

VNITŘNÍ NAPĚTÍ PŘI GALVANICKÉM POKOVENÍ A KONSTRUKCE EXPERIMENTÁLNÍHO ELEKTROLIZÉRU

M. Pakosta¹

¹ ČVUT v Praze, Technická 4, 166 07 Praha

Abstrakt: Příspěvek se zabývá rozbořem problematiky vnitřního napětí při galvanických procesech, ukázkou matematických simulací snímacího prvku pro měření vnitřního napětí přímo v galvanické lázni při vylučování silných vrstev. Toto nově navržené a vyrobené měřicí zařízení (dilatometr) výrazně pomůže oboru galvanoplastiky při vytváření kvalitních galvan a zkvalitnění výroby silných vrstev.

V experimentální části je popsán návrh a poté zhotovení zařízení pro vylučování tlustých galvanických vrstev, včetně měření vnitřního napětí v galvanických povlacích.

Klíčová slova: Vnitřní napětí, galvanické pokovení, galvanická lázeň, galvanoplastika, anoda, katoda, nikl, galvanizér, elektrolyt.

CO JE TO GALVANOPLASTIKA

Galvanoplastika je technologie pro výrobu tlustostěnných galvanicky vyloučených povlaků v rozmezí cca. 1 - 8 mm elektrolytickou cestou, model je připojený jako katoda. Je používána při výrobě forem, štočků, v gramofonovém, obuvnickém, plastikářském a tiskařském průmyslu. V muzejnictví se galvanoplastika prosazuje stále více při zhotovování drobnějších kopií potřebných ve více exemplářích, jako jsou mince, medaile, šperky, vojenská označení, apod. Dají se i zhotovit rozměrnější trojrozměrné plastiky zhotovené z několika dílů. Jedno z nejstarších využití galvanoplastiky, které je používáno dodnes, je tisková forma. Galvanoplastikou se také vyrábí ochrana před opotřebením originálu - například dřevořezu či tiskařských štočků, viz v dnešní době využití galvanoplastiky při výrobě tiskových matic bankovek. [1; 2; 4]

PRINCIP GALVANOPLASTIKY

Galvanoplastikou zhotovujeme silné povlaky (skořepiny) tzv. galvana. [4] Požadavek na tyto skořepiny je takový, že musí být snadno oddělitelné od modelu, na kterém byly vyloučené. V galvanoplastice je model, na kterém se vytvoří galvano, zapojen jako katoda. [1; 5]. *Při galvanoplastice jsou kovové ionty elektrolytu převáděny elektrochemicky z anody na povrch modelu-katody, kde se ukládají jako atomy vyloučeného kovu.* [4, str. 8]

Jakmile galvano dosáhne požadované tloušťky, tak je z lázně vyjmuto, a posléze je oddělena skořepina od modelu. Výhodou této technologie je to, že galvanoplastikou lze vytvářet přesné kopie struktury a povrchu (lidská kůže, dřevo, gramofonové desky). [3] Naopak nevýhodou je to, že při vytváření tlustých vrstev vzniká velké vnitřní napětí (vylučovaná vrstva poté může praskat a odlupovat se) a jako další nevýhoda je doba celého procesu (až v řádech dnů). Vnitřní napětí lze redukovat například volbou vhodné lázně, použitím vhodných přísad do elektrolytu, nastavením vhodné teploty, proudové hustoty a pH. [1; 4; 6; 7]

Galvanoplastika Ni

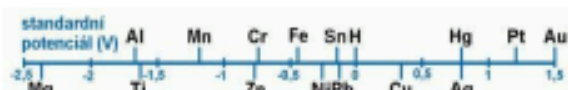
Nikl je po mědi nejčastěji používaný kov pro galvanoplastiku [6], jelikož má velice dobré vlastnosti jako jsou pevnost, tažnost a korozní odolnost, vynikající kopírovací schopnost. Galvana vyrobená z niklu se dají velice dobře obrábět, pájet či svařovat. Použitím vhodných parametrů pro galvanický proces lze získat galvana s minimálním vnitřním napětím. Díky finální velké přesnosti se vyrábí například tzv. maskovací šablony, které jsou používány pro zakrytí svařovacích hran při napařování hliníku na tělesa zadních reflektorů, nebo pro částečné krytí předních automobilových reflektorů během jejich lakování. [10]

Tab. 1 Elektrochemické vlastnosti niklu [9, str. 179]

vzhled	stříbroblý kov s nádechem do žluta se značnou tvrdostí
hustota [g·cm ⁻³]	8,9
relativní atomová hmotnost [-]	58,7
bod tání [°C]	1452
elektrochemický ekvivalent [gA·h ⁻¹]	1,095
normální potenciál iontů [V]	-0,25

V elektrochemické řadě napětí leží nikl v oblasti záporných potenciálů, nalevo do vodíku, který má nulový potenciál a je brán jako základ. Nikl má standardní potenciál -0,250 V.[12] „Nikl se ve vodném roztoku jednoduchých solí rozpouští při velmi vysokém přepětí. Hodnoty přepětí těchto kovů patří k nejvyšším v řadě

elektrolyticky vylučitelných kovů, ustavují se pomalu a velmi závisí na teplotě, dokonalosti povrchu katody a na její úpravě před elektrolýzou". [11, str. 7]



Obr. 1 Elektrochemická řada napětí kovů [12]

Reakce niklu při elektrolýze

U niklu se provádí jeho vylučování z vodných roztoků dvojmocných solí. Potenciál rovnice uvolňování niklu je negativnější než rovnovážný potenciál vodíku. A proto při tomto vylučování bude tedy nejprve docházet k uvolňování vodíku. [11; 12] „Zrn. reakce bude probíhat v anodickém směru. Proto je nutné vložit na katodu dostatečně velké záporné přepětí, aby reakce mohly v katodickém směru probíhat. V soustavě tak probíhají dvě reakce - vylučování niklu a vylučování vodíku“. [11, str. 7] Součtem proudů těchto dvou reakcí je dán celkový proud procházející elektrolytickým systémem.

OBECNÉ POZNATKY O VNITŘNÍM NAPĚTÍ

Vnitřní napětí ve vylučovaných vrstvách vzniká ve všech případech elektrolytického pokovování. Snažíme se ho eliminovat nastavením vhodných parametrů používaných při elektrolytickém pokovení, jako jsou: teplota, proudová hustota, složení a čistota lázně, pH, pohybem katody či mícháním elektrolytu pomocí míchadel [1; 9; 14; 18]. Nejčastěji pomocí magnetických míchadel, probubláváním či přidáním ultrazvukového míchadla do nádrže [15; 17]. Platí, že s klesající teplotou a rostoucí proudovou hustotou se snižuje velikost zrna a tím pádem se zvyšuje vnitřní napětí a snižuje houževnatost. [4] Toto napětí hodně ovlivňuje ochrannou účinnost povlaků, je příčinou praskání a odlupování povlaků - nesoudržnost vyloučené vrstvy se základním kovem, vzniku trhlin, puchýřů a deformaci (průhyb) výrobku u jednostranně pokovených částí. [13; 16] Vnitřní napětí se u různých galvanických povlaků liší.

Tab. 2 Přehled vnitřních napětí vybraných prvků [8, str. 180]

Kov	Rh	Pd	Cr	Ni	Mn	Cu	Zn
Vnitřní napětí [MPa]	1372	686	549	412	294	147	-98

PŘÍČINY VNITŘNÍHO NAPĚTÍ

Hlavní příčiny vzniku vnitřních napětí během elektrolytického pokovování jsou změny mřížkových parametrů materiálu vzorku. „Tyto změny jsou způsobeny tepelnými efekty v elektrické dvojvrstvě, uzavíráním cizích atomů v mřížce vylučovaného kovu, nerovnoměrným rozmísťováním cizích částic v mřížce a po hranicích zrn s jejich následujícím přemísťováním difúzí, srůstáním malých krystalových jedinců ve větší krystal a tvorba chemických sloučenin kovu s příměsími doprovázená zvětšováním objemu. Protože velikost vnitřních napětí vznikajících při vylučování kovů za různých podmínek je velmi rozdílná, je zřejmé, že vnitřní napětí je citlivým ukazatelem strukturálních změn i jiných procesů významných pro následující korozní děje.“ [8, str. 1]

Po vypnutí proudu klesne teplota vyloučeného povlaku a tím se zmenší i jeho objem. Zmenší se i difúze vodíku z povlaku, hlavně z jeho povrchových vrstev. U těžkovytavitelných kovů jako jsou Ni, CO, Fe apod. nastává vždy zmenšování objemu povlaku, kdežto u lehkotavitelných, jako jsou Zn, Bi, Sn, Pb, Cd probíhá deformace vždy v opačném smyslu než při vylučování kovu. [8]

Napětí prvního druhu

Napětí 1. druhu jsou označována jako makropnutí, jež působí v celém objemu vzorku nebo jeho části, tedy ve velkém počtu krystalů. Tato napětí mají svůj původ v mikroskopických nebo makroskopických nehomogenitách. V mikroskopickém rozsahu mohou makropnutí vycházet např. z hranic zrn, na kterých se přednostně vylučují cizí částice a kde jsou nahromaděny dislokace.

Napětí prvního druhu vznikají více nebo méně nepravidelným, zčásti anizotropním uspořádáním zmíněných mikroskopických růstových forem s jejich vrstvením a cizími vměstkami.

Tahové nebo tlakové napětí 1. druhu vzniká v galvanických povlacích. V důsledku vnitřního napětí (snaha povlaku o zvětšení nebo zmenšení objemu) vzniká při vytváření povlaků orientované působení výsledného namáhání v celém výrobku (obr. 2., obr. 3.). Je příčinou praskání a odlupování povlaku, vzniku trhlin, může vyvolat i tvarovou deformaci výrobku (jednostranně pokovené vzorky). Zjištěné vnitřní napětí umožňuje odhadnout některé mechanické vlastnosti povlaku a usuzovat na očekávanou funkční účinnost, může charakterizovat strukturu povlaku.

Převládající tahové napětí zvyšuje odolnost proti otěru, převládající tlakový charakter zvyšuje pevnost povlaku. Velké vnitřní napětí ovlivňuje křehkost. Vnitřní napětí není u všech galvanických povlaků stejné:

Tab 3. – přehled vnitřních napětí vybraných prvků [1]

Kov	Rh	Pd	Cr	Ni	Mn	Cu	Zn
Vnitřní napětí [MPa]	1372	686	549	412	294	147	-98

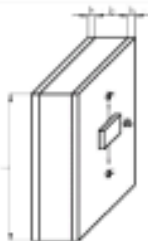
U většiny kovů má vnitřní napětí charakter tahový (Cr, Ni, Co, Cu, Pd), u některých tlakový (Zn, Pb, Cd). Pokud deformace vznikající při vylučování překračují mez pevnosti materiálu povlaku, dochází již v lázni k jeho trhání. Vnitřní napětí je ovlivněno pracovními podmínkami (např.: teplota, proudová hustota, složení lázně, její míchání). Měření v průběhu procesu může být charakteristickým ukazatelem dějů probíhajících při pokovování.



Obr. 2 Důsledky tlakového napětí



Obr. 3 Důsledky tahového napětí



Obr. 4. Rozložení a označení deformačních sil v povlaku

Napětí druhého druhu

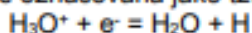
Působí v oblasti krystalitů a zrn, působí tedy v mnohem menším rozsahu.

Napětí třetího druhu

Projevují se na úrovni atomových skupin.

Příčiny vnitřního napětí

Hlavní příčiny napětí v galvanicky vylučovaných vrstvách jsou následující. Při elektrochemickém vylučování kovů elektronegativnějších než je vodík dochází k jeho paralelnímu vylučování. Tato elektrochemická redukce vodíkového iontu na atomární vodík je označována jako tzv. Volmerova reakce:[2]



Tento atomární vodík může tvořit s elektrolyticky vylučovaným kovem tuhý roztok. Vzniknou-li podmínky pro difúzi vodíku, která je vzhledem k rozměrům jeho atomu snadná, může tento difundovat např. podle dislokačních čar do aktivních center, kde dojde k jeho přeměně na vodíkovou molekulu. Vzniklé objemové změny mohou způsobit vznik vnitřních napětí.

Jestliže se kovový povlak vylučuje v oblasti přepětí, které je blízké difúznímu limitnímu proudu pro vodík, vznikne gradient hodnoty pH ve směru kolmém k povrchu katody. Přitom hodnota pH v bezprostřední blízkosti povrchu katody je tak velká, že umožňuje vznik hydroxidů v podobě koloidních zásaditých nerozpustných sloučenin, jež se absorbují a zarůstají do vyloučené vrstvy na hranicích zrn. Dalším rozkladem těchto sloučenin dochází v míříce ke značným kontrakcím, vedoucím opět ke vzniku vnitřních napětí.

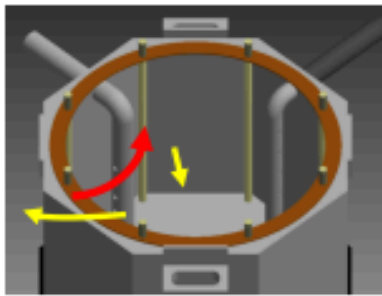


Obr. 5 Prasklina galvanoplastické formy způsobená vnitřním napětím [3]

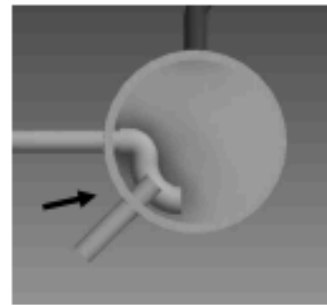
KONSTRUKCE ZAŘÍZENÍ PRO VYLUČOVÁNÍ TLUSTÝCH GALVANICKÝCH VRSTEV

Návrh zařízení

Kvůli co možná nejmenšímu objemu elektrolytu má nádoba tvar osmibokého polygonu. Ohřívání je prováděno v nádobě, která je umístěna zvlášť i s topením a termostatem. Je použit svíчковý filtr s čerpadlem. Aby se zabránilo usazování vodíkových bublin na katodě (modelu), tak se model, který je zavěšen na otočné hřídeli otáčí proti směru proudění elektrolytu a elektrolyt je probubláván vzduchem.



Obr. 6 Princip míchání elektrolytu v niklovací nádobě (žluté šipky znázorňují směr proudění elektrolytu a červená šipka směr otáčení modelu, který je proti směru proudění elektrolytu)



Obr. 7 Princip míchání elektrolytu v ohřivací nádobě

Zhotovení zařízení



Obr. 8 Pohled do niklovací nádoby



Obr. 9 Pohled na závěs modelu pod víkem



Obr. 10 Zkonstruovaný galvanizér

ZKOUŠENÍ FUNKCE GALVANIZÉRU - ZKOUŠKA VYLOUČENÍ NIKLU

Před jakýmkoliv měřením bylo nutno zjistit, zda zařízení funguje a nikl se správně vylučuje. Jako zkušební vzorky byly použity ocelové trubičky o rozdílném průměru a obdélníkový ocelový vzorek.



Obr. 11 Pokovené trubičky

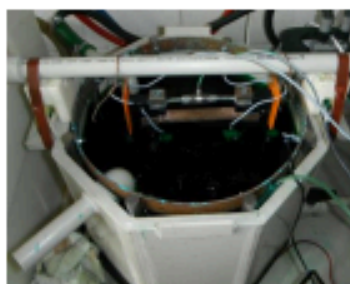
MĚŘENÍ VNITŘNÍHO NAPĚTÍ V ZÁVISLOSTI NA ZMĚNÁCH PROUDOVÉ HUSTOTY A TEPLoty

PŘÍPRAVA VZORKŮ A POSTUP MĚŘENÍ

Měření bylo měřeno pomocí dilatometru. Jako vzorky byly použity pásky z materiálu DIN 1.1274 o délce 105 mm, šířce 13 mm a tloušťce 0,05mm.



Obr. 12 Rozměry vzorku

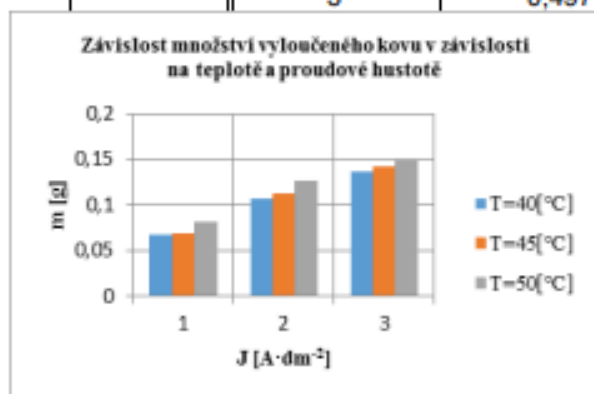


Obr. 13 Měření pomocí dilatometru

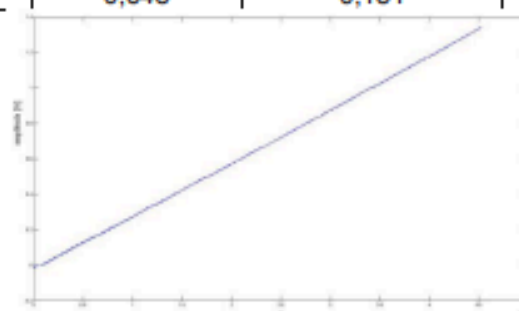
Při vlastním měření byly nastaveny proudové hustoty na $J=1 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$; $J=2 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$; $J=3 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ a teploty $T=40^\circ\text{C}$; $T=45^\circ\text{C}$; $T=50^\circ\text{C}$ po dobu $t=1800\text{s}$.

Tab. 4 Naměřené hodnoty při měření vnitřního napětí

Teplota [$^\circ\text{C}$]	proudová hustota J [$\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$]	hmotnost před pokovením m_1 [g]	hmotnost po pokovení m_2 [g]	hmotnost vyloučeného kovu m [g]
40	1	0,501	0,568	0,067
	2	0,509	0,616	0,107
	3	0,519	0,655	0,136
45	1	0,502	0,571	0,069
	2	0,515	0,628	0,113
	3	0,489	0,631	0,142
50	1	0,486	0,568	0,082
	2	0,507	0,634	0,127
	3	0,497	0,648	0,151



Obr. 14 Závislost množství vyloučeného kovu v závislosti na teplotě a proudové hustotě



Obr. 15 deformace vzorku při $J=1 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ a teplotě 40°C

Sledování vlastností a fyzikálních parametrů vylučovacího procesu

K hlavním fyzikálním parametrům, které je nutno sledovat pro zajištění správné funkce elektrolytu, zejména pro vylučování silných vrstev kovů, patří rychlost vylučování, katodická proudová účinnost, vnitřní napětí ve vylučovaných vrstvách, adheze povlaku, hloubková účinnost a povrchové napětí elektrolytu. Pro sledování funkčních vlastností elektrolytu a elektrochemicky vyloučených povlaků se používají kvalitativní a kvantitativní metody měření.

Katodický proudový výtěžek, proudová účinnost

Jinak též nazývaná proudový výtěžek galvanické lázně, je určena pro dané pracovní podmínky jako poměr účinného proudu využitého na vyloučení povlaku a celkového množství prošlého náboje.

Tato hodnota je určována experimentálně jako poměr mezi skutečným množstvím vyloučeného kovu a teoretickým množstvím vypočteného dle prošlých $\text{A}\cdot\text{h}$, za předpokladu, že jedinou katodickou reakcí je vylučování kovu. Je zpravidla silně závislá na pH lázně, zejména v oblasti jeho nízkých hodnot.

Vnitřní napětí povlaku a metody jeho měření

Používané metody pro stanovení vnitřního napětí je možno rozdělit na metody rentgenografické, magnetické a metody mechanické:

Rentgenografické metody

Jsou jedinou metodou umožňující stanovení všech tří druhů vnitřních napětí. Zjišťují se změny mřížkové struktury v povlakovaném kovu vyvolané vnitřním napětím. Nevýhodou metody je potřeba poměrně složitého zařízení pro záznam rentgenových difrakcí. Vzhledem ke složitostem jsou využitelné pouze pro výzkumné účely.

Magnetické metody

Princip spočívá v tom, že vnitřní napětí galvanického povlaku vyloučeného na slitině vhodných magnetostrikčních vlastností v ní vyvolá tahová nebo tlaková napětí. Ta mění její původní magnetické vlastnosti. Smysl a velikost těchto napětí jsou charakterizovány změnami průběhu hysterezní smyčky. Tyto metody jsou poměrně jednoduché. Nevýhodou je, že zkoumaný vzorek musí být zhotoven z určité slitiny.

Mechanické metody

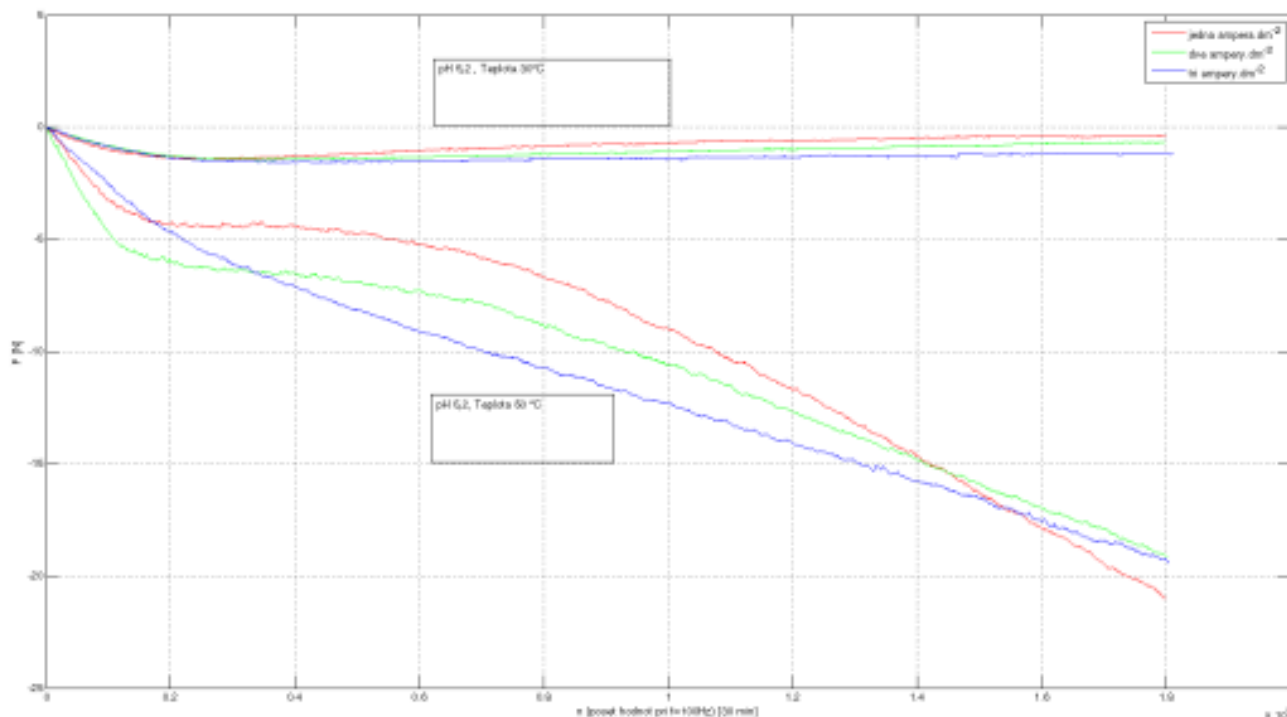
Vnitřní napětí prvního druhu vylučovaných vrstev má pro aplikace elektrolytického vylučování při vytváření vrstev kovů zásadní význam. Hodnoty vnitřního napětí umožňují odhadnout některé mechanické vlastnosti povlaku. Zvýšený tahový charakter zvyšuje odolnost proti oděru, tlakový pak pevnost. Makroprnutí, na rozdíl od napětí druhého a třetího druhu, lze určovat měřením deformací, které vznikají vlivem axiálních sil.

Mezi nejstarší způsoby měření makroprnutí patří průhyb katody. Jedná se o měření deformací jednostranně pokoveného pásku, který je na jednom konci upevněn. Tahové napětí se projevuje odklonem od podložky, tlakové napětí se projeví ohybem pásku směrem k anodě. Průhyb pásku se zjišťuje:

- **opticky** (je odečítána výchylka paprsku odraženého od pokoveného vzorku na měřicí stupnici).
- **pneumaticky** (je měřena změna tlaku odvozená při deformaci vzorku uloženého při pokovování v horizontální poloze).
- **elektricky** (vzorek je udržován v elektromagnetickém poli v konstantní poloze, proud tekoucí budícími cívkami pole nezbytný ke kompenzaci výchylky vzorku je ovládán ze snímače vychýlení a je měřítkem vnitřního napětí).

Přesnější metodou je měření spirálním kontraktometrem popsáným Brennerem a Senderoffem. Princip je totožný jako u metody průhybu katody, pouze pásek je stočen do spirály. Vlivem makroprnutí se mění poloměr zakřivení spirály, volný konec se pak, dle orientace makroprnutí, pootočí o úhel odpovídající síle vyvolané velikostí vnitřního napětí v povlaku. Obě tyto metody mají tu nevýhodu, že je nutno nátěrem izolovat jednu stranu pásku. Z ochranného laku se však mohou dostat do lázně organické látky, které mohou výrazně ovlivnit výsledky měření.

Proto je používána dilatometrická metoda založená na principu měření délkových změn předepjatého, oboustranně pokoveného pásku např. z nízkouhlíkaté oceli. Toto měření se provádí na nově vyvinutém přístroji nazvaném Dilatometr. Během měření jsou registrovány délkové změny pásku a z nich jsou vypočítány hodnoty napětí. Tato metoda je vhodná pro hodnocení makroprnutí ve vrstvách pro účely elektroformování. Zkušenosti ukazují, že silné vrstvy kovů skupiny železa vylučované s napětím do 100 MPa zpravidla vyhovují pro náročné aplikace i na tvarově složitějších modelech. Vyšší makroprnutí již mohou způsobit deformace, resp. praskání povlaku.



Obr. 16 Výstupy měření dilatometru

Literatura:

- [1] FICKOVÁ, Z., Vliv hodnoty pH a teploty Ni-speed sulfamátových elektrolytů na vnitřní prnutí niklových povlaků. Praha, 2011., 108 s. Bakalářská práce. ČVUT v Praze.
- [2] Návody laboratorní práce „Elektrolytické vylučování mědi“. [online]. 2009 [cit. 2013-03-12]. Dostupné z: http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/koroze_elektrolyticke_vylucovani_medi/elektrolyticke_vylucovani_medi.pdf.
- [3] KREIBICH, V.; PAKOSTA, M.; FICKOVÁ, Z. Možnosti měření vnitřního prnutí v galvanických povlacích [on-line]. 2011, vol. 1 no. 5, September, [cit. 2013-03-18]. Dostupné z: http://povrchari.cz/kestazeni/201105_povrchari.pdf. ISSN 1802-9833
- [4] LANDA, V. Výzkum výroby a vlastností galvanoplasticky vylučovaných tlustých vrstev Ni a Ni-Fe se zřetelem na jejich použití při zhotovování forem, nástrojů a některých výrobků. [Kandidátská práce]. 1987
- [5] DOŠKÁŘ, J. Základy galvanotechniky. Praha: SNTL, 1953. 277 s.
- [6] PLUMIER, F, E CHASSAING, G TERWAGNE, J DELHALLE, Z MEKHALIF a L. HULTMAN. Electrolytic co-deposition of a nickel/fluorographite composite layer on polycrystalline copper. Applied Surface Science [online]. 2003, 212-213, issue 4, s. 271-278 [cit. 2013-03-08]. DOI: 10.1016/S0169-4332(03)00112-0. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433203001120>.
- [7] STOKLÁSEK, J. Galvanoplastická výroba forem [online]. 2007, 4, [cit. 2013-04-10]. Dostupné z: <http://www.mmspektrum.com/clanek/galvanoplasticka-vyroba-forem.htm>.
- [8] STOKLÁSEK, J. přednáška na UTB ve Zlíně
- [9] RUML, V.; SOUKUP, M. Galvanické pokovování. Praha : SNTL, 1981.319 s
- [10] STOKLÁSEK, J. Využití galvanoplastiky v automobilovém průmyslu pro výrobu maskovacích šablon [on-line]. 2008, vol. 1 no. 6, June, [cit. 2013-02-21]. Dostupné z: http://povrchari.cz/kestazeni/200806_povrchari.pdf. ISSN 1802-9833
- [11] KUDLÁČEK, J.; ŽÁK, V.; PAKOSTA, M. Výroba Ni forem elektroformováním [on-line]. 2009, vol. 1 no. 3, March, [cit. 2013-03-01]. Dostupné z: http://povrchari.cz/kestazeni/200903_povrchari.pdf. ISSN 1802-9833
- [12] Elektrochemická koroze kovů [online]. 2012, [cit. 2013-03-16]. Dostupné z: http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni_inzenyrstvi_se/koroze/elchem.htm#obr5.
- [13] HOU, Kung-Hsu, Ming-Chang JENG, Ming-Der GER, M. SVENSSON, C. VIEIDER a L. HULTMAN. A study on the wear resistance characteristics of pulse electroforming Ni-P alloy coatings as plated. Wear [online]. 2007, vol. 262, 7-8, s. 833-844 [cit. 2013-04-09]. DOI: 10.1016/j.wear.2006.08.023. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043164806003310>.
- [14] PAKOSTA, M. Vnitřní prnutí při galvanickém pokovení. Praha, 2010, [cit. 2013-03-23]. 8 s. Sborník ČVUT v Praze. Dostupné z: <http://stc.fs.cvut.cz/History/2010/Sbornik/papers/pdf/PakostaMichal-325952.pdf>.
- [15] KIM, Ingon, Pat F. MENTONE, S.C. SHEN, M.C. CHOU, T.C. WU a L. HULTMAN. Electroformed nickel stamper for light guide panel in LCD back light unit. Electrochimica Acta [online]. 2006, vol. 52, issue 4, s. 1805-1809 [cit. 2013-03-28]. DOI: 10.1016/j.electacta.2006.01.083. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468606004269>.
- [16] PRŮSEK, J., et al. Hodnocení jakostí a účinností protikorozních ochranných strojirenských výrobků. Praha: SNTL, 1985.288 s.
- [17] GUNNARSSON, N., P. LEISNER, X. WANG, M. SVENSSON, C. VIEIDER a L. HULTMAN. Electrochemically based low-cost high precision processing in MOEMS packaging. Electrochimica Acta [online]. 2009, vol. 54, issue 9, s. 2458-2465 [cit. 2013-03-28]. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468608004830>.
- [18] PLUMIER, F, E CHASSAING, G TERWAGNE, J DELHALLE a Z MEKHALIF. Electrolytic co-deposition of a nickel/fluorographite composite layer on polycrystalline copper. Applied Surface Science. 2003, 212-213, s. 271-278 [cit. 2013-04-08]. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433203001120>.