	(100)	finom

iparilag használható rézrétegek választhatók le. A kis fémtartalom miatt bekövetkező diffúziós polarizáció — melynek jelenlétét polarizációs méréseink igazolták — felületdurvító hatását ammóniumsó adagolásával sikerül ellensúlyozni. Az ammóniumsók hatásával kapcsolatban az alábbiakat figyeltük meg:

- a) Az ammóniumsók csak akkor fejtenek ki kedvező hatást, ha a katódfilm pH-ja nő. A rézrel végzett kísérletek során csak ammónium-nitráttal értünk el kedvező hatást. Ennek jelenlétében a katódfilm pH-ja nő, míg a pH-t nem növelő ammónium-szulfát a fémleválasztásra nincs kedvező hatással.
- b) Az ammóniumsók adagolása növeli a bevonatok keménységét, és módosítja a textúrát.

Fentiek alapján feltételezhető, hogy az ammónium-ionok a katódfilmben a fémionokat átmenetileg komplexben tartják, és ezáltal a leváló réteget tömörebbé teszik.

Megfelelő mennyiségű inhibitorral a diffúziós túlfeszültség felületdurvító hatása ellensúlyozható. Ezt a feltételezést sikerült igazolni új inhibitor kifejlesztésével. Ibi (63) szintén arra a következtetésre jutott, hogy réz elektrolitban a fémion-koncentráció csökkenésének káros hatása kiküszöbölhető a szokottnál nagyobb mennyiségű inhibitor alkalmazásával.

A kísérletek azt is igazolták, hogy nemcsak iparilag használható bevonatok választhatók le, hanem ezek tulajdonságai is széles határok között változtathatók, mint pl. a fajlagos elektromos vezetés, fényesség stb.

Az ipari alkalmazás szempontjából fontos a katódos áramkihasználás nagysága. Az áramkihasználás csökkenése az áramsűrűséggel egyrészt rontja ugyan az eljárás gazdaságosságát, másrészt viszont javítja a rétegvastagság-eloszlást. A réz esetében az áramkihasználás az áramsűrűség növelésével csökken, de nem rosszabb, mint az e szempontból egyébként előnytelen cianidos elektrolitok esetében. A híg réz elektrolit áramkihasználása 5 A/dm²-nél 60%, míg a cianidos cinké ennél az áramsűrűségnél 50–60% (64).

4.2 A fémiontartalom csökkentésének hatása a makroszórásra

A fémion-koncentráció csökkentésének a rézelektrolit makroszórására gyakorolt kedvező hatását Dudarjev már 1958-ban megállapította (5). Kérdés, hogy miként hatnak a galvanizálás körülményei (áramsűrűség, mozgatás stb.) a makroszórásra. A kérdések megválaszolására táblázatosan összeállítottuk a polarizációs paramétereket mozgatott és álló elektrolit esetén (8. táblázat).

Összehasonlításként megemlítjük, hogy a közismeretlen jól szóró cianidos elektrolitok polarizációs paramétere 3 cm körüli érték.

Minden diffúziós polarizáció ellen ható körülmény, így pl. a mozgatás rontja a makroszórást.

8. táblázat

Kis fémtartalmú réz elektrolit polarizációs paraméterei cm-ben

Áramsűrűség (A/dm ²)	Adalékmentes elektrolit	
	álló	mozgatott
0,5	4,8	2,3
1,0	6,3	2,3

A diffúziós határáram közelében az áramsűrűség növelésével a makroszórás nő (nő $d\eta/dj$). Az áramsűrűség növelésével a makroszórás növekszik a kis fémtartalmú rézelektrolit esetében. Ebből a tényből arra is következtethetünk, hogy fenti esetben a diffúzió az uralkodó túlfeszültségfajta.

4.3 Kis fémtartalmú rézelektrolitból leválasztott fémbevonatok szerkezete és tulajdonságai

Az általunk elvégzett kísérletek és a gyakorlati tapasztalatok tanúsága szerint a kis fémtartalmú rézelektrolit a hagyományos, nagy fémtartalmú oldatokból leválasztott bevonatokkal azonos tulajdonságú rétegeket biztosít az áramsűrűség csökkentése nélkül. Ezt a megállapítást igazolja pl. a rézbevonat jó fajlagos vezetése (3.5.2 fejezet), és az a körülmény, hogy a vizsgált elektrolitok fényes bevonat előállítására is alkalmasak.

A galvánbevonatok egyik legfontosabb mechanikai tulajdonsága a keménység. A keménység viszonylagos növekedése nagyobb belső feszültségekre és/vagy idegen anyagok beépülésére utal. A fémion-koncentráció csökkentése és az inhibitor-koncentráció egyidejű emelése egyrészt az idegen anyagok fokozott beépülésével, másrészt a nagy diffúziós túlfeszültség következtében a belső feszültségek megnövekedésével járhat. Ez kedvezőtlen esetben a bevonatok használhatatlanságához vezet. Az elvégzett kísérletek igazolják, hogy az elektrolit összetételének alkalmas megválasztásával és megfelelő adalékokkal a keménység növekedése ellensúlyozható.

Billiter (65), Ibi és Trümpler (66) megállapítja, hogy a határ-áramsűrűségeken vagy afölött leválasztott bevonat vagy tús, vagy porszerű; Fischer szerint (23) FI típusú.

Réz esetében a tús leválást már a szerves ammónium-nitrát is megakadályozza, amelynek jelenlétében kis mennyiségű szerves fényadalék is fényes bevonatot ad.

Kísérleteink alapján nemcsak a tús, FI típusú réteg képződése kerülhető el, hanem sokkal fejlettebb rétegtípusok is leválaszthatók. Így a nitrát-tartalmú elektrolitból leválasztott réz FT (a nagy fémtartalmú, savas inhibitormentes elektrolitból csak BR) textúrájú.

A kis és nagy réztartalmú elektrolitokból leválasztott fémrétegek kristályorientációja (struktúrája) mérések, illetve irodalmi adatok alapján többnyire azonos. A szerkezetvizsgálatokból azt a következtetést vonhatjuk le, hogy az elektrolitok fémion-tar-

Adalékmentes álló elektrolitok polarizációs paraméterei
(1 A/dm²-nél)

Réz	Nagy fémtartalmú P _n (cm)	Kis fémtartalmú P _k (cm)	P _k /P _n
	0,32	6,3	20

talmának csökkentése csak a réteg textúrájára hat, a kristálystruktúrát nem érinti. Az inhibitorok vagy egyes szervesen sók viszont a kristálystruktúrát is módosítják.

A kis fémtartalmú rézelektrolitokkal végzett vizsgálatok ipari használhatóságukat egyértelműen bizonyítják.

5. ÖSSZEFOGLALÁS

A környezetvédelem okozta költségnövekedés elensúlyozása és az elektronikus ipar támasztotta új követelmények egyaránt szükségessé tették a cianidmentes galvanizáló eljárások bevezetését. Elméletileg a cianidos elektrolitok makroszóróképeségével egyenértékű szóróképeséget a fémion-koncentráció csökkentésével érhetünk el, mert a cianidok jelenlétében uralkodó reakció-túlfeszültség helyébe a fémion-koncentráció csökkentése következtében fellépő diffúziós túlfeszültség esetén lehet a polarizációs görbe meredeksége a cianidos elektrolit görbéjéhez hasonló. A fémion-koncentráció csökkentése (1 mol/dm³-ről 0,1 mol/dm³-re) egyben költségcsökkenést is jelent. Ennek a hipotézisnek a vizsgálatát végeztük el savas rézelektrolit esetében. Az ipar eddig kis fémtartalmú elektrolitokat nem alkalmazott, ezért számos, a csökkentett fémtartalommal összefüggő elméleti kérdést kellett megvizsgálni, úm. a diffúziós túlfeszültség hatása az elektrokristallizációra, a makroszórásra, a bevonatok tulajdonságaira, az áramkihasználásra és az elektród polarizációjára.

Az elvégzett kísérletekből levonható következtetések:

- A fémtartalom csökkentése a korábbi ipari tapasztalattal szemben (25) nem teszi szükségessé a szokásosnál kisebb áramsűrűséget.
- A kis fémtartalom miatt bekövetkező diffúziós polarizáció felületdurvító hatását ammóniumsó, illetve megfelelő mennyiségű inhibitor adagolásával sikerült ellensúlyozni.
- Ammónium-nitrátot tartalmazó oldatokban a határáramnál nagyobb áramsűrűségeknél elmarad a hidrogénfejlődés.
- A réz-ion fluxusának sebességmeghatározó szerepe a nitrát-ionok jelenlétében is megmarad.
- A csökkentett fémtartalmú rézelektrolit áramkihasználása nem rosszabb, mint a cianidos elektrolitoké.
- A fémtartalom csökkentése növeli az elektrólit makroszóróképeségét. Minden diffúziós po-

larizáció ellen ható körülmény rontja a makroszórást.

- A kis fémtartalmú rézelektrolit makroszóróképesége egyenértékű a cianidos elektrolitok közismerten kiváló szóróképeségével.
- A fémion-koncentráció csökkentése a kristálytextúrát módosítja, a struktúrát nem.
- A nitrátos oldatból nyert bevonat 1–5 A/dm² áramsűrűség-tartományban fényessé tehető a kifejlesztett fényesítő adalék segítségével.
- Megfelelő mennyiségű és minőségű adalék jelenlétében a kis fémtartalmú rézelektrolitokból, a szokásos (1–5 A/dm²) áramsűrűségeken (tehát a határáram környezetében) optimális fajlagos elektromos vezetőségű, lágy, finom szemcsés, tömör, iparilag használható bevonatok választhatók le. A rétegvastagság a NYÁK-lemezekeken egyenletesebb, mint egyéb ismert elektrolitok alkalmazása esetén.

A fémion-tartalom csökkentése jelentős megtakarításokat eredményez az oldat készítése, a kihordási veszteség csökkentése és a szennyvizkezelés olcsóbbodása folytán. A kifejlesztett eljárások jelentőségét a Magyar Szabadalmi Hivatal 3 szabadalom megadásával ismerte el, melyek közül a 166.754. számút több külföldi ország is elismerte. Az eljárásokat bel- és külföldön egyaránt alkalmazzák.

I R O D A L O M

- H. Fischer—H. Bärman: Korrosion und Metallschutz, 14, 356 (1938)
- E. Mantzel: Z. f. Electrochem, 41, 10 (1935)
- W. Blum—G. B. Hogaboom: Principles of Electroplating and Electroforming, McGraw Hill, 1930
- E. Raub—B. Wullhorst: Z. f. Electrochem., 48 342 (1942)
- I. M. Dudarjev: Zsurn. Fiz. Him., 32, 2500 (1958)
- E. Raub—K. Müller: Metalloberfläche, 15, 261 (1961)
- Farkas, S.—Haskó, F.—Bujtás, P.—Fáth, R.: A Német Galvanotechnikai Társaság kongresszusán elhangzott előadás, Düsseldorf, 1971
- Farkas, S.—Haskó, F.—Fáth, R.—Bujtás, P.: Galvanotechnik Morgen. Bericht über die 10. Jahrestagung der D. G. 206. o.
- Farkas, S.—Haskó, F.—Bujtás, P.—Fáth, R.: Előadás az „Interfinish” konferencián, Basel, 1972
- Farkas, S.: Gépgyártás-technológia, 12, 498 (1972)
- Farkas, S.: Finommechanika, 11, 286.
- Farkas, S.—Haskó, F.: Galvanotechnik, 64, 193 (1973)
- Farkas, S.: A IV. Galvántechnikai Szimpozionon elhangzott előadás, Budapest, 1973
- Farkas, S.: A IV. Galvántechnikai Szimpozionon elhangzott előadás, Budapest, 1973
- Farkas, S.—Haskó, F.—Bujtás, P.—Fáth, R.: Magyar Kémiai Folyóirat, 80, 531 (1974)
- Farkas, S.: Előadás a „Galvano '74”-en, Várna, 1974
- S. Konishi—M. Tadagoshi: Metal Finishing, 71, (11) 49 (1973)
- S. Konishi—M. Tadagoshi: Metal Finishing, 71, (12) 57 (1973)
- IMASA News Sheet: „Coolonic” McGreen Besplate 271.
- Erdey-Grúz, T.: Elektródfolyamatok kinetikája, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1969. 52. o.
- uo.: 88. o., 10. o.

- [22] J. O'M. Bockris—G. A. Razumney: *Fundamental Aspects of Electrocrystallization*, Plenum Press, N. Y. 1967
- [23] H. Fischer: *Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallization von Metallen*, Springer Berlin, 1954
- [24] J. L. Barton—J. O'M. Bockris: *Proc. Roy. Soc. A.*, **26**, 485 (1962)
- [25] N. Ibi—K. Schadegg: *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 54 (1967)
- [26] V. K. Vjagisz—A. L. Bodnevasz—Ju. Ju. Matulisz: *Zascsita Metallow*, **1**, 359 (1965)
- [27] J. Edwards: *Trans. Inst. Metal Finishing*, **41**, 140 (1964)
- [28] Sz. Sz. Kruglikov—N. T. Kudrjavec—V. I. Szinjakov: *Trans. Inst. Metal Finishing*, **44**, 152 (1966)
- [29] N. Ibi: *Proc. „Surface 66”*, 48. o.
- [30] L. I. Kadaner—V. M. Csukernyik: *Zsurn. Fiz. Him.*, **31**, 2253 (1957)
- [31] C. Wagner: *J. Electrochem. Soc.* **98**, 116 (1961)
- [32] Farkas, S.—Sugár, S.: *Gépgyártás-technológia*, **13**, 498 (1973)
- [33] Farkas, S.: *Előadás a IV. Galvántechnikai Szimpozionon*, Budapest, 1973
- [34] K. L. Römer: *Galvanotechnik*, **66**, 800 (1975)
- [35] J. O'M. Bockris—M. Eyno: *Trnas. Faraday Soc.*, **58**, 1187 (1962)
- [36] E. Mattsson—J. O'M. Bockris: *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1586 (1959)
- [37] H. Seiter—H. Fischer—L. Albert: *Naturwiss.*, **45**, 127 (1958)
- [38] Ch. Wen: *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **20**, 211 (1911)
- [39] S. K. Prall—L. L. Schreir: *J. Electrochem. Soc.* **109**, 339 (1932)
- [40] W. Brenner—C. B. F. Young: *Prod. Finishing*, **10**, 76 (1945)
- [41] BP 1 313 199. 17. 12. 1970.
- [42] USP 3 732 151. 8. 5. 1973.
- [43] USP 3 725 220. 3. 3. 1973.
- [44] USP 3 743 584. 3. 7. 1973.
- [45] BP 1 386 736. 21. 2. 1973.
- [46] DAS 1 521 021. 7. 8. 1965.
- [47] DBP 947 656. 23. 5. 1953.
- [48] DBP 1 004 880. 23. 5. 1953.
- [49] USP 3 770 598. 6. 11. 1973.
- [50] DAS 2 102 779. 21. 1. 1971.
- [51] DBP 924 489. 29. 4. 1953.
- [52] DBP 1 062 515. 12. 4. 1958.
- [53] BP 1 423 530. 22. 1. 1973.
- [54] A. T. Vagramjan—Z. A. Szolovjeva: *Technology of Electrodeposition*, Draper, Teddington, 1961, 366. o.
- [55] AES Research Project Nr. 21.
- [56] R. Pinner: *Galvanische Überzüge aus Kupfer und Kupferlegierungen*, Levze, Saugau, 1965, 183. o.
- [57] *Magyar Szab.* 162. 463. 1971. aug. 26.
- [58] *Magyar Szab.* 165. 754. 1972. okt. 3.
Francia Szab. 74. 25. 328.
Angol Szab. 1. 415. 129.
NSZK Szab. 24. 31. 964.
- [59] M. Pourbaix: *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon Oxford, 1966. 501. o.
- [60] N. Ibi—Ph. Javet—F. Takel: *Electrochimica Acta*, **7**, 733 (1972)
- [61] *Magyar Szab.* 162. 462. 1971. júl. 28.
- [62] Gyártmányismertetőik:
Oxy Metal Finishing
Blasberg
IMASA
Riedel
- [63] N. Ibi—D. Bindscheller—H. J. Schenk: *Oberfläche-Surface*, **16**; 278 (1975)
- [64] Dettner-Elze: *Handbuch der Galvanotechnik*. Hauser Verlag, München, 1966. II. köt. 288—291. o.
- [65] J. Billiter: *Prinzipien der Galvanotechnik*, Wien, 1934
- [66] N. Ibi—G. Trümpler: *Helv. Chim. Acta*, **33**, 1370 (1950)