

MILORAD V. TOMIĆ<sup>1</sup>  
 LJUBICA J. PAVLOVIĆ<sup>2</sup>,  
 MIOMIR G. PAVLOVIĆ<sup>1</sup>

Originalni naučni rad  
 UDC:620.192.42-936.43/46:669.387=861

## Uticaj fluorida i pH vrednosti elektrolita na strukturu prevlaka bakra istaloženih na aluminijumu

*Prevlake bakra taložene su elektrohemijiskim putem neposredno na aluminijum iz elektrolita sastava:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $55\text{g/dm}^3$ ) +  $\text{CH}_2\text{NH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$  ( $100\text{g/dm}^3$ ) +  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ( $30\text{g/dm}^3$ ) +  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  ( $75\text{g/dm}^3$ ) +  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $3\text{g/dm}^3$ ), temperatura sobna, gustina struje  $j = 0,6\text{ A/dm}^2$  i pri pH vrednosti 10.3 - 8.5. U radu je pokazano da sa smanjenjem pH vrednosti ispod 10.3 opada i pokrivenost osnovnog metala i da prevlaka nastavlja rast na već stvorenim centrima kristalizacije. U elektrolit za taloženje prevlaka bakra dodavani su fluoridi u obliku NaF u koncentraciji od 0.5 do 3  $\text{g/dm}^3$ . Sa povećanjem koncentracije fluorida menja se struktura prevlake bakra; kristalna zrna su krupnija, prevlaka postaje poroznija, pokrivenost osnovnog metala je sve manja, ali je intezivnije narastanje novih slojeva prevlake na već stvorenim centrima kristalizacije.*

**Ključne reči:** elektrohemijisko taloženje metala, uticaj pH vrednosti, mikrostruktura, skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

### UVOD

Ponašanje aluminijuma u rastvorima koji imaju svojstva elektrolita, vrlo je kompleksno. Stablnost i koroziju aluminijuma neposredno određuju svojstva oksidnih filmova na njegovoj površini. U neutralnim rastvorima aluminijum je praktično neaktivan i koroziono stabilan, izuzev u rastvorima koji sadrže hloride koji često produkuju pojavu pitinga. U alkalnim i kiselim rastvorima dolazi do rastvaranja oksidnih filmova i aktivnog rastvaranja aluminijuma. Dakle, aluminijum je postojan u veoma uskom području pH vrednosti [1]. Da bi se oblast primene aluminijuma i njegovih legura proširila neophodno je poboljšati njegove mehaničke, fizičke, hemijske i tehnološke osobine. Jedan od načina da se te osobine poboljšaju je putem površinske zaštite metalnim prevlakama [2]. Zbog složenosti do sada razrađenih postupaka za zaštitu površine aluminijuma, nakon uklanjanja pasivne oksidne opne i stvaranja osnove za taloženje drugih metalnih prevlaka (cinkatni i stanatni postupak) [3], i složenosti automatizacije procesa, usled velikog broja faza u kratkom vremenskom periodu, neophodno je pronaći jednostavniji postupak koji uklanja sve navedene nedostatke.

Adresa autora: <sup>1</sup>Tehnološki fakultet Zvornik, Univerzitet u istočnom Sarajevu, Republika Srpska, <sup>2</sup>IHTM - Centar za elektrohemiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd, Njegoševa 12

Danas se u svetu ulažu značajni naponi i sredstva da se tehnologija zaštite aluminijuma metalnim prevlakama uprosti i pojeftini. Jedan od načina da se dođe do tog cilja jeste iznalaženje elektrolita i optimalnih uslova za neposredno elektrohemijisko taloženje metalnih prevlaka na aluminijum.

Ključ uspešnog taloženja metalnih prevlaka na aluminijumu i njegovim legurama leži u:

- efikasnom uklanjanju pasivne oksidne opne sa njegove površine [3] i
- razaranju tankog oksidnog filma opne koji nastaje posle hemijske pripreme, a u samom procesu taloženja metalne prevlake (bakra) na aluminijum, dodatkom male količine aktivatora korozije aluminijuma (natrijum-fluorid) [4] u elektrolit.

Cilj ovog rada je bio da se, kroz eksperimentalni rad, da doprinos u iznalaženju elektrolita i optimalnih uslova sa što boljom aktivacijom površine aluminijuma, pri procesu neposrednog elektrohemijiskog taloženja prevlaka bakra na aluminijum.

### EKSPERIMENTALNI DEO

U eksperimentalnom radu korišćeni su rastvori i radni uslovi identični kao u ranijim istraživanjima [2,5,6], uz promenu pH vrednosti elektrolita 6(I) i dodatak fluorida u ovaj elektrolit.

Promena pH vrednosti elektrolita 6(I) od 10.3 do 8.5 vršena je dodatkom sumporne kiseline. Pre-

vlake bakra su taložene neposredno elektrohemijским putem na aluminijum, pri različitim pH vrednostima, a njihova morfologija je snimana putem elektronske mikroskopije.

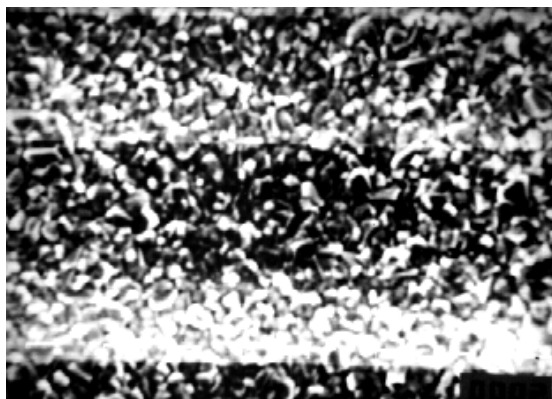
Fluoridi su dodavani u elektrolit 6(I) u obliku NaF u koncentraciji od 0.5 do 3 g/dm<sup>3</sup>, a zatim je vršeno neposredno elektrohemijско taloženje prevlaka bakra i snimanje njihovih strukturnih karakteristika.

Mikrostruktura prevlaka bakra ispitivana je skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM), tip JOEL T20.

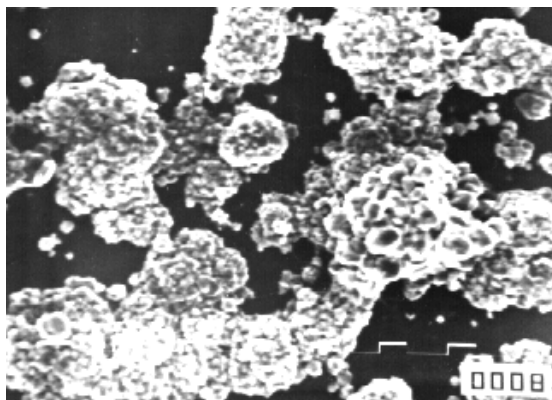
## REZULTATI I DISKUSIJA

Uticaj pH vrednosti elektrolita na taloženje prevlaka bakra

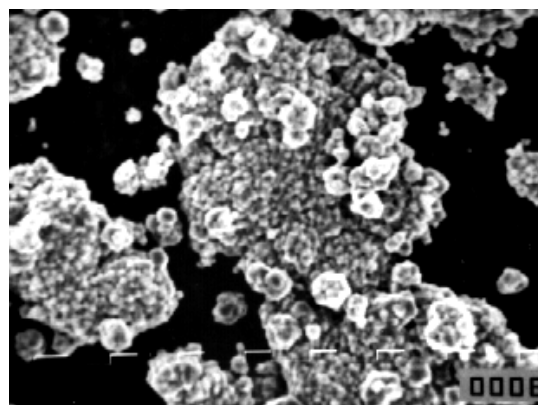
SEM mikrofotografije površine prevlaka bakra istaloženih elektrohemijским putem pri  $j = 0,6$  A/dm<sup>2</sup> i vremenu taloženja  $\tau = 40$  min iz rastvora 6(I), pri različitim pH vrednostima elektrolita, prikazane su na slikama 1 i 2.



Slika 1 - SEM mikrofotografija površine prevlaka bakra na aluminijumu istaložene pri gustini struje  $j = 0,6$  A/dm<sup>2</sup> i  $pH=10.3$  za vreme taloženja  $\tau = 40$  min. Uvećanje  $\times 1500$

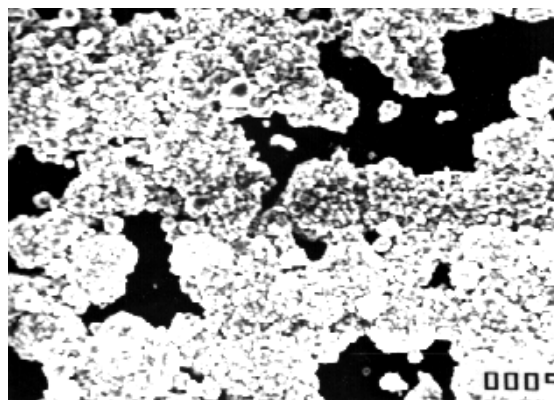


Slika 2a)



Slika 2b)

Slika 2 - SEM mikrofotografije površine prevlaka bakra na aluminijumu taloženih  $\tau = 40$  min, pri gustini struje  $j=0,6$  A/dm<sup>2</sup> i pri pH vrednostima: a) 9.3 i b) 8.7. Uvećanje  $\times 1500$ .

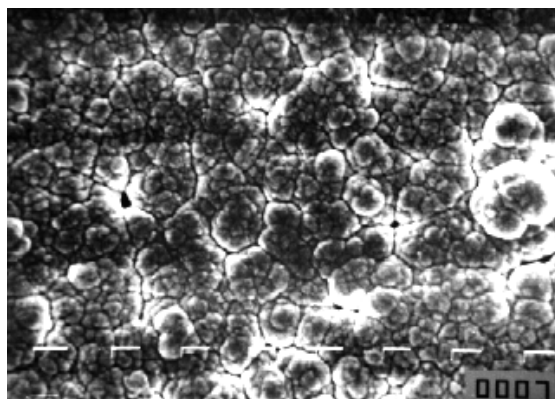


Slika 2c - SEM mikrofotografija površine prevlaka bakra na aluminijumu istaložene pri gustini struje  $j = 0,6$  A/dm<sup>2</sup> i  $pH=8.5$  za vreme taloženja  $\tau = 40$  min. Uvećanje  $\times 1500$ .

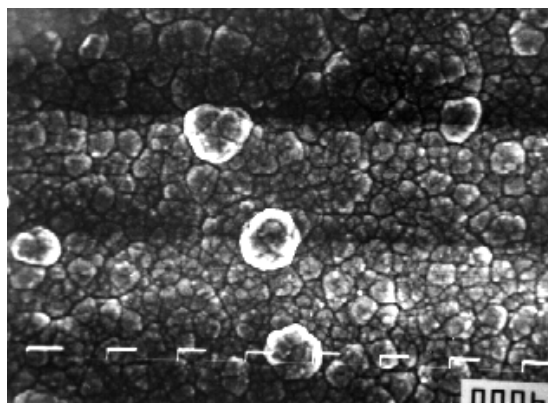
Sa slika 1 i 2 je uočljivo da opadanjem pH vrednosti ispod 10.3 opada i pokrivenost osnovnog metala i da kristali metalne prevlaka bakra ne prekrivaju površinu metala, već nastavljaju rast na već formiranim kristalnim centrima.

### Uticaj fluorida na taloženje prevlaka bakra

Na hemijski pripremljen uzorak aluminijuma naneta je prevlaka bakra iz elektrolita 6(I) u vremenu  $\tau = 40$  min, pri  $j=0,6$  A/dm<sup>2</sup> (slika 1), a zatim je taložena prevlaka bakra, pri istim uslovima, uz dodatak fluorida u obliku NaF, pri koncentraciji od 0.5 g/dm<sup>3</sup>, 1 g/dm<sup>3</sup>, 1.5 g/dm<sup>3</sup>; 2 g/dm<sup>3</sup>, 2.5 g/dm<sup>3</sup> i 3 g/dm<sup>3</sup> (slika 3 a - f).

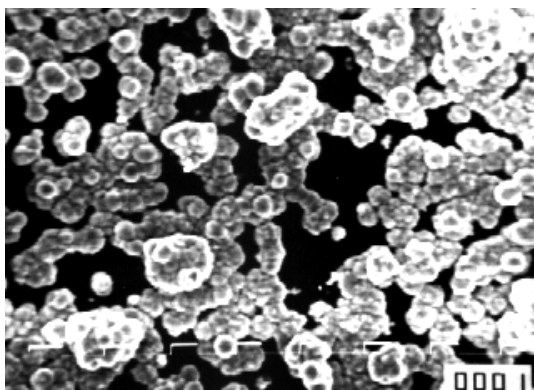


a)

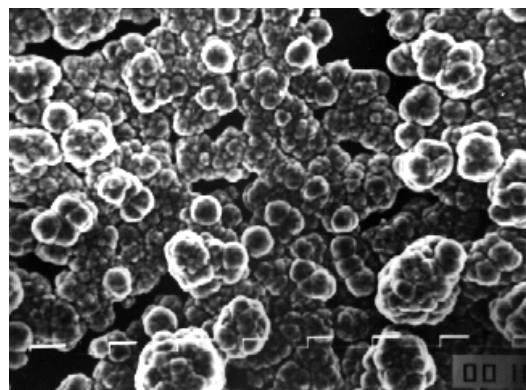


b)

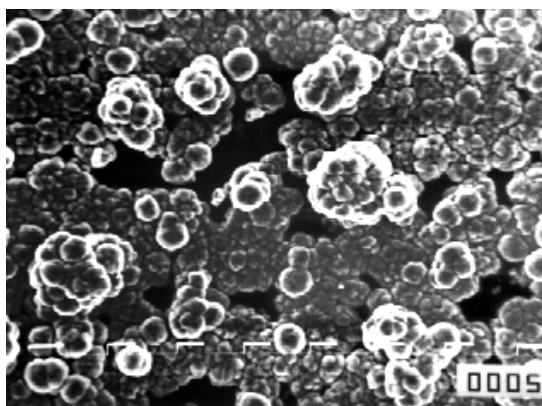
Slika 3 - SEM mikrofotografije površine prevlaka bakra na aluminijumu istaloženih iz elektrolita 6(I) pri gustini struje  $j=0.6 \text{ A/dm}^2$  i vremenu taloženja  $\tau = 40 \text{ min}$ , uz dodatak NaF: a)  $0.5 \text{ g/dm}^3$ ; b)  $1 \text{ g/dm}^3$ . Uvećanje  $\times 1500$



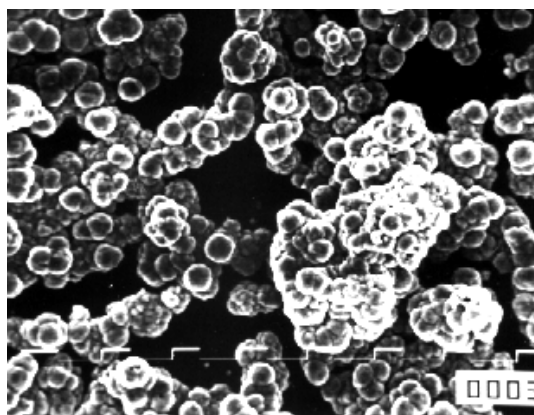
c)



d)



e)



f)

Slika 3 - SEM mikrofotografije površine prevlaka bakra na aluminijumu istaloženih iz elektrolita 6(I) pri gustini struje  $j=0.6 \text{ A/dm}^2$  i vremenu taloženja  $\tau = 40 \text{ min}$ , uz dodatak NaF: c)  $1.5 \text{ g/dm}^3$ ; d)  $2 \text{ g/dm}^3$ ; e)  $2.5 \text{ g/dm}^3$  i f)  $3 \text{ g/dm}^3$ . Uvećanje  $\times 1500$

Izgled površine prevlaka bakra taloženih iz elektrolita 6(I) (pri gustini struje  $j=0.6 \text{ A/dm}^2$  i  $\text{pH}=10.3$  za vreme taloženja  $\tau = 40 \text{ min}$ ), pokazuje homogenu strukturu, pokrivenost osnovnog metala

je potpuna dok su kristalna zrna ujednačene veličine (slika 1).

Dodatkom  $0.5 \text{ g/dm}^3$  NaF u rastvor 6(I), menja se struktura prevlake bakra tako što kristalna zrna

postaju krupnija, vidi se početak narastanja sledećeg sloja, površina osnovnog metala je i dalje u potpunosti prekrivena, ali adhezija prevlake je značajno bolja nego u slučaju kada fluoridi nisu prisutni u elektrolitu (slika 3a). Dodatkom 1 g/dm<sup>3</sup> NaF, površina osnovnog metala (Al) nije u potpunosti pokrivena (vidne su mestimične rupe između kristala prevlake bakra), prevlaka postaje porozna po granici zrna, zrna su krupnija i vidno je narastanje novog sloja kristala prevlake (slika 3.b). Pri još većim koncentracijama NaF pokrivenost osnovnog metala je sve manja, ali je intezivnije stvaranje novih centara kristalizacije, odnosno novih slojeva prevlake na već formiranim centrima kristalizacije (slika 3c,d,e i f).

Dodatkom fluoridnih jona vrši se aktiviranje površine aluminijuma, a samim tim poboljšava se zarastanje prevlaka bakra na aluminijumu (adhezija). Međutim, povećanjem koncentracije fluorida preko 1.0 g/dm<sup>3</sup> u elektrolitu 6(I), dovodi do pojačane mestimične korozije aluminijuma zbog izrazitog korozionog dejstva fluoridnih jona na površinu aluminijuma. Prema tome, da bi prevlaka bakra mogla da se neposredno kvalitetno istaloži elektrohemijjskim putem na aluminijumu, koncentracija NaF u elektrolitu se mora održavati u granicama do 1 g/dm<sup>3</sup>.

## ZAKLJUČAK

Snižanjem pH vrednosti elektrolita ispod 10.3 opada i pokrivenost osnovnog metala. Kristali metalne prevlake bakra ne prekrivaju celokupnu površinu aluminijuma, već nastavljaju rast na već stvorenim kristalnim centrima. Iz dobijenih rezul-

tata može se zaključiti da je optimalna pH vrednost elektrolita 10.3.

Dodatkom fluorida bitno se menja struktura prevlake bakra a ujedno se vrši i aktiviranje površine aluminijuma. Kristalna zrna postaju krupnija a prevlaka bakra poroznija po granici zrna. Sa povećanjem koncentracije fluoridnih jona, pokrivenost aluminijuma je sve manja, ali je intezivnije narastanje novih slojeva prevlake na već stvorenim centrima kristalizacije. U koncentraciji do 1 g/dm<sup>3</sup> natrijum-fluorid poboljšava adheziju prevlaka bakra na aluminijumu. Ulogu fluorida treba bliže odrediti i taloženjem drugih metalnih prevlaka na prevlaku bakra i ispitivanjem strukture i osobina tih prevlaka.

## LITERATURA

- [1] M. J. Pryor, D. S. Keir, *J. Electrochem. Soc.*, **102** (1955) 605.
- [2] M. V. Tomić, M. G. Pavlović, Lj. J. Pavlović, Z. Rakočević, *Zaštita materijala*, **44** (4) (2003) 107.
- [3] S. Đorđević, M. Maksimović, M. Pavlović, K. Popov, *Galvanotehnika*, Tehnička knjiga, Beograd, 1998.
- [4] J. A. Wahab, M. G. Kheder, A. M. Shan, *J. Electroanal. Chem.*, **86** (1978) 383.
- [5] M. V. Tomić, Lj. J. Pavlović, M.G. Pavlović, M. V. Stojanović, B. Milošević, *Zaštita materijala*, **45**(2) (2004) 63.
- [6] M. V. Tomić, Lj. J. Pavlović, M. G. Pavlović, *Zaštita materijala*, **46** (3) (2005) 13.

## SUMMARY

### THE EFFECT OF THE FLUORIDES AND PH VALUE OF THE ELECTROLYTE ON THE STRUCTURE OF COPPER COATINGS DEPOSITED ONTO ALUMINUM

*The copper coatings were electrodeposited directly onto aluminum from the following solution: CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O (55 g/dm<sup>3</sup>) + CH<sub>2</sub> NH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub>OH (100 g/dm<sup>3</sup>) + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (30 g/dm<sup>3</sup>) + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 10H<sub>2</sub>O (75 g/dm<sup>3</sup>) + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3g/dm<sup>3</sup>), room temperature, current density  $j = 0.6 \text{ A/dm}^2$  at pH = 10.3-8.5. It is shown in this paper that by lowering the pH value, the coverage of the base metal is decreasing and the coating is continuing its growth on the already created centers of crystallization. The fluorides in the form of NaF, concentration varying from 0.5 to 3 g/dm<sup>3</sup>, were added to the electrolyte for copper electrochemical deposition. Increasing the concentration of the fluorides, the structure of the copper coating is changing; crystalline grains are larger, the coating is more porous and the coverage of the base metal is smaller, but the growth of the new layers of coating onto already existing centers of crystallization is more intense.*

**Key words:** *electrochemical deposition of metals, the effect of pH value, microstructure, scanning electron microscopy (SEM)*