



BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM  
VEGYÉSZMÉRNÖKI KAR DOKTORI TANÁCSA

Ph.D. ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

**Tury Barbara**

**Ni – Co ötvözetek elektrokémiai leválasztása pulzáló  
technikával: fizikai és elektrokémiai tulajdonságok**

Témavezető: Lakatosné prof. Dr. Varsányi Magda

*egyetemi magántanár*

*Bay Zoltán Alkalmazott Kutatási Közalapítvány*

*Anyagtudományi és Technológiai Intézet*

**2006**

Az értekezés bírálatai és a védésről készült jegyzőkönyv a  
Vegyészmérnöki Kar Dékáni Hivatalában megtekinthetők.

## Bevezetés, az értekezés célja

Az elmúlt néhány évtizedben a felületi és tömbi atomláncolatok, atomcsoportok valamint a nanoszerkezetű anyagok, mint például a multirétegek, nanokompozitok, felületi bevonatok előállítása és jellemzése az anyagtudomány egyik fontos kutatási területévé vált. A nanotudománynak, mint az anyagtudomány egyik új ágának, alkalmazásával lehetőség nyílik nanoméretű gépek, berendezések pl. manipulátorok, chipek és szenzorok előállítására, gyártására. A már létező technikák (CVD, PVD ...stb ) között az elektrokémiai leválasztás olcsó és hatékony előállítási módszer. Az ún. pulzáló elektrokémiai leválasztással különösen kompakt és feszültségmentes öntartó rétegeket, jól tapadó felületi bevonatokat lehet előállítani.

Értekezésemben bemutatom a kontrollált filmvastagságban jól tapadó, kompakt Ni-Co ötvözet bevonat pulzáló elektrokémiai előállítását, valamint elemzem annak fizikai és elektrokémiai tulajdonságait, morfológiai jellemzőit. Elektrokémiai előállításkor a bevonat minőségét az előállítási paraméterek, pl. a fürdő összetétele, a pH, keverés, hőmérséklet továbbá az alkalmazott árampulzus-alak nagymértékben meghatározzák. Ennek következtében jó minőségű, az adott követelménynek megfelelő tulajdonságú ötvözet előállításához és annak szisztematikus sorozatgyártásához elengedhetetlen az előbb felsorolt paraméterek bevonatra gyakorolt hatásának részletes ismerete.

A fentebb leírtak alapján, pontokba foglalva, a dolgozat célja:

- A galvántechnikában leggyakrabban használt fürdők Ni-Co ötvözet előállítására gyakorolt hatásának vizsgálata:
  - A leválasztott Ni-Co ötvözetbevonatok morfológiájának tanulmányozása
  - Az ötvözet-bevonaton kialakuló passzív réteg képződés vizsgálata az adott ötvözet leválasztásához használt fürdőkben.
- Klorid alapú oldatból leválasztott Ni-Co ötvözetek morfológiai, szerkezeti és összetételi vizsgálata az impulzusparaméterek (bekapcsolási és kikapcsolási impulzusidő, csúcs áramsűrűség) és a hőmérséklet változásának függvényében.
- A pulzáló technikával klorid alapú oldatból leválasztott ötvözetek passzíválódásának vizsgálatata lúgos közegben.

### **Kísérleti módszerek**

Az értekezésben közölt kísérleti munka alapvetően három egységre tagolódik. A kísérleti munka első részben azt vizsgáltam, hogy az elektrokémiai leválasztáshoz leggyakrabban használt fürdőkben (szulfamát, Watts és klorid tartalmú fürdők) milyen leválási kinetikát követ a Ni, a Co és a Ni-Co. Ezután 5 ms bekapcsolási és kikapcsolási impulzusidővel valamint  $0.05 \text{ Acm}^{-2}$  csúcsáramsűrűséggel  $35^\circ\text{C}$ -on állítottam elő Ni-Co rétegeket és ciklikus voltammetriás ( $-700 \text{ mV} - -100 \text{ mV}$  tartományban) és kronoamperometriás

módszerek segítségével tanulmányoztam, a különböző oldattípusokból leválasztott ötvözetbevonat passziválódási hajlamát a leválasztáshoz használt elektrolit oldatokban. A továbbiakban összehasonlítottam a különböző típusú bevonatok keresztmetszeti morfológiáját és mikrokeménységét. A morfológiai vizsgálatokhoz transzmissziós elektronmikroszkópot használtam, a mintákat Ar<sup>+</sup> ionvékonyítóban készítettem elő.

A második részben a klorid alapú fürdőből leválasztott ötvözetbevonat morfológiai változását mutatom be az impulzusparaméterek és a leválasztási hőmérséklet módosításának függvényében. Az impulzusparaméterek esetén a bekapcsolási impulzusidőt 1-3 ms, a kikapcsolási impulzusidőt 50-250 ms a csúcsáramsűrűség 0.5- 1 A cm<sup>-2</sup> között változott. A hőmérséklet 25-35°C értékekre állítottam be. Az ötvözet összetételét, morfológiáját és az ötvözet kristályszerkezetét scanning elektronmikroszkóppal és röntgen diffrakcióval vizsgáltam.

A kísérleti munka harmadik szakaszában elektrokémiai vizsgálatokat végeztem klorid alapú oldatból általam kiválasztott impulzusparaméterekkel (bekapcsolási impulzusidő: 1 ms, a kikapcsolási impulzusidő: 50-250 ms, a csúcsáramsűrűség 0.5- 1 A cm<sup>-2</sup>) 35°C – on leválasztott Ni –Co ötvözeteken. Ciklikus voltametriás kísérletek alapján (–300 mV-+450 mV tartományban) következtettem a felületen a potenciál függvényében képződő oxidok típusát és meghatároztam a passzív állapot tartományát. A továbbiakban + 0.43 V-on

vizsgáltam a passzív réteg kialakulásának kinetikáját és megbecsültem az oxidréteg vastagságát.

## Új tudományos eredmények

Ni-Co ötvözet pulzáló elektrokémiai előállítása, morfológiai és elektrokémiai vizsgálata céljából elvégzett kísérleti munka eredményei alapján az alábbi tézisek fogalmazhatóak meg:

- 1, Ni-Co ötvözetet választottam le forgókorong elektródra klorid, Watts és szulfamát alapú fürdőkből és vizsgáltam az ötvözet valamint a komponensek leválási kinetikáját. *Megállapítottam a különböző fürdőkben mért potenciáletolódásokból, hogy a Ni-Co leválasztásakor a kinetikai kontrol valószínűsége a legnagyobb a klorid alapú oldatban és csökkenő tendenciát mutat a Watts és szulfamát alapú oldatokban. A leginkább feszültségmentes bevonat legnagyobb valószínűséggel a szulfamátos fürdőből állítható elő, mert itt a legkisebb a hidrogénfejlődés mértéke egy adott potenciálon / áramon.*

- 2, A közelmúltban kezdték tanulmányozni a Ni-Co ötvözetek pulse reverse technikával történő előállítását. A módszer alkalmazásához elengedhetetlen a passzív réteg kialakulásának vizsgálata az olyan galvániparban alkalmazott

különböző típusú fürdőkben, amelyeket nanoszerkezetű anyagok leválasztáshoz használnak. *Kutatómunkám alapján megállapítottam, hogy a klorid tartalmú oldatból leválasztott ötvözetek felülete kevésbé passzíválódik. A passzív réteg kialakulásának hajlama rendre csökken a Watts és szulfamát tartalmú fürdőben.*

3, A különböző típusú fürdőkből leválasztott Ni-Co rétegek homogén szerkezetet mutattak a keresztmetszet egész területén. A szulfamát, Watts és a klorid alapú fürdőkből leválasztott Ni-Co minták mikroszerkezetében látható különbségek a fürdők eltérő elektrokémiai tulajdonságaiból és a hidrogéntúlfeszültség különbözőségéből adódik. *A legnagyobb keménységet a klorid tartalmú fürdőkből leválasztott mintákon mértem. Megállapítottam, hogy különböző mikroszerkezeti struktúra mellett eltérő keménységű de azonos összetételű Ni-Co ötvözetet lehet előállítani. Mindemellett az ötvözet Co tartalmának változtatása is jelentősen befolyásolja a bevonat keménységét.*

4, A fent bemutatott eredmények alapján megállapítottam, hogy *a legkeményebb bevonatot az elektrokémiai pulse technika alkalmazásával a galvániparban leggyakrabban használt három fürdő közül a klorid tartalmú oldatból lehet előállítani.*

- 5, Korábbi munkám alapján megállapítottam, hogy a Ni-Co ötvözet pulzáló elektrokémiai előállításához a bevonat szerkezete és keménysége alapján a legkedvezőbb a klorid tartalmú fürdő használata. A további vizsgálati munkám során azt tanulmányoztam, hogy az ebből a fürdéből előállított bevonatok leválasztásakor a leválasztási paraméterek változtatása milyen hatással van a Ni-Co ötvözet mikroszerkezetére és azok összetételre. *Az elért eredményeim alapján kimutatható, hogy a pulzusparaméterek és a hőmérséklet változtatása befolyásolja az ötvözet összetételét és mikroszerkezetét. Kompakt bevonat alakítható ki alacsony áramsűrűség és hosszabb kikapcsolási impulzusidő alkalmazásával.*
- 6, 1 M NaOH-ban végzett elektrokémiai vizsgálatok kimutatták, hogy mind az ötvözet Co-tartalma, mind az ötvözet morfológiája befolyásolja a bevonat oldódását és a kialakult oxidréteg stabilitát. Ciklikus voltammetriás vizsgálat második ciklusában a Ni- és Co-oxidok anódos oxidációs csúcsai jelentősen csökkentek. *Megállapítottam, hogy a legkisebb az oldódási sebesség azoknál a Ni-Co mintáknál, amelyeket alacsony áramsűrűséggel és hosszabb kikapcsolási impulzusidővel állítottam elő.*
- 7, Kronoamperimetriás mérés technikát alkalmaztam a Ni-Co oxidréteg kialakulása kinetikájának vizsgálatához. Az oxidréteg növekedési számítások szerint az oxidréteg kialakulása nagymértékben függ az ötvözet Co



tartalmától. Valószínű, hogy az ötvözet Co tartalma blokkolja az oxidréteg kialakulását. *Kísérleteim alapján kijelenthető, hogy a legstabilabb védő oxidréteg azokon a bevonatokon alakul ki, amelyeket alacsony áramsűrűséggel és hosszabb kikapcsolási impulzusidővel állítottam elő.*

### **Alkalmazások / Alkalmazási lehetőségek**

A Ni – Co ötvözeteket alkalmazzák felületi bevonatként, mert kitűnő korrózióállósága nagy keménységgel párosul, ami lehetővé teszi a nagy igénybevételnek kitett szerkezeti anyagok védelmét. Alkalmazzák továbbá mágneses anyagként chipekben illetve katalizátorként a hidrometallurgiában. Szintén ígéretes felhasználási területnek bizonyul a Cr(VI) kiváltása területén a repülőgépiparban.

## Közlemények

*Hazai és nemzetközi folyóiratban megjelent publikációk:*

1. **B. Tury**, M. Lakatos-Varsányi and S. Roy, Ni-Co Alloys Plated by Pulse Currents Surface and Coatings Technology, elfogadott publikáció
2. **B. Tury**, M. Lakatos-Varsányi and S. Roy, Effect of Pulse Parameters on the Passive Layer Formation on Pulse Plated Ni-Co alloys Közlésre beküldve Applied Surface Science (közlésre beküldve)
3. **Barbara Tury**, Martina Halmdienst, Wolfgang E.G. Hansal, Magda Lakatos Varsányi, Wolfgang Kautek: Electrochemical characterisation of nickel cobalt electrolytes -for pulse reverse plating, submitted for Electrochimica Acta (közlésre beküldve)
4. **B. Tury**, G. Z. Radnóczy, G. Radnóczy, M. L. Varsányi, Microstructure properties of pulse plated Ni-Co alloy, Electrochemistry Communications (közlésre beküldve)
6. Lakatosné Varsányi Magda, Mikó Annamária, **Tury Barbara**, Papp Katalin, Kálmán Erika nanoszerkezetű bevonatok a korrózióvédelemben: Korróziós Figyelő 2002. XXXXII. 4. p.107-112
7. **Tury B.**, Nanoszerkezetű Ni-rétegek előállítás és jellemzése Technika Műszaki szemle, 2001, 44,12, p.43-45

*Konferenciákon és szemináriumokon elhangzott előadások*

1. Magda Lakatos Varsányi, A. Miko, **B Tury**, L.K. Varga, Pulse Electrodeposition of Nanocrystalline Layers, EDNANO, Dresden, Germany, 16-18 Március, 2006.
2. Magda Lakatos Varsányi, A. Miko, **B Tury**, L.K. Varga, Pulse Electrodeposition of Nanocrystalline Layers, 1<sup>st</sup> European Pulse Plating Seminar, Vienna, Austria Március 10-12, 2006
3. **B. Tury**, S. Roy, M.Lakatos Varsányi: Pulse plating of Ni-Co alloy, ELECTROCHEM 2004, Leicester, United-Kingdom, 12-15 September, 2004
4. **B. Tury**, S. Roy, M.Lakatos Varsányi: Pulse plating of Ni-Co alloy, Department of Material, School of Chemical Engineering and Advanced Materials University of Newcastle, Newcastle upon Tyne, United-Kingdom, 21 May, 2004
5. **B. Tury**, M.L. Varsányi, E. Kálmán: Nanocoatings produced by pulse plating: EUROCORR, 2003 Budapest, Hungary, 28-2 October p. 327
6. M. Lakatos Varsányi, **B. Tury**, A. Miko, E. Kálmán Production and characterisation of nanostructures Second International Conference on Advanced Materials and Structures 19-21 September 2002, Timisoara, Romania
7. Á. Kriston, M. Lakatos-Varsányi, **B. Tury**, E. Kálmán: Study the corrosion properties of nanostructured coatings by noise measurement,

---

International Workshop on Nanochemistry, Vienna, Austria, 26-29  
September 2002 (Poster P51)

8. M. Lakatos Varsányi, **B. Tury**, A. Mikó and E. Kálmán: Electrochemical  
Deposition and Examination of nanostructured Ni layers, Segovia, Spain,  
September 03-07, 2001 (Poster PB-48)