

MILORAD V. TOMIĆ¹, LJUBICA J. PAVLOVIĆ²,
MIOMIR G. PAVLOVIĆ¹

Originalni naučni rad
UDC:669.718.1.387=861

Neposredno elektrohemijsko taloženje prevlaka bakra na aluminijumu

Taloženje prevlaka bakra na aluminijumu i njegovim legurama vršeno je neposredno elektrohemijskim putem iz rastvora: CuSO_4 (55g/dm^3) + $\text{CH}_2\text{NH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$ (100g/dm^3) + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (30g/dm^3) + $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (75g/dm^3) + Na_2CO_3 (3g/dm^3), temperatura sobna, gustina struje $j = 0.3\text{ A/dm}^2$, $\text{pH} = 10.3$. Prevlake bakra dobijene iz ovog elektrolita, uz kvalitetnu hemijsku pripremu površine, imaju dobru adheziju. Uklanjanje oksidne opne sa površine aluminijuma vršeno je hemijskim putem u rastvorima 1-4. Takođe je ispitivan i uticaj gustine struje i vremena taloženja na strukturu prevlaka bakra. Morfologija i strukturne karakteristike prevlaka bakra na aluminijumu ispitivane su skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM).

Ključne reči: elektrohemijsko taloženje metala, prevlake bakra na aluminijumu, mikrostruktura, skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

UVOD

Dosadašnja istraživanja su pokazala da je brzina korozije aluminijuma u rastvorima sa pH vrednostima od 4 do 8 vrlo mala (nekoliko $\mu\text{A/cm}^2$). Do znatnog povećanja brzine korozije dolazi pomeranjem pH vrednosti rastvora u kiselu i alkalnu oblast, pri čemu je u alkalnim rastvorima to povećanje veće. U isto vreme je i stabilnost oksidnih filmova u alkalnim rastvorima manja u odnosu na kisele rastvore [1, 2]. Takođe je dobro poznato da brzina korozije aluminijuma nije samo funkcija pH vrednosti rastvora, već mnogo zavisi od specifičnog delovanja prisutnih jona u rastvoru, strukture i sastava (primesa) aluminijuma, tehničke obrade, predtretmana, temperature, prisustva kiseonika itd. Da bi se oblast postojanosti aluminijuma proširila na celu oblast pH vrednosti neophodno je poboljšati njegove osobine, a jedna od mogućnosti da se to uradi je putem njegove površinske zaštite drugim metalima koji su postojani u datim uslovima. Površinska zaštita aluminijuma je otežana zbog stalno prisutne pasivne oksidne opne na njegovoj površini, koju je neophodno efikasno ukloniti a zatim aktivirati površinu aluminijuma, da bi se metalne prevlake mogle uspešno taložiti.

U principu, moguće je razlikovati sledeće postupke nanošenja metalnih prevlaka na aluminijum i njegove legure i to [3]:

- imerzionim taloženjem odnosno spontanom nanošenjem metalne prevlake na elektro-negativniji metal (Al), iz kupatila koje sadrži jone metala prevlake (cementacija),
- elektrohemijskim taloženjem na hemijski ili anodni oksidni sloj i
- direktnim (neposrednim) elektrohemijskim taloženjem prevlake metala.

Imajući u vidu iznešene činjenice potrebno je, ili upotrebiti elektrolite specifičnog sastava, ili pripremiti površinu aluminijuma i omogućiti rad sa uobičajenim elektrolitima uz specifične dodatke. Danas se imerzionim taloženjem upotrebljavaju dva postupka za pripremu površine aluminijuma i njegovih legura: a) cinkatni postupak i b) alstan postupak. Po prvom postupku kada se prethodno pripremljena površina aluminijuma dovede u dodir sa alkalnim rastvorom cinkata, dolazi do cementacije cinka po površini aluminijuma. Nastali sloj cinka sprečava stvaranje oksidnog filma po površini aluminijuma, a ujedno služi kao dobra podloga za taloženje bakra ili nikla, na koji se posle mogu nanositi sve poznate metalne prevlake. Po alstan postupku, umesto cinka cementacijom se na površini aluminijuma taloži kalaj, na koji se potom nanosi prevlaka od bronze.

Adresa autora: ¹Tehnološki fakultet Zvornik, Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Republika Srpska, ²IHTM – Centar za elektrohemiju, Univerzitet u Beogradu, Njegoševa 12, Beograd

Međutim, ovi postupci se sastoje iz niza zasebnih faza koje zahtevaju ne malo vreme i uz to su veoma komplikovane. S druge strane, nije moguće naći jedan postupak koji bi bio podjednako pogodan za sve legure aluminijuma, koje se međusobno mogu razlikovati po svom sastavu (u pogledu fazne strukture) i po elektrohemijским osobinama.

Cilj ovog rada je da se, koristeći dosadašnja iskustva iz ove oblasti, kroz eksperimentalni rad da doprinos u iznalaženju nekih od elektrolita i optimalnih uslova za neposredno elektrohemijско taloženje metalnih prevlaka na površinu aluminijuma, koje bi poslužile kao osnova za taloženje drugih metalnih prevlaka.

EKSPERIMENTALNI DEO

Za hemijsku pripremu uzoraka aluminijuma i efikasno uklanjanje pasivne oksidne opne sa njegove površine korišćeni su rastvori (1-4) kao u radu [4].

Pored ovih rastvora korišćeni su sledeći elektroliti za neposredno elektrohemijско taloženje prevlaka bakra na aluminijumu i njegovim legurama:

6. Elektroliti za neposredno elektrohemijско taloženje prevlaka bakra

Elektrolit I [5]

$CuSO_4$ (55 g/dm³) + $CH_2NH_2-CH_2OH$ (100 g/dm³) + $(NH_4)_2SO_4$ (30 g/dm³) + $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (75 g/dm³) + Na_2CO_3 (3 g/dm³); temperatura sobna; $j=0.3$ A/dm²; $pH=10.3$

Elektrolit II [6]

$CuCN$ (40 g/dm³) + $NaCN$ (50 g/dm³) + slobodni CN (4 g/dm³) + Na_2CO_3 (30 g/dm³) + $KNaC_4H_4O_6$ (60 g/dm³); $pH=10.2-10.5$; $t=30-35^{\circ}C$; uzorak stavljati pod strujom, $j=2$ A/dm² za prvih 60s, posle 60s $j=1$ A/dm² i $\tau=10$ min.

Elektrolit III [6]

$Cu(CH_3COO)_2$ (20 g/dm³) + KCN (20 g/dm³) + Na_2CO_3 (20 g/dm³); $j=0.5$ A/dm²; $\tau=3-5$ min, uzorak stavljati pod strujom.

Prevlake bakra na aluminijumu taložene su galvanostatski. Morfologija i struktura prevlaka bakra ispitivana je skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM), tip JOEL T20.

REZULTATI I DISKUSIJA

Na hemijski pripremljenu površinu aluminijuma u rastvorima (1-4), taložene su prevlake bakra iz elektrolita 6(I), 6(II) i 6(III). Od ispitivanih elektrolita samo je bilo moguće iz elektrolita 6(I) dobiti prevlaku bakra sa dobrom adhezijom. Zbog toga su u daljem radu taložene samo prevlake bakra iz ovog elektrolita i podvrgnute daljim ispitivanjima.

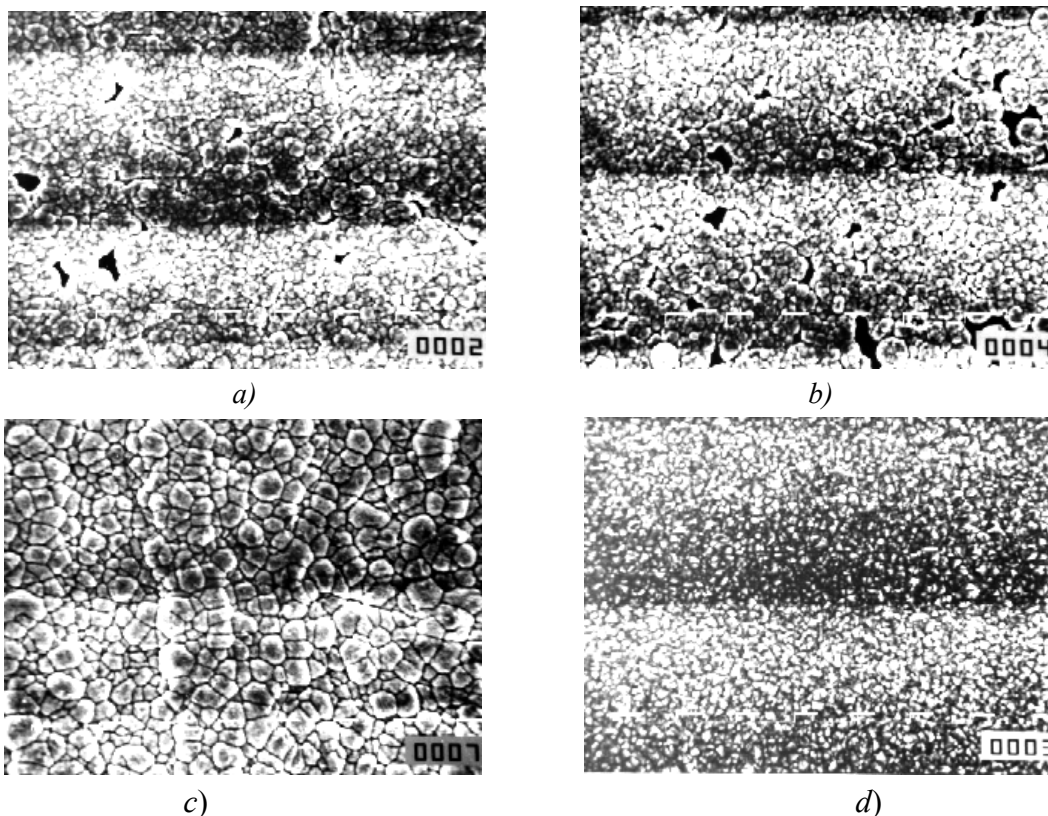
Prevlake su nanošene uz promenu jednog od parametara procesa : vremena taloženja (od 5 do 60 min), gustine struje (od 0.3 – 1 A/dm²).

Uticaj gustine struje na strukturu prevlaka bakra

Prevlake bakra iz elektrolita 6(I) nanošene su 30 minuta, pri $pH=10.3$ uz promenu gustine struje od 0.3 do 1 A/dm². Pri gustini struje od 1 A/dm² dobija se loša adhezija prevlaka bakra na aluminijumu te su ovi uzorci isključeni iz daljih analiza. Na slici 1 (a - d), prikazane su SEM mikrofotografije površine prevlaka bakra taloženih $\tau = 30$ min, pri gustinama struje truje: a) $j=0.3$ A/dm²; b) $j=0.4$ A/dm²; c) $j=0.6$ A/dm²; d) $j=0.8$ A/dm². Sve slike su rađene pri uvećanju od 1500 puta.

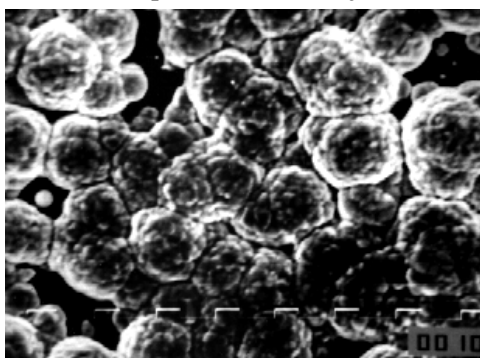
Pri gustini struje $j=0.3$ A/dm² prevlaka je porozna, pokrivenost osnovnog metala nije potpuna (slika 1a). Na slici 1b, pokrivenost osnovnog metala je za nijansu bolja, ali je i dalje vidljiva poroznost prevlaka po granici zrna jer nije došlo do srastanja zrna kristala. Pri gustini struje $j=0.6$ A/dm² (slika 1c), pokrivenost osnovnog metala je potpuna, prevlaka je homogene strukture i sitnozrnasta, dok pri gustini struje $j=0.8$ A/dm² (slika 1d) prevlaka je krupnozrnasta i porozna, ali je pokrivenost osnovnog metala potpuna.

Može se zaključiti da je optimalna gustina struje $j=0.6$ A/dm², pri neposrednom elektrohemijском taloženju bakra iz elektrolita 6(I), (slika 1c). Pri datim uslovima dobija se homogena i sitnozrna prevlaka bakra koja veoma dobro srasta sa površinom aluminijuma (veoma dobra adhezija). Takođe se može konstatovati veoma dobra adhezija i pri gustinama struje od 0.3 A/dm²; 0.4 A/dm² i 0.8 A/dm².



Slika 1 - SEM mikrofotografije površine prevlaka bakra taloženih na aluminijumu pri $\tau = 30 \text{ min}$, i gustinama struje: a) $j=0.3 \text{ A/dm}^2$; b) $j=0.4 \text{ A/dm}^2$; c) $j=0.6 \text{ A/dm}^2$; d) $j=0.8 \text{ A/dm}^2$; Uvećanje 1500 puta

Na slici 2, prikazana je mikrofotografija površine prevlake bakra taložene 40 min, pri gustini struje $j=0.6 \text{ A/dm}^2$, na hemijski pripremljenu i anodno obrađenu površinu aluminijuma.



Slika 2. SEM mikrofotografija površine prevlake bakra istaložena na hemijski pripremljenu i anodno obrađenu površinu aluminijuma; ($\tau = 40 \text{ min}$, $j=0.6 \text{ A/dm}^2$). Uvećanje 1500 puta

Sa slike 2 uočljiva je slaba pokrivenost osnovnog metala i narastanje prevlake preko više zasebnih centara kristalizacije između kojih ostaju pore.

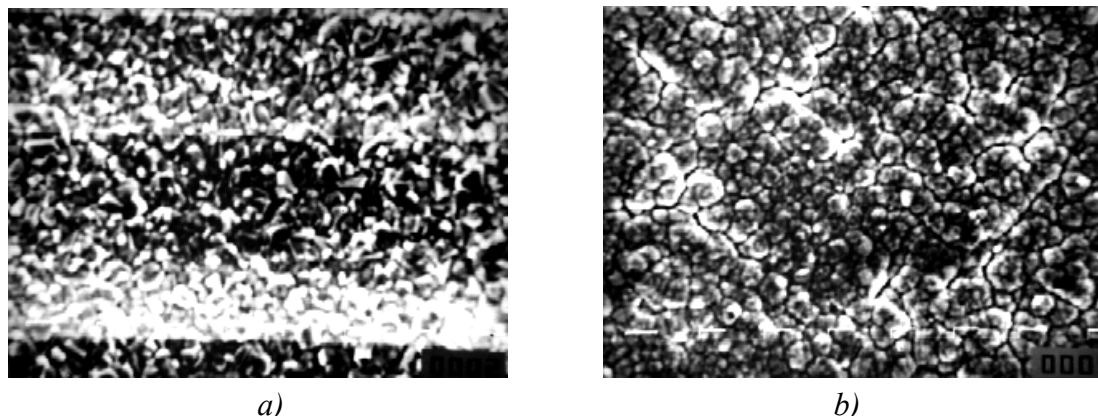
Poređenjem slike 2 sa slikom 1 (a–d) može se videti negativan efekat anodne obrade na strukturu prevlake bakra.

Uticaj vremena taloženja na strukturu prevlaka bakra

Ispitivan je uticaj vremena taloženja ($\tau = 20, 30$ i 40 min) prevlaka bakra na aluminijumu iz elektrolita 6(I) pri gustini struje $j=0.6 \text{ A/dm}^2$ i $\text{pH} = 10.3$.

Urađene su SEM mikrofotografije površine prevlaka bakra za navedena vremena, $\tau = 30 \text{ min}$ (slika 1c) i za $\tau = 20$ i 40 min (slika 3a i b). Slike su rađene pri uvećanju od 1.500 puta.

Uočljivo je sa slike 3a, da je pokrivenost osnovnog metala potpuna, ali i da je prevlaka porozna po granici zrna, jer nije došlo do srastanja kristala. Sa slika 1c i 3b, vidi se potpuna pokrivenost osnovnog metala kao i homogenost prevlaka. Razumno je što su kristalna zrna veća za prevlake taložene duži vremenski period (40 minuta, slika 3b).



Slika 3 - SEM mikrofotografije površine prevlaka bakra taloženih pri gustinama struje $j=0.6 \text{ A/dm}^2$ i $\text{pH}=10.3$ za različita vremena taloženja; a) $\tau=20 \text{ min}$ b) $\tau=40 \text{ min}$. (Uvećanje 1.500 puta)

Poređenjem slika 1 (a-d) i slika 3 a i b, može se zaključiti da se dobija najkvalitetnija prevlaka bakra iz elektrolita 6(I), pri gustini struje $j=0.6 \text{ A/dm}^2$ i vremenu taloženja $\tau=30 \text{ min}$.

ZAKLJUČAK

Pokazano je da se metalne prevlake bakra mogu taložiti neposredno elektrohemijom putem na aluminijum iz elektrolita: CuSO_4 (55 g/dm^3) + $\text{CH}_2\text{NH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$ (100 g/dm^3) + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (30 g/dm^3) + $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (75 g/dm^3) + Na_2CO_3 (3 g/dm^3), temperatura sobna, $j=0.3 - 0.8 \text{ A/dm}^2$, $\text{pH}=10.3$. Dobija se veoma dobro srastanje prevlake bakra, uz prethodnu hemijsku pripremu u rastvorima (1-4). Anodna obrada aluminijuma, kao međufaza između hemijske pripreme i elektrohemijskog nanošenja bakarne prevlake, ima negativan uticaj na kvalitet istaložene prevlake bakra. Optimalno vre-

me taloženja prevlake bakra iz elektrolita 6(I) je $\tau=30 \text{ min}$, pri gustini struje $j=0.6 \text{ A/dm}^2$.

LITERATURA

- [1] M. Pourbax, **Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions**, Pergamon, London 1966, str. 168 – 176.
- [2] M.J. Pryor, D.S. Keir, *J. Electrochem. Soc.*, **102** (1955) 605.
- [3] S. Đorđević, M. Maksimović, M.G. Pavlović, K.I. Popov, **Galvanotehnika**, Tehnička knjiga, Beograd, 1998, str. 1 – 529.
- [4] M.V. Tomić, M.G. Pavlović, Lj.J. Pavlović, Z. Rakočević, *Zaštita materijala*, **44** (2003) 107.
- [5] A.P. Tomilov, **Prikladnaya elektrokhemija**, Moskva, Izd. Khimiya, 1984, str. 298.
- [6] H.W. Deffner, J. Elze, **Handbuck der galvanotechnik band III**, C. Hanser Verlag, Munchen, 1969.

SUMMARY

DIRECT ELECTROPLATING OF COPPER COATINGS ONTO ALUMINUM

The deposition of copper coatings has been done by direct electrochemical deposition from the solution: CuSO_4 (55 g/dm^3) + $\text{CH}_2\text{NH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$ (100 g/dm^3) + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (30 g/dm^3) + $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (75 g/dm^3) + Na_2CO_3 (3 g/dm^3), room temperature, $j=0.3 - 0.8 \text{ A/dm}^2$, $\text{pH}=10.3$. The coatings obtained from this electrolyte have very good adhesion if they are followed by quality chemical preparation of the surface. The removal of the oxide film from the aluminum surface has been chemically done in solutions 1 – 4. The influence of current density and deposition time on the structure of copper coatings has been also examined. The morphology and the structural characteristics of copper coatings on aluminum were examined by scanning electron microscopy (SEM).

Key words: electrochemical deposition of metals, copper coatings on aluminum, microstructure, scanning electron microscopy (SEM)