

BOŽIDARKA ARSENOVIĆ¹, LJUBICA PAVLOVIĆ²,
MILORAD V. TOMIĆ³, NEBOJŠA D. NIKOLIĆ²,
MIOMIR G. PAVLOVIĆ³

Originalni naučni rad
UDC:620.191.5-034=861

Uticaj stanja površine metala na sjaj i strukturu metalnih prevlaka I deo: površinska refleksija svetlosti

Ogledalski sjaj metalnih površina se može povezati sa visokim stepenom ogledalske refleksije koji se približava idealnoj refleksivnosti istog metala. Uzorci čelika i bakra su podvrgnuti elektrohemijском glačanju u odgovarajućim elektrolitima za elektrohemijско glačanje. Na prethodno mehanički, a zatim elektrohemijским glačanim uzorcima merena je hrapavost površine i refleksija svetlosti. Pokazan je uticaj smanjenja površinske hrapavosti elektrohemijским glačanih uzoraka u odnosu na samo mehanički glačane uzorke. Prateći promene odnosa ogledalske, ukupne i difuzne refleksije potvrđeno je da je došlo do značajnog povećanja sjaja površine glačane elektrohemijским putem u odnosu na polaznu površinu, kako za uzorke čelika tako i za uzorke bakra.

Ključne reči: elektrohemijско taloženje metala, struktura, refleksija svetlosti, sjaj metalnih prevlaka, hrapavost

UVOD

Rast hrapavih površina i međupovršina igra važnu ulogu u mnogim fenomenima za koje postoji naučni interes i praktična važnost. Odgovarajući primeri takvih procesa uključuju fizičko deponovanje [1], lomove materijala [2], koroziju [3], elektrohemijско taloženje [4], pripremu površine plamenom [5], glačanje metalnih površina [6,7], itd. Uprkos razlici ovih procesa oni imaju mnogo zajedničkog. Promena hrapavosti površina i međupovršina u toku jednog procesa može biti vrlo slična promeni hrapavosti dobijene za potpuno suprotne procese [8].

Mnoge hrapave površine pokazuju posebnu vrednost za određene oblasti rasta [9]. Rastuća površina može evoluirati u mnogo formi. Ravne, facetne, šiljkaste i neuređene površine formiraju jednu familijarnu formu, ali površine takođe mogu imati brazde, tvrde ili šupljikaste zaliske, zaravni, dendrite i druge strukture. Problem razumevanja fizičkog procesa rasta površina i međupovršina je kontrola morfoloških procesa i hrapavosti i predstavlja glavni izazov za praktičnu primenu.

Rast hrapavih površina i međupovršina je od glavnog interesa i u procesima dobijanja ogledalski sjajnih metalnih površina. Ovako dobijene površine su bitne kao podloga za nanošenje galvanskih

prevlaka, tj. kao početne površine dobro definisane hrapavosti i morfologije. Takođe, ovakva ispitivanja mogu poslužiti i za definisanje zavisnosti sjaja i morfologije galvanskih prevlaka. U galvanskoj tehnici jedan od osnovnih zadataka pri taloženju metalnih prevlaka je dobijanje sjajnih galvanskih prevlaka.

Važan preduslov za dobijanje sjajnih prevlaka je odgovarajuća priprema površine metala, a ključni proces u pripremi površine za nanošenje galvanskih prevlaka je glačanje.

Glatka i ravna površina se dobija procesom glačanja kojim se uklanjaju neravnine, zaostale na površini metala, od prethodne obrade (brušenje i sl.). Glačanje se može obaviti mehanički, hemijski i elektrohemijški. Najbolji rezultati se mogu postići kombinacijom mehaničkog i hemijskog ili elektrohemijskog glačanja, tako da se mehanički uglačana površina podvrgne dodatnoj obradi (hemijski ili elektrohemijški). Na ovaj način završna obrada može da bude i veoma kratka, a da se sjaj površine metala znatno poveća [6, 10-12].

Precizna definicija termina „ogledalski sjajna“ ili „visoko sjajna“ prevlaka ne postoji. Sjaj se obično povezuje sa reflektivnošću površine i određen je količinom reflektovane svetlosti, tj. količinom reflektovane svetlosti pod uglom koji je jednak upadnom uglu u odnosu na normalu na površinu prevlake. Suprotan slučaj od ogledalske refleksije je difuzna refleksija kod koje se upadni snop rasejava u svim mogućim pravcima [6].

Na potpuno ravnoj površini zraci snopa svetlosti kojim osvetljavamo površinu odbijaće se sa

Adresa autora: ¹V. Z. „Orao“, Bijeljina, R. Srpska, ²Univerzitet u Beogradu, IHTM-Centar za elektrohemiju, Beograd, Srbija, ³Tehnološki fakultet, Zvornik, R. Srpska,

površine pravilno pod uglom odbijanja koji je jednak uglu upadanja svetlosti na površinu. U slučaju da površina nije potpuno ravna, ako na njoj postoje razne sitne izbočine ili udubljenja, zraci snopa svetlosti kojim osvetljavamo deo površine na kojem se nalaze neravnine, neće se odbijati pravilno. U ovom slučaju zbog prisustva neravnina zraci svetlosti će se odbijati potpuno nepravilno. Stepenn nepravilnosti zavisi od veličine i količine ovih neravnina.

Očigledno je da će se sa površine koja nije idealno ravna, deo zraka odbiti pravilno, a deo će da se rasprši u svim pravcima. Površine sa visokim sjajem karakteriše maksimalno približavanje prvom slučaju, dakle minimalnom raspršivanju zraka upadnog snopa i dobijanja maksimalnog intenziteta svetlosti na mernom uređaju, čiji senzor se postavlja u zavisnosti od očekivanog ugla ogledalske refleksije svetlosti sa površine.

Obično se strukture glačanih površina i galvan-skih prevlaka upoređuju sa strukturom površine srebrnog ogledala kao etalonom.

Na osnovu proučavanja veze između refleksije svetlosti (koja se dakle poistovećuje sa sjajem) i strukture prevlake postavljene su dve teorije. Po prvoj teoriji [13,14] talozi su sjajni ako se sastoje od kristalita manjih od talasne dužine vidljive svetlosti, tj. manjih od $0.4\mu\text{m}$. Po drugoj teoriji [15,16] sledi da su talozi sjajni ako postoji visok stepen prioritete orijentacije. Prema Popovu i saradnicima [6], ogledalska refleksija u željenom pravcu se može dobiti samo iz pogodno orijentisane ravni površine metala.

Bilo koja metalna površina koja predstavlja supstrat za taloženje metala poseduje izvesnu grubost. Poznato je da je površinska grubost konvencionalno definisana kao razlika u visinama ispupčenja najviše i najniže tačke na metalnoj površini iznad referentne ravni u metalu [17].

Površina na koju se nanosi galvan-ska prevlaka treba da ima glatku i sjajnu površinu koja je oslobođena masnoća i ostalih nečistoća kao i uglačana u što je moguće većoj meri. Glačanje površine se uvek nadovezuje na brušenje i ima za cilj da se sa metala odstrane zaostale ogrebotine i risevi. Kao rezultat glačanja dobija se kao ogledalo sjajna površina pri čemu se glačanje može vršiti mehaničkim, hemijskim i elektrohemijskim putem [18].

S tim u vezi, cilj ovoga rada je da se ustanovi u kojoj se meri povećava sjaj mehanički glačane i mehanički pa elektrohemijski glačane površine polaznog supstrata za taloženje galvan-skih prevlaka, kao i da se odredi uzrok nastalog povećanja sjaja.

EKSPERIMENTALNI DEO

Uzorci pločica od čelika dimenzija ($5 \times 5 \times 0,08$)cm i valjanog bakra ($5 \times 5 \times 0,05$)cm su glačani na dva načina mehanički i mehanički pa elektrohemijski. Mehaničko glačanje pločica se sastojalo od mokrog brušenja silicijum karbidnim papirom finoće 320, 500 i 1000, a zatim fino glačani vodenom suspenzijom površinski aktivnog sredstva za glačanje *Extra polish*. Suspenzija je nanošena direktno na filc.

Elektrohemijsko glačanje je vršeno na prethodno izbrušenim, mehaničkim glačanim, hemijskim odmašćenim i nagriženim uzorcima. Kao katoda u oba slučaja pri elektrohemijskom glačanju korišten je elektrolitički bakar (99,99%).

Za elektrohemijsko glačanje čelika korišten je elektrolit sastava 88% H_3PO_4 + 12% CrO_3 pri gustini struje 32.5 A/dm^2 , temperaturi 60°C i vremenu 2, 5 i 7 minuta.

Za elektrohemijskoglačanje bakra korišten je elektrolit sastava 74% H_3PO_4 + 6% CrO_3 + 20% H_2O pri gustini struje 40 A/dm^2 , temperaturi 30°C i vremenu 3 minuta [19].

Ovakvim glačanjem podloge cilj je da se dobiju površine čija je srednja hrapavost manja od dužine najkraćih zraka vidljive svetlosti, odnosno manja od $0.4 \mu\text{m}$.

Kao što je poznato, proces elektrohemijskog glačanja se sastoji u anodnoj polarizaciji predmeta koji se glača u pogodnom elektrolitu. Da bi se postigao efekat glačanja potrebna je značajna anodna polarizacija, pri čemu se maksimalni efekat glačanja postiže u oblasti u kojoj je gustina struje nezavisna od napona (plato granične difuzione gustine struje).

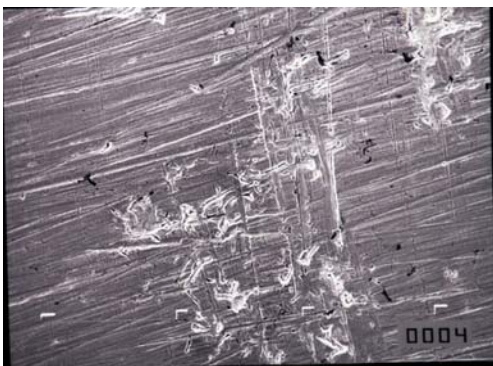
Kao mera ineziteta sjaja glačanih površina uzima se ogledalska refleksija vidljive svetlosti [20]. Refleksija svetlosti merena je refleksionim spektrofotometrom tip LAMBDA 9 UV/VIS/NIR. Osnovna karakteristika reflektujućeg spektrofotometra je njegova optička šema, odnosno ugao pod kojim se osvetljava površina i ugao snimanja reflektovanog svetla. U tom smislu postoje četiri tipa optičkih šema, pri čemu je za merenje refleksije u ovom radu korišćen uređaj sa optičkom šemom 0/d10. Ovo podrazumeva da se površina osvetljava normalno ($0^\circ \pm 10^\circ$), merenje se izvodi difuzno sa integracionom sferom, koja omogućava merenje intenziteta reflektovanog svetla u celom prostoru unutar mernog uređaja. Kao rezultat mernja dobijaju se krive zavisnosti faktora refleksije od talasne dužine upadnih zraka svetlosti. Sa ovim

tipom spektrofotometra dobijaju se dve krive ove zavisnosti: kriva zavisnosti ukupnog reflektujućeg svetla i kriva zavisnosti difuzno reflektujućeg svetla od talasne dužine. Razlika ove dve krive daje parametar za sjaj površine tj. ogledalsku reflektujuću svetlost.

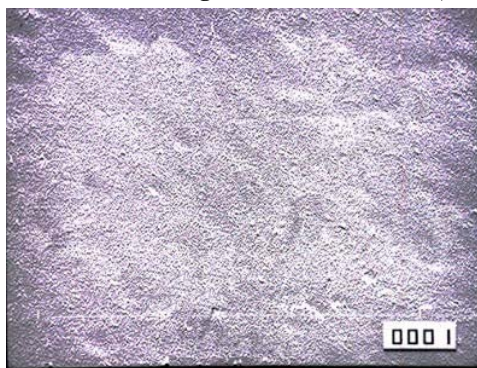
Morfologija dobijenih površina snimana je skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) tip JEOL T20, a površinska hrapavost uzoraka uređajem TR 200.

REZULTATI I DISKUSIJA

Na slikama 1 i 2 prikazane su SEM fotografije mehanički i elektrohemijski glačanih uzoraka čelika, a odgovarajuće zavisnosti refleksije svetlosti sa mehanički odnosno mehanički pa elektrohemij-skim glačanih površina u funkciji talasne dužine u vidljivoj oblasti (390 - 780 nm) na slikama 3 i 4.

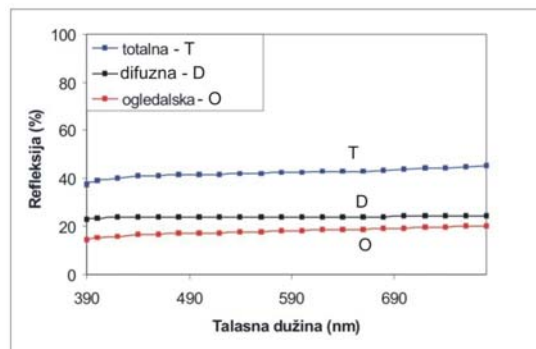


Slika 1 - Mehanički glačan uzorak čelika (x350)

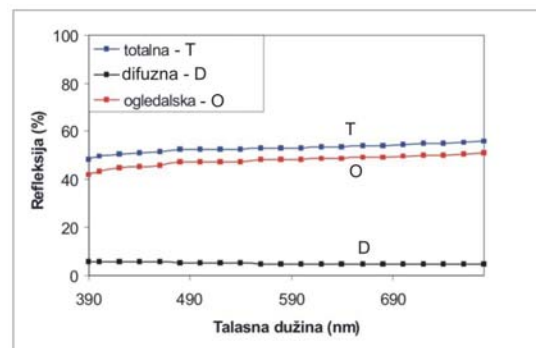


Slika 2 - Elektrohemijski glačan uzorak čelika(x350)

Uočljivo je da je ogledalska refleksija u drugom slučaju veća za 27 - 30 %. Za samo mehanički glačan uzorak čelika (slika 3) ogledalska refleksija ima vrednost 15% i pokazuje minimalni porast sa porastom talasne dužine, nalazi se ispod difuzne komponente refleksivnosti za ukupnu refleksivnost od cca 40%.



Slika 3 - Krive zavisnosti refleksije svetlosti od talasne dužine za mehanički uglačan uzorak čelika



Slika 4 - Krive zavisnosti refleksije svetlosti od talasne dužine za elektrohemijski uglačan uzorak čelika. Vreme glačanja 7 min

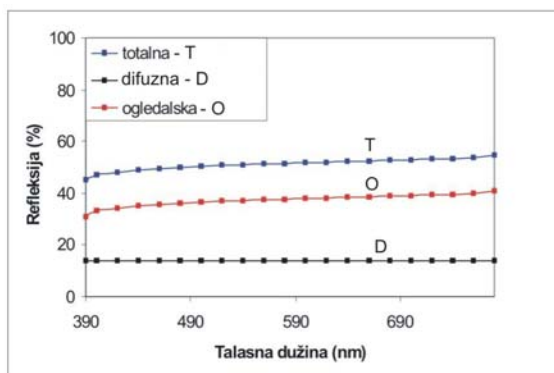
Za optimalno vreme elektrohemijskog glačanja u trajanju od 7 minuta (slika 4), difuzna komponenta ukupne refleksivnosti opada na vrednost od 5% bez tendencije porasta u ispitivanom talasnom području. S druge strane, ogledalska refleksija, kao mera sjaja površine, raste do iznad 40% i ima tendenciju blagog porasta u ispitivanom talasnom području, za ukupnu refleksivnost od cca 50%.

Na slikama 5a i 5b prikazane su krive zavisnosti refleksije svetlosti od talasne dužine za elektrohemijski glačane uzorke čelika u istom elektrolitu, pri istim uslovima, ali za različita vremena glačanja, 2 minuta (slika 5a) i 5 minuta (slika 5b).

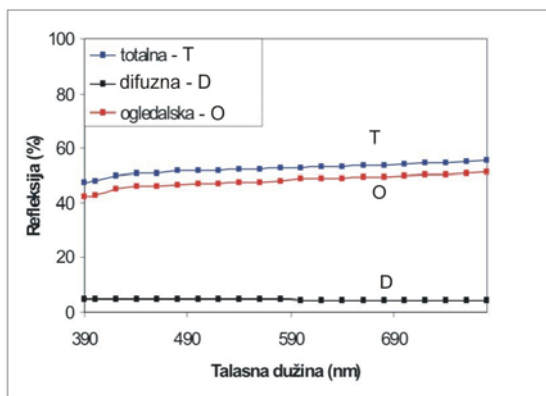
Sa slika 5a i 5b uočljivo je da je ogledalska refleksija svetla za 10% veća kod elektrohemijskog glačanja u trajanju od 5 minuta (slika 5b) u odnosu na trajanje od 2 minuta (slika 5a) za iste vrednosti ukupne refleksije. Difuzna komponenta refleksije iznosi 15% za vreme glačanja od 2 min, dok ista ima vrednost 5% za vreme glačanja u trajanju od 5 minuta.

Na slikama 6 i 7 prikazane su SEM fotografije mehaničke i elektrohemijski glačanih uzoraka

bakra, a odgovarajuće krive zavisnosti refleksije svetlosti od talasne dužine u vidljivoj oblasti (390 - 780 nm) na slikama 8 i 9.



a)



b)

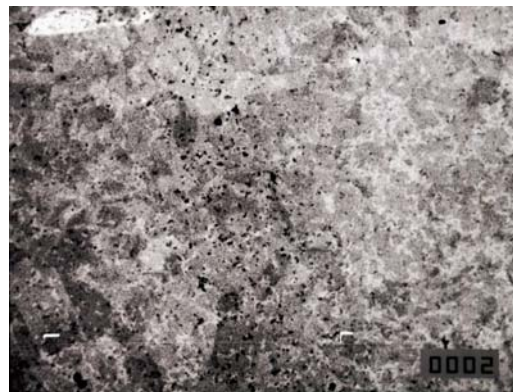
Slika 5 - Krive zavisnosti refleksije svetla od talasne dužine za elektrohemijski uglučane uzorke čelika. Vreme glačanja: a) 2 min i b) 5 min



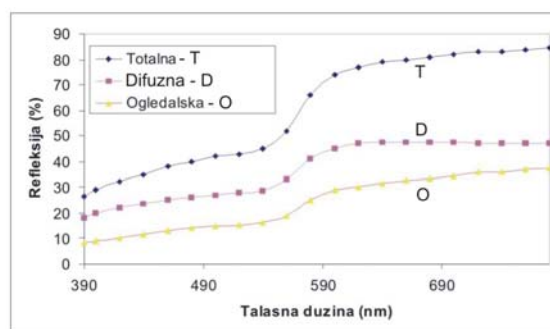
Slika 6 - SEM fotografija mehanički glačanog uzorka Cu. X750

Prateći promenu odnosa ogledalske, ukupne i difuzne refleksije, sa slika 8 i 9 zapaža se da je došlo do značajnog povećanja sjaja površine bakra glačane elektrohemijским putem u odnosu na

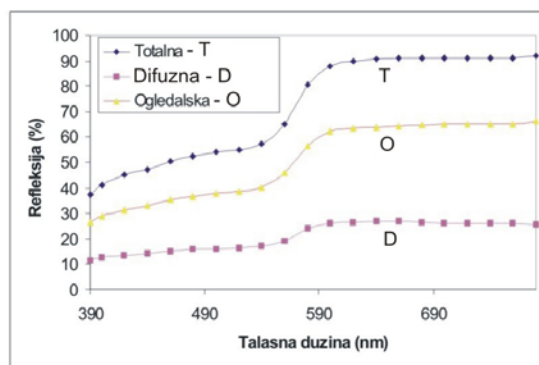
polaznu površinu. To povećanje iznosi 20 - 25 %. Potvrđen je nagli skok ogledalske refleksije pri talasnim dužinama iznad 590 nm, kako za mehanički tako i za elektrohemijski glačan uzorak bakra.



Slika 7 - SEM fotografija elektrohemijski glačanog uzorka Cu. X750



Slika 8 - Krive zavisnosti refleksije svetla od talasne dužine za mehanički uglučan uzorak Cu



Slika 9 - Krive zavisnosti refleksije svetla od talasne dužine za elektrohemijski uglučan uzorak Cu. Vreme glačanja 3 min

U tabeli 1 prikazani su rezultati hrapavosti površine za sve ispitivane uzorke čelika i bakra dobijene pre i posle elektrohemijского glačanja.

Tabela 1 - Hrapavost površine ispitivanih uzoraka čelika i bakra, Ra (μm)

ČELIK						BAKAR	
Početna hrapavost	Nakon 2 min el.hem.gl.	Početna hrapavost	Nakon 5 min el.hem.gl.	Početna hrapavost	Nakon 7 min el.hem.gl.	Mehanički glačan Cu	Nakon 3 min el.hem.gl.
0,442	0,278	0,214	0,121	0,170	0,090	0,123	0,147
0,767	0,469	0,140	0,114	0,286	0,169	0,211	0,127
0,411	0,421	0,248	0,336	0,242	0,141	0,266	0,177
0,498	0,381	0,327	0,317	0,177	0,225	0,146	0,128
0,514	0,446	0,350	0,167	0,233	0,119	0,338	0,124
Ra=0,526	Ra=0,399	Ra=0,255	Ra=0,211	Ra=0,221	Ra=0,148	Ra=0,216	Ra=0,140

ZAKLJUČAK

Na osnovu merenja ogledalske refleksije mehanički i mehanički pa elektrohemijski glačanih površina uzoraka, može da se zaključiti da dolazi do znatnog povećanja sjaja metalnih površina glačanih elektrohemijским postupkom. Ovo povećanje je naročito izraženo kod bakra kod koga je ukupna refleksija dovedena blizu maksimuma sa elektrohemijским glačanjem.

Prateći promenu odnosa ogledalske, ukupne i difuzne refleksije potvrđeno je da je došlo do značajnog povećanja sjaja površine glačane elektrohemijским postupkom u odnosu na polaznu površinu, kako za uzorke čelika tako i za uzorke bakra.

Povećanje sjaja elektrohemijским glačane površine u odnosu na polaznu površinu za uzorke čelika uz optimalno vreme glačanja od 7 minuta kreće se 27-30%, dok kod elektrohemijского glačanja uzorka bakra to povećanje sjaja iznosi 20-25%. Ogledalska refleksija kod glačane površine bakra pri talasnoj dužini svetlosti iznad 590 nm ima nagli skok i poprima konstantnu vrednost.

Rezultati izmerene hrapavosti površine ukazuju na značajno smanjenje površinske grubosti elektrohemijским glačanih uzoraka čelika i bakra. Najmanja hrapavost površine zabilježena je kod uzorka čelika nakon 7 minuta elektrohemijского glačanja, $Ra_{sr} = 0,148 \mu\text{m}$, dok ista kod elektrohemijского glačanja bakra u trajanju od 3 minuta iznosi $Ra_{sr} = 0,140 \mu\text{m}$.

ZAHVALNICA

Grupa autora se zahvaljuje Ministarstvu za nauku RS za pomoć pri finansiranju ovog istraživanja (projekat br. 142032).

LITERATURA

- [1] G. S. Bales, A. Zangwill, *Phys. Rev. Lett.*, **63**(1989)692.
- [2] J. C. Charmet, S. Roux, E. Guyon, eds (1990); *Disorder and Fracture NATO ASI Series B235*, (Plenum, New York).
- [3] I. C. Oppeheim, D.J. Trevor, C.E.D. Chidsey, P. L. Trevor, K. Sieradzki, *Science*, **254** (1991) 687.
- [4] D.P. Barkey, R.H. Muller, C.W. Tobias, *J. Electrochem.Soc.*, **136** (1989)2199.
- [5] A. Pocheau, *Europhys.Lett.*, **20** (1992)401.
- [6] K. I. Popov, M.G. Pavlović, Z. Rakočević, D. M. Škorić, *J.Serb.Chem.Soc.*, **60** (1995)873.
- [7] Z. Rakočević, D.M. Škorić, K.I. Popov, M.G. Pavlović, *XV Simpozijum o koroziji i zaštiti materijala*, SITZAMS, Beograd, 1995, str.103.
- [8] P. Meakin, *Phys. Report*, **4&5** (1993)189.
- [9] B. B. Mandelbrot, *Physica Scripta*, **32** (1985) 257.
- [10] N. D. Nikolić, K.I. Popov, Z. Rakočević, D.R. Đurović, M.G. Pavlović, M. Stojanović, *J.Serb.Chem.Soc.*, **65**(2000)819.
- [11] N. D. Nikolić, K.I. Popov, Z. Rakočević, M.G. Pavlović, M. Stojanović, *Zaštita materijala*, **41** (2000)3,27.
- [12] M. G. Pavlović, V. Radmilović, A. Dekanski, E. R. Stojilković, K. I. Popov, *Zaštita materijala*, **34** (1993)3-4,7.
- [13] V. Kohlschuter, *Trans.Electrochem.Soc.*, **45** (1924)229.
- [14] E. Liebreich, *Trans. Farady Soc.*, **31** (1935) 1188.
- [15] W. Blum, A.O. Beckman, W. R. Meyer, *Trans. Electrochem. Soc.*, **30** (1941)249.

- [16] R. Weil, R.A. Paquin, *J.Electrochem.Soc.*, **107** (1960)87.
- [17] A.R. Despić, K.I. Popov, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 7, Plenum Press, N. York (1972).
- [18] S. Đorđević, M. Maksimović, M.G. Pavlović, K.I. Popov, *Galvanotehnika*, Tehnička knjiga, Beograd, (urednici: M. Maksimović, D. Mrđević), (1998), str. 1-529.
- [19] B. Arsenović, M. Tomić, Lj. Pavlović, M. Stojanović, B. Milošević, M. Pavlović, *XX Simpozijum o koroziji i zaštiti materijala*, Izd. Crnogorsko društvo za zaštitu materijala, Podgorica, 2006, str.95.
- [20] Yu. Matulis, *Blestyashchie Elektrlicheskie Pokrytiya*, Izd. „Mintis“, Vilnius (1969).

SUMMARY

THE EFFECT OF METAL SURFACE CONDITION ON BRIGHTNESS AND STRUCTURE OF METAL COATINGS. PART I: SURFACE REFLECTION OF THE LIGHT

Mirror brightness of metal surfaces can be associated with the high degree of mirror reflection which approaches very nearly the ideal reflectance of the same metal. The samples of steel and copper are processed by electrochemical polisher in corresponding electrolytes for electrochemical polishing. On previously mechanically, and further electrochemically polished samples, surface roughness and surface reflection were measured. The effect of decreasing surface roughness of electrochemically polished samples was shown, compared to only mechanical polished samples. Following the changes in the relation of the mirror, the total and the diffuse reflection, it is confirmed that it came to significant increase of brightness of the surface polished by electrochemical method, compared to initial surface, both for steel samples and for copper samples.

Key words: *electrochemical deposition of coatings, structure, surface reflection of the light, bright of metal coatings, roughness*