

Rézleválasztás acélhuzalra pirofoszfátos galvánfürdőkből

A nagysebességű huzalgyártó sorokon az acélhuzal rézzel bevonása is folyamatosan történik. A rezező galváncellákon átfutó acélhuzal felületére történő katódos rézleválasztáshoz ugyanakkor általában a szokványostól sok tekintetben eltérő jellemzőkkel rendelkező fürdőket használnak a világban. A közelmúltban Magyarországon (AMSG Kft.) is üzembe helyeztek egy ilyen típusú galvanizáló sort, melynél néhány kritikus üzemviteli paraméter változtatásának a hatását tanulmányoztuk laboratóriumi körülmények között az intézet felülettechnikai laboratóriumában. Temperált Hull-cellában sík acéllemez próbák felületére széles áramsűrűség-tartományban elektrolizálva választottunk le lúgos pirofoszfátos fürdőkből vékony rézbevonatokat, melyeket többféle korszerű vizsgáló technikát (SEM, GD OES) alkalmazva minősítettünk, és következtetéseket vontunk le a réz-bevonatképzés megbízhatóbb kézben tartása érdekében.

Bevezetés

Ötvözetlen szénacélok tiszta és aktív fémes felületére a hagyományos, például kénsavas-réz-szulfát tartalmú galvánrezező fürdőkből gyakorlatilag nem lehet igazán jól tapadó rézbevonatot leválasztani, a vasnak a rézhez képest jóval negatívabb standard elektródpotenciálja miatt [1]. A közelmúltig ennek a problémának az áthidalására a galvánteknika gyakorlatában jól bevált eljárás volt olyan, főleg cianidos fürdők [2] alkalmazása, melyekben előrezeve a vas-acél felületét, biztosítani lehetett a jól tapadó réteg kiépülését. Az ilyen típusú galvánrezező elektrolit oldatok cianid anionjainak a Cu(I)-kationokkal alkotott erős komplex kötéseinek köszönhetően erősen gátoltá válik az aktív és reakcióképes vas közvetlen (kontakt)redukciós (ún. cementálásos) reakciója a komplexált rézionokkal. A réz(II)-ionokkal a cianidnál valamivel gyengébb, de még megfelelően erős komplexeket képeznek a

pirofoszfát ($P_2O_7^{4-}$)-anionok. Erre a felismerésre alapozva fejlesztették ki a pirofoszfátos galvánrezező fürdőket [3]. Ilyen típusú fürdőt használnak a szentgotthárdi AMSG Kft. folyamatos huzalgalvanizáló során is, ahonnan frissen bekevert és használt üzemi fürdő oldatokat kaptunk a laboratóriumi vizsgálataink céljára.

Réz-pirofoszfátos vizes galván-elektrolit oldatok

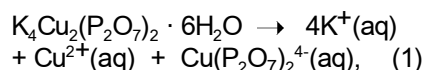
A pirofoszfát tartalmú galvánrezező fürdők kialakulásáról és néhány korai típusáról Pinner [3] közölt összefoglaló adatokat. A mikroelektronikai iparban, például a nyomtatott áramköri lapok furatfémezésére, ma is

1. táblázat. Pirofoszfátos galvánrezező fürdők elemzéssel meghatározott néhány jellemző összetevője

Réz	Cu^{2+}	20 – 40 g/dm ³	0,32 – 0,63 mol · dm ⁻³
Pirofoszfát	$P_2O_7^{4-}$	100 – 300 g/dm ³	0,57 – 1,72 mol · dm ⁻³
Nitrát	NO_3^-	5 – 10 g/dm ³	0,08 – 0,16 mol · dm ⁻³
Ammónia	NH_3	1 – 3 g/dm ³	0,06 – 0,18 mol · dm ⁻³

pirofoszfátos galvánrezező fürdőket használnak, melyek fő összetevői és azok jellemző koncentráció-tartományai alig különböznek a korábban szabadalmaztatott és sikeresen bevezetett fürdőkétől (1. táblázat) [4].

Az 1. táblázatban közölt ionkoncentrációknak megfelelő mennyiségű vízdoldható sókból ($Cu_2P_2O_7 \cdot 3H_2O$; $K_4P_2O_7$; KNO_3 stb.) készítik a fürdőt. Első közelítésben a réz-pirofoszfát és a kálium-pirofoszfát kettős sóját / $K_4Cu_2(P_2O_7)_2 \cdot 6H_2O$ / tekintve a fürdő fő alkotóinak, a táblázatban feltüntetett oldatrendszernek ilyen közepesen tömény oldatára nézve feltételezhető az alábbi oldódási disszociációs, illetve komplexképződési folyamat:



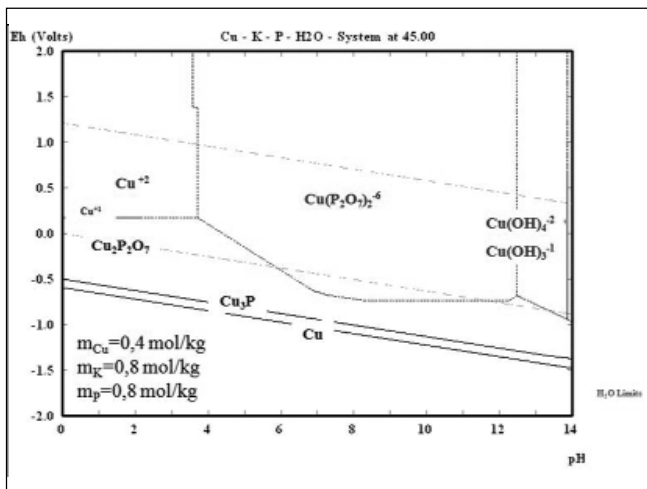
(ahol az (aq) a vízben oldott speciesszek keletkezésére utal). Az oldószerben (vízben) literenként ~0,4 mol rezezt tartalmazó $K_4Cu_2(P_2O_7)_2 \cdot 6H_2O$ sóból termodinamikai egyensúlyi körülmények között legvalószínűbben képződő ionos speciesszek stabilitási tartományai igen szemléletesen mutathatók be az ún. Pourbaix-diagramokon az oldat pH-jának és egyensúlyi elektródpotenciáljának a függvényében. Az 1. és 2. ábrán a 45 °C-

Török Tamás egyetemi tanár, a Miskolci Egyetem Metallurgiai és Öntészeti Intézetének igazgatója szakmai életrajza a BKL Kohászat 2009/5. számában olvasható.

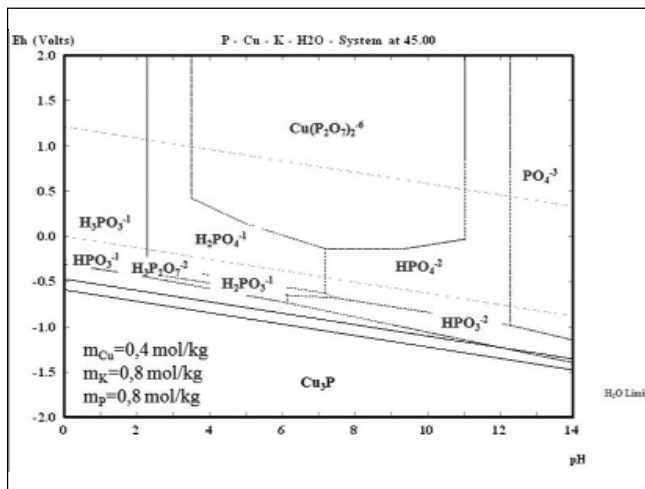
Orosz Viktor a Miskolci Egyetem Műszaki Anyagtudományi Karának tudományos segédmunkatársa. 2008-ban kerámia- és szilikástechnológus diplomát kapott, majd szeptembertől a ME Kerpely Antal Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola nappali tagozatos hallgatója volt, ahol 2011 júniusában abszolutóriumot szerzett. 2011 szeptemberétől a ME Metallurgiai és Öntészeti Intézet Kémiai Metallurgiai és Felülettechnikai Tanszé-

kén dolgozik. Jelenleg a felületbevonási és bevonatvizsgálati módszerek laboratóriumi vizsgálataival foglalkozik.

Fekete Zoltán 1981-ben szerzett vegyész-mérnöki diplomát a Veszprémi Vegyipari Egyetem Radiokémia Ágazatán. 1993-ban védte meg egyetemi doktori disszertációját a Veszprémi Vegyipari Egyetemen. A disszertáció – Amorf szilícium-dioxid előállítás a vizes oldatból történő leválasztással – alapján szabadalom is született. 1993 óta a versenyszférában dolgozik, több multinacionális cég alkalmazásában. Jelenleg az ArcelorMittal Szentgotthárd Kft. alkalmazottja.



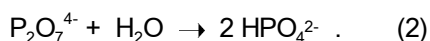
■ 1. ábra. A kálium-réz-pirofoszfát tartalmú vizes oldatban a Cu –K –P elemeket a táblázatban feltüntetett mennyiségekben tartalmazó egyensúlyi rendszer termodinamikailag legvalószínűbb réz tartalmú ionos specieszei 45 °C hőmérsékleten. (A víz stabilitás-területét a két szaggatott vonal jelzi.)



■ 2. ábra. A kálium-réz-pirofoszfát tartalmú vizes oldatban a Cu –K –P elemeket a táblázatban feltüntetett mennyiségekben tartalmazó egyensúlyi rendszer termodinamikailag legvalószínűbb foszfortartalmú ionos specieszei 45 °C hőmérsékleten. A víz stabilitás-területét két szaggatott vonal jelzi.

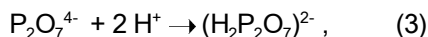
os munkahőmérsékletre számolt stabilitás-tartományokat szemléltetjük a HSC Chemistry 5.1 termodinamikai szoftver adatbázisában rendelkezésre álló egyensúlyi termodinamikai adatok [5] alapján.

A termodinamikai számítások szerinti egyensúlyi állapotokat tekintve (1. és 2. ábra) az (1) reakcióegyenlet szerinti mennyiségben, ahol a Cu és a P_2O_7 molaránya csak 1:1, az oldatban még nincs jelentős „fölsége” a pirofoszfát anionoknak. Mégis a semleges körüli, illetve lúgos tartományban az oldatban már anionos pirofoszfát komplexekben kötött állapotban van jelen az oldott réz nagyobb része. E két ábrán az is jól látható, hogy a réz-pirofoszfát komplexeknek a bomlása, a pH csökkenésének (savasabb oldatokban) és a pH növekedésének (lúgosabb oldatokban) hatására egyaránt előfordulhat. A 7...11 közötti pH-tartományban főleg $Cu(P_2O_7)_2^{6-}$ és $Cu(P_2O_7)^{2-}$ negatív töltésű komplex anionok vannak jelen az oldatban. Ezeknek a réz-pirofoszfát komplex anionoknak a stabilitása viszont csak közepes erősségű, így ezeknél az oldatoknál számolni kell a lassan végbemenő hidrolízissel, a pirofoszfát anionoknak ortofoszfáttá alakulásával, különösen a negatívabb elektródpotenciálú tartományokban:



A pH > 11...12, azaz erősebben lúgos tartományban bekövetkezhet a

Cu^{2+} ionok részleges kiválása is, oldhatatlan hidroxid csapadék (szilárd fázisú kolloid $Cu(OH)_2$ formájában), amire az 1. ábrán a réz-hidroxo-komplexek megjelenése utal. A pH < 7 tartományban viszont a $CuH_2P_2O_7(s)$ vagy $Cu_2P_2O_7(s)$ precipitátumok válhatnak ki. Emellett a pirofoszfátos oldatok savanyításakor a pirofoszfát anionok protonálódni is képesek:



illetve ilyen körülmények között könnyebben fognak hidrolizálni is (pl. a (2) egyenlet szerint). Mindezeket a lehetséges oldatkémiai átalakulásokat meglehetősen nagy súllyal kell figyelembe venni a galvánteknikai gyakorlatban, amikor az adott pirofoszfátos galvánrezező fürdők stabilitását elektrolízis közben kell megbízható módon és lehetőség szerint minél hosszabb ideig fenntartani.

Katódos rézleválasztás pirofoszfátos üzemi fürdőből

A réz-pirofoszfátos galvánfürdők egyik legfontosabb jellemzője az oldat pirofoszfát- (P_2O_7) és réztartalmának aránya, amit ezen oldott összetevők g/l koncentrációban kifejezett arányszámával (ún. faktor) jellemeznek. A $K_4Cu_2(P_2O_7)_2 \cdot 6H_2O$ vegyületet vízben oldva ez a mutatószám csak $2 \times 174 / 2 \times 63,5 = 2,7$, aminél jóval nagyobb (~6,5...8,5) faktorú, azaz pirofoszfát fölöslegű, für-

dőkkel dolgoznak a galvánüzemek a gyakorlatban, hogy minél nagyobb biztonsággal elkerüljék a fentebb vázolt bomlást, illetve nemkívánatos oldatkémiai átalakulási folyamatokat. Az általunk részletesebben tanulmányozott üzemi fürdő faktora is ebbe a tartományba esett, és az egyéb alkotók koncentrációi is az 1. táblázatban közölt érték-tartományokon belüliek voltak.

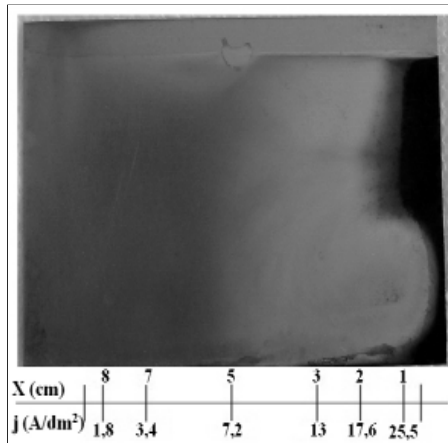
A pirofoszfátos fürdőkből történő katódos rézleválasztás sebességét – különösen a folyamatos húzal- vagy szalaggalvanizáló sorok esetében – célszerű minél nagyobb áramsűrűség értékre beállítani. Az AMSC Kft. gyakorlatában ez közel $10 A \cdot dm^{-2}$ -es katódos áramsűrűséget jelent, és ilyen nagy áramsűrűségnél már a diffúziós katódpolarizáció határozza meg a leválás kinetikáját, ami miatt különösen fontossá válik a fürdőoldat minél intenzívebb mozgatása, keverése. A laboratóriumi vizsgálatok tervezésénél ez utóbbi tényezőt is figyelembe véve állítottunk össze egy olyan Hull-cellás laboratóriumi galvanizáló kisberendezést, amellyel kevés számú mérésből is tájékozódni tudunk az elektrolízis körülményeinek (összetétel, hőmérséklet, szennyezők), de különösen a katódos áramsűrűségnek a bevonat kiépülésére gyakorolt hatásáról.

Hull-cellás laboratóriumi vizsgálatok

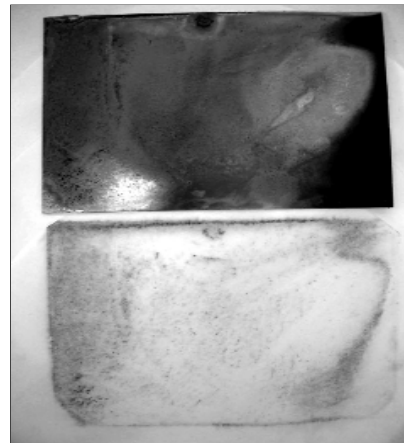
A Hull-cellás vizsgálatokra alkalmas



■ 3. ábra. Az intézeti felülettechnikai laboratóriumban összeállított Hull-cellás berendezés



■ 4. ábra. Hull-cellás vizsgálatban (5 A áramerősség, ½ perc leválasztási idő) acél mintalemez felületére pirofoszfátos fürdőből leválasztott rézbevonat



■ 5. ábra. Félperces elektrolízis után nyert rézbevonatról készült fénykép és a szűrőpapírral átítatott feroxil teszt eredménye

laboratóriumi cella paramétereit magyar szabványban [6] is megtalálhatjuk. Ennek alapján építettük meg a 3. ábrán látható, termosztáttal közel állandó hőmérsékleten tartható laboratóriumi cellát a szükséges segédberendezésekkel (szabályozható DC-tápegység, mágneses (később propelleres) keverő, digitális hőmérő, pH-mérő) együtt.

A Hull-cellában megvalósított katódos fémleválasztáskor a cella ~10 cm hosszúságú oldalához illesztett katódlemez éle mentén a hivatkozott szabványban táblázatosan közölt adatpárokat skálázva és a leválasztási kísérletek során rézzel bevont felületű egyik mintalemezt a 4. ábrán mutatjuk be.

Látható, hogy az adott méretű és geometriai kialakítású Hull-cella katódlemezének éle mentén a meglehetősen széles áramsűrűség-tartományban, 1,5 ... 25 A · dm² között, vizsgálható a fémleválás, mindösszesen egyetlen kísérleti beállítással.

Leválasztott vékonybevonatok vizsgálata

Az AMSC Kft. acélhuzal galvanizáló során először az aktív fémes felületű acélhuzal a lúgos pirofoszfátos galvánrezező fürdővel kerül érintkezésbe. Ebben a lépésben vékony rézréteg leválasztása történik a huzal felületére, magas áramsűrűséggel. Eynyire vékony galvánbevonatok általában csak részlegesen képesek fedni a hordozó (szubsztrát) felületét, vagyis kisebb-nagyobb mértékű póru-

sosságra számítani lehet, ami a fürdő vastartalmának kisebb mértékű növekedéséhez is vezethet a pórusokon keresztüli kémiai beoldódás következtében.

A vékonyan galvánrezezt mintalemezek pórusainak a kimutatására az ún. feroxil tesztet [7] használtuk. A frissen galvanizált felületű mintákat mintegy fél percig érintkeztetve a tesztoldattal átítatott szűrőpapírral, szabad szemmel is kivehetők voltak a pontszerű kékes foltok, ahol a reagens-oldat reakcióba léphetett a vas alappal. A fényképfelvételen (5. ábra) jól kivehető, hogy a Hull-cellás vizsgálat mintalemezének a középső részén is vannak pórusok, ahol mintegy 1 µm-es vastagságban vált le a réz a pirofoszfátos fürdőből.

A pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) vizsgálatok során a Hull-cellában kísérleti körülmények között leválasztott rézbevonatok mikroszerkezetének és morfológiájának ellenőrzését is elvégeztük. A szakirodalomban [8] talált pirofoszfátos galvánréz bevonatok szerkezeti felépítésével összehasonlítva megállapítottuk, hogy a Hull-cellában leválasztott rézbevonat mikroszerkezete és az azt felépítő gömbszerű részecskék morfológiája nagymértékben megegyezik, tehát a Hull-cella alkalmas az ilyen jellegű bevonatok széleskörű vizsgálatára. Az általunk készített felvételeken az egymásra leválasztott részecskék szoros kapcsolatban vannak, összefüggő, homogén bevonatfelületet képeznek. A felületen látható szemcsék méret-tartománya egyenletes, a szemcsék

alakja gömbszerű, deformált alakú vagy agglomerálódott halmazok ritkán fordulnak elő.

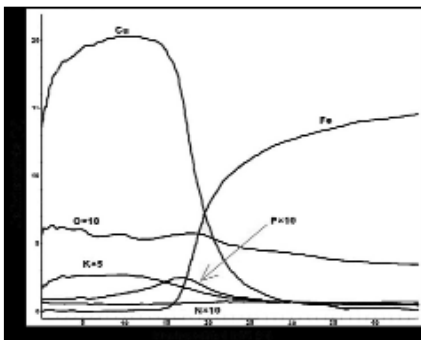
Szilárd fém- és fémötvözet minták gyártásközi ellenőrzésére a szikra- vagy ívgerjesztésű spektrométereket elterjedten használják a kohászatban és a fémiparban. A Metallurgiai és Öntészeti Intézetben található „GD Profiler 2” típusú berendezés különleges gerjesztő forrásának (Grimm-féle kisülési cső [9]) köszönhetően viszont különleges felületanalitikai vizsgálatok is elvégezhetők elektromosan vezető, félvezető vagy akár elektromosan szigetelő tulajdonságú anyagok és rétegek/bevonatok elemi összetételének a meghatározására mintegy 200 µm-es mélységig, ún. profilelemzéssel. A Hull-cellás kísérletekkel az acéllemezre leválasztott réz összetételét kétféle mintalemeznél vizsgáltuk: tiszta, üzemi pirofoszfátos fürdőből leválasztott rézbevonatos mintalemeznél és ólommal mesterségesen szennyezett (1,5 g/l), üzemi pirofoszfátos fürdőből leválasztott rezezt mintalemeznél. A vizsgált lemezek szélétől azonos távolságban levő pontok mélység szerinti összetétel-változását a 7. és 8. ábrákon szemléltetjük.

A spektrumokon jól látszanak azok az elemek, amelyek a porlasztási idő függvényében adott intenzitású jelet adtak. A porlasztási idő növekedésével – egyre mélyebbre hatolva a bevonatban – végül a teljes bevonat elporlasztódik, s ezt követően a vas intenzitása már rohamosan növekszik. A pirofoszfátos galvánfürdők összeté-

teléből és a leválási mechanizmusból adódóan, a spektrumokon a réz–acél átmeneti rétegben a foszfor feldúsulása is megfigyelhető. A többi szennyező elem (O, K, N) jelenléte a bevonatban, szintén a fürdőből való beépülés következménye. A két spektrum közötti legfontosabb különbség a bevonatban megjelenő ólom, az ólommal mesterségesen elszennyezett fürdő alkalmazásakor. A huzalgártási technológia része egy zárt rendszerben üzemeltetett hőkezelő (ún. patentírozó) egység, melyben az ólomolvadékon áthúzott huzalok felületére csekély mértékben ólomszennyezés kerülhet és emiatt a galvanizációs műveletek elején a biztonságos üzemeltetés érdekében az esetleges kismértékű ólomszennyezés hatásaival is számolni kell. A GD OES vizsgálattal egyértelműen kimutattuk, hogy a fürdőbe jutó ólomszennyezés kis mértékben beépül a bevonatba, befolyásolva ezzel a réteg tulajdonságait (fényesség, szemcse-eloszlás, pórustartalom). Ezért fontos az üzemi technológiában a patentírozás utáni, galvanizálást megelőző tisztítás megfelelő vezetése.

Összefoglalás

Acélhuzalok rézzel történő bevonása réz(II)-pirofoszfátos galvanizálófürdőkből kifejezetten környezetbarát megoldás. A fürdők stabilitása azonban a hagyományos cianidosokéhoz képest viszonylag kicsi. Az ArcelorMittal Szentgotthárd Kft.-vel közös kutatási együttműködés keretében ezért termodinamikai adatokból kiszámoltuk ezen oldatok meghatározó, jellemző oldatkémiai specicszeinek stabilitási



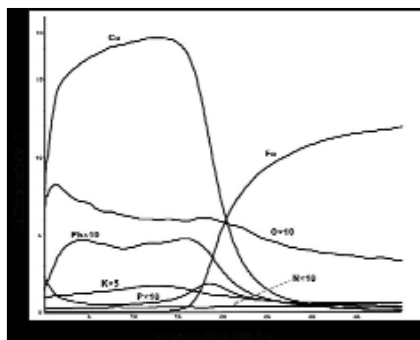
■ 7. ábra. Szennyeztelen pirofoszfátos fürdőben leválasztott (1/2 perc, 5A) rezezt mintalemez GD-spektruma, mélységprofil a teljes bevonatról

tartományait, majd laboratóriumi katódos rézleválasztási vizsgálatokat is végeztünk az üzemi oldatokkal Hull-cellában. A széles áramsűrűség-tartomány mellett leválasztott rézbevonatokat nagyműszeres (SEM, GD OES) vizsgálótechnikákat alkalmazva minősítettük.

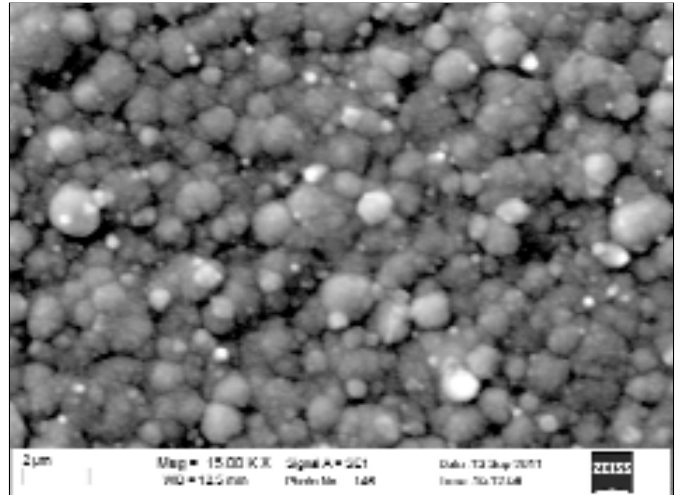
Többek között kimutattuk a fürdőoldat ólommal szennyeződése hatására a levált vékony rézbevonatba beépült ólom, illetve az egyéb fürdőoldat-alkotók (P, K, O, N) mélység szerinti eloszlásának viszonylagos változását. A GD mélységprofil-elemzéssel azt is igazolni tudtuk, hogy az acéllemez felületével érintkezésbe kerülő oldatból a vason szelektíven adszorbeálódó pirofoszfát-anionok P-tartalma a rézbevonatba beépülve csekély foszfordúsulást eredményez a bevonat szubsztráttal érintkező belső részén.

Köszönetnyilvánítás

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



■ 8. ábra. Ólommal szennyezett pirofoszfátos fürdőben leválasztott (1/2 perc, 5A) rézbevonatos mintalemez GD-spektruma, mélységprofil a teljes bevonatról



■ 6. ábra. Pirofoszfátos fürdőből Hull-cellában leválasztott bevonatról készített SEM felvétel (N= 15000 x)

Hivatkozások

1. Korszerű fémipari felületkezelési és hulladékgazdálkodási módszerek, CD-tankönyv, Phare 2004 (Szerk.: Török T.)
2. Mandich, N.: Cyanide Copper Plating Reinvents Itself, 29–35 March 2005, Metal Finishing, Electroplating Processes
3. Pinner, R.: Copper and Copper Alloy Plating C.D.A., London, 1962 p.71.
4. <http://electroplating-process.blogspot.com/2008/05/copper-pyrophosphate-plating.html>
5. HSC Chemistry 5.1 October 31, 2002, A. Roine, Outokumpu Research Oy
6. Galvánelektrolitok lemezvizsgálata, Magyar Szabványügyi Hivatal: MI 18869-77
7. ASTM B 733 – 04 szabvány 9.6.1 pont
8. Lekka, M. – Zendron, G. – Zanella, C. – Lanzutti, A. – Fedrizzi, L. – Bonora, P. L.: Corrosion properties of micro- and nanocomposite copper matrix coatings produced from a copper pyrophosphate bath under pulse current, Surface & Coatings Technology 205 (2011) 3438–3447
9. Bouchacourt, M. – Schwoehrer, F.: Grimm Source, 2.2. fejezet (55–61 oldal) In.: R. Payling, D. G. Jones, A. Bengtson (Eds.): Glow Discharge Optical Emission Spectrometry, John Wiley & Sons, Chichester, 1997