

¹MILORAD V. TOMIĆ, ²LJUBICA J. PAVLOVIĆ,
¹MIOMIR G. PAVLOVIĆ

Originalni naučni rad
 UDC:669.387.718.1:620.191.35=861

Uticaj gustine struje, vremena taloženja i pH – vrednosti elektrolita na hrapavost prevlaka bakra

Prevlake bakra taložene su neposredno galvanostatskim putem na aluminijum iz kupatila sastava: $[CuSO_4 (55 \text{ g/dm}^3) + CH_2NH_2 - CH_2OH (100 \text{ g/dm}^3) + (NH_4)_2SO_4 (30 \text{ g/dm}^3) + Na_2SO_4 \cdot 10H_2O (75 \text{ g/dm}^3) + Na_2CO_3 (3 \text{ g/dm}^3)]$, temperatura sobna, $j = 0,3-0,8 \text{ A/dm}^2$, $pH = 10,3-8,5$. Istaložene prevlake bakra na aluminijumu imaju dobru adheziju. Uklanjanje pasivne oksidne opne sa površine aluminijuma vršeno je hemijski u rastvorima 1-4. Ispitivan je uticaj gustine struje, vremena taloženja i pH-vrednosti elektrolita na hrapavost prevlaka bakra. Merenje hrapavosti prevlaka bakra vršeno je pomoću uređaja TR200.

Ključne reči: elektrohemijsko taloženje metala, hemijska priprema, gustine struje, vreme taloženja, pH-vrednost, hrapavost

UVOD

Postojanost aluminijuma u atmosferskim uslovima je veoma dobra, usled njegovog velikog afiniteta prema kiseoniku i prisustva pasivne oksidne opne na njegovoj površini. Aluminijum je nepostojan u rastvorima većine kiselina i baza [1,2]. Proširenje oblasti primene aluminijuma u industriji moguće je taloženjem prevlakama metala na njegovu površinu, koje su postojane u datim uslovima. Međutim, taloženje metalnih prevlaka na aluminijum je otežano zbog stalno prisutne pasivne oksidne opne na njegovoj površini, koju je neophodno efikasno ukloniti i aktivirati površinu da bi se metalne prevlake mogle uspešno taložiti na aluminijum [3].

Do danas su razrađena dva postupka za aktiviranje površine aluminijuma, pre elektrohemijskog nanošenja metalne prevlake: metod cementacije cinka (cinkantni postupak) i metod cementacije kalajem (stanatni postupak) [4]. Ovi procesi se sastoje iz više faza, koje su veoma komplikovane. Zbog toga je neophodno uprostiti tehnologiju nanošenja metalnih prevlaka na aluminijum, odnosno pojednostaviti i ekonomski učiniti prihvatljivijom tehnologiju neposrednog nanošenja metalnih prevlaka na njegovu površinu.

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

Hrapavost metalnih prevlaka u velikoj meri govori o njenim karakteristikama, strukturi i korozivnoj postojanosti. Hrapavost površine metala se može podeliti u dve grupe: a) mikronsku hrapavost i b) submikronsku hrapavost [5]. Pod mikroneravninama se podrazumijevaju izbočine i udubljenja na površini metala čiji je red veličine od nekoliko do sto mikrometara. Submikronske neravnine su risevi, izbočine i udubljenja čije dimenzije ne prelaze 1 μm . Metalne prevlake sa manjom hrapavošću imaju homogeniju strukturu, sitnozrnastije su i koroziono postojanije.

Cilj ovog rada je da se ispita uticaj vremena taloženja, gustine struje i pH- vrednosti elektrolita na hrapavost prevlaka bakra taloženih neposredno elektrohemijski na hemijski pripremljenu površinu aluminijuma.

EKSPERIMENTALNI DEO

Za hemijsku pripremu uzoraka aluminijuma i efikasno uklanjanje pasivne oksidne opne sa njegove površine korišćeni su rastvori (1-4) kao u [3]. Za neposredno elektrohemijsko taloženje prevlaka bakra korišćeno je kupatilo 5: $CuSO_4 (55 \text{ g/dm}^3) + CH_2NH_2 - CH_2OH (100 \text{ g/dm}^3) + (NH_4)_2SO_4 (30 \text{ g/dm}^3) + Na_2SO_4 \cdot 10H_2O (75 \text{ g/dm}^3) + Na_2CO_3 (3 \text{ g/dm}^3)$; temperatura sobna; $j = 0,3-0,8 \text{ A/dm}^2$; $pH = 10,3-8,5$ [6].

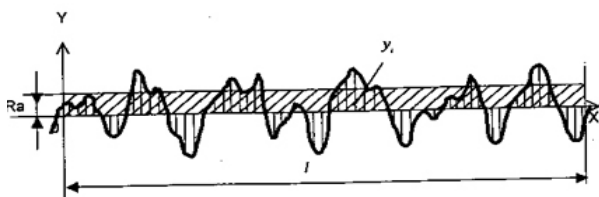
Prevlake bakra na aluminijum taložene su galvanostatski. Hrapavosti prevlaka bakra merena je

pomoću uređaja. Veoma je pogodan za brzo i precizno merenje hrapavosti proizvedenih predmeta i u pogonskim uslovima. TR200 preračunava parametre po izbaranim mernim uslovima i jasno prikazuje parametre i grafike profila na LCD ekranu. Uređaj ima i mogućnost softverske podrške i upravljanja preko računara. Dužina puta snimanja uzorka može biti 0.25 mm, 0.8 mm, 2.5 mm. Uređaj radi sa tačnošću od $\pm 10\%$. U ovom radu korišćena je dužina puta snimanja uzorka od 0.8 mm, za sve uzorke.

MERENI PARAMETRI HRAPAVOSTI:

1. Ra je aritmetička sredina apsolutnih vrednosti devijacije profila (y_i) od srednje vrednosti na uzorkovanoj dužini.

$$Ra = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i|$$



2. Rq je kvadratni korijen aritmetičke sredine kvadrata devijacije profila (y_i) od srednje vrednosti na uzorkovanoj dužini.

3. Rz je suma visine Rp od najvišeg profila od središnje linije i dubine Rm najdubljeg profila od središnje linije na uzorkovanoj dužini.

4. Ry (DIN) maksimalna visina profila

5. Rt je suma visina najvišeg vrha i dubine najdubljeg dna na čitavoj testiranoj dužini

6. Rp je visina najvišeg profila od središnje linije jedne uzorkovane dužine.

7. Rm je dubina najdubljeg dna profila od središnje linije jedne uzorkovane dužine.

8. Sm je srednji razmak između vrhova profila na središnjoj liniji na uzorkovanoj dužini.

9. S je središnji razmak susjednih lokalnih vrhova profila na uzorkovanoj dužini.

10. tp je dužina ležišnog profila na dubini C ispod najvišeg vrha

11. Sk kosina profila

Najvažni parameter hrapavosti je Ra (aritmetička sredina apsolutnih vrednosti devijacije profila

od srednje vrednosti na uzorkovanoj dužini) koji predstavlja srednju hrapavost.

REZULTATI I DISKUSIJA

Na hemijski pripremljenu površinu aluminijuma u rastvorima (1-4), taložene su prevlake bakra iz kupatila 5. Prevlake su nanošene uz promenu jednog od parametara procesa : vremena taloženja (od 20 do 40 min), gustine struje (od 0,3 – 0.8 A/dm²) i pH – vrednosti od 10.3 - 8.5. Nakon neposrednog elektrohemijskog nanošenja prevlaka bakra na aluminijum, vršeno je merenje hrapavosti površine prevlake.

MERENJE HRAPAVOSTI ALUMINIJUMA

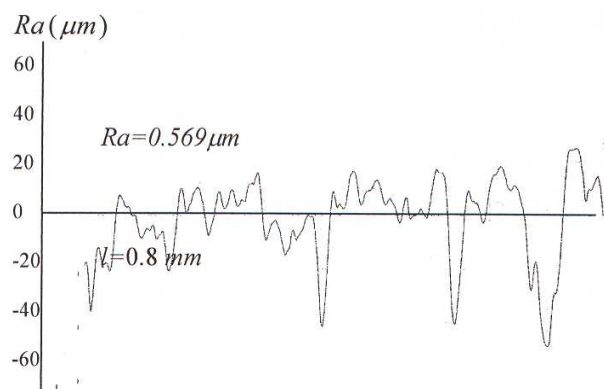
Da bi se izmerila hrapavost hemijski pripremljene površine aluminijuma neophodno je sprečiti stvaranja pasivne oksidne opne na njegovoj površini, pa je hemijskim putem taložena prevlaka cinka (cinkatni postupak) [4]. Hemijska prevlaka cinka je veoma tanka (do 1 μ m) i može se smatrati da ona ne remeti hrapavost hemijski pripremljene površine aluminijuma. Zbog toga se može smatrati da izmerena hrapavost hemijske prevlake cinka predstavlja i hrapavost hemijski pripremljenog aluminijuma.

U tabeli 1. dat je pregled izmerenih parametara hrapavosti uzorka na koji je hemijski nanešen cink.

Tabela 1 - Prikaz izmerenih parametara hrapavosti površine aluminijuma sa hemijski nanešenom prevlakom cinka

parametri hrapavosti	vrednosti
Ra (μ m)	0,569
Rq (μ m)	0,762
Rz (μ m)	2,869
Ry (μ m)	3,779
Rt (μ m)	3,779
Rp (μ m)	1,279
Rm (μ m)	2,500
S (mm)	0,0470
Sm (mm)	0,1142
Sk	-1,298

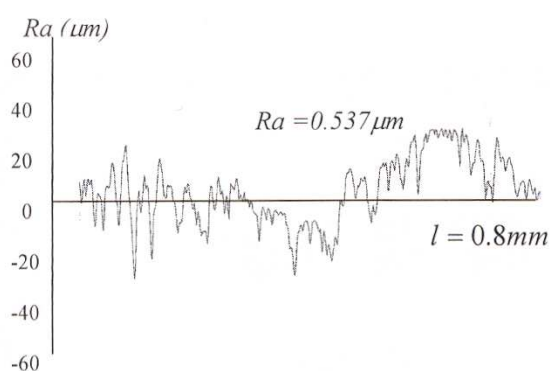
Grafički prikaz hrapavosti uzorka aluminijuma (Ra) sa hemijskom prevlakom cinka dat je na slici 1.



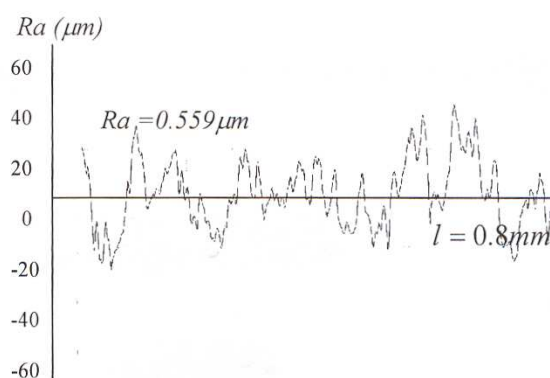
Slika 1 - Grafički prikaz hrapavosti površine aluminijuma na koju je hemijski istaložena prevlaka cinka

UTICAJ GUSTINE STRUJE NA HRAPAVOST PREVLAKA BAKRA

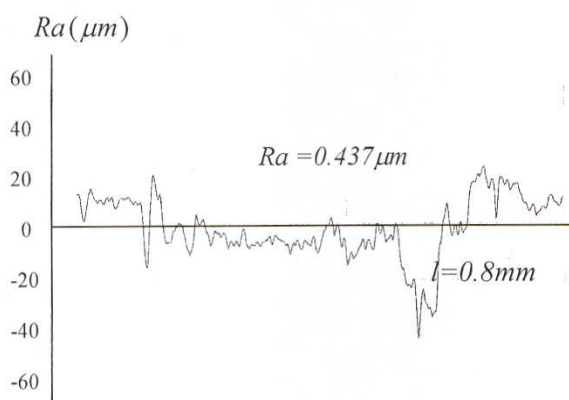
Prevlake bakra iz kupatila 5 nanošene su 30 minuta, pri $pH=10.3$ uz promenu gustine struje od 0.3 do $0.8 A/dm^2$. Na slici 2.(a-d), dat je prikaz hrapavosti površine istaloženih prevlaka bakra pri različitim gustinama struje i vremenu $\tau = 30$ min. Prevlake bakra taložene su pri gustinama struje: a) $j=0.3 A/dm^2$; b) $j=0.4 A/dm^2$; c) $j=0.6 A/dm^2$; d) $j=0.8 A/dm^2$.



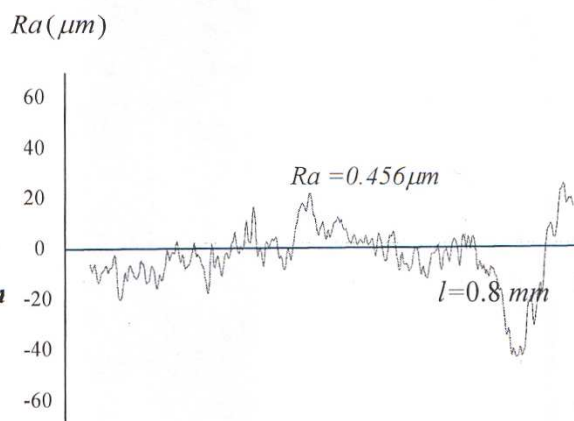
a)



b)



c)



d)

Slika 2 - Grafički prikaz hrapavosti površine prevlaka bakra taloženih $\tau = 30$ min., iz kupatila 5 pri $pH=10.3$ i pri gustinama struje a) $j=0.3 A/dm^2$; b) $j=0.4 A/dm^2$; c) $j=0.6 A/dm^2$; d) $j=0.8 A/dm^2$;

Iz dobijenih rezultata se vidi da se hrapavost prevlaka bakra menja sa promenom gustine struje. Može se konstatovati da je optimalna gustina struje $j=0.6 A/dm^2$ pri neposrednom elektrohemijском taloženju bakra iz kupatila 5, jer se dobija prevlaka sa najmanjom vrednošću srednje hrapavosti $Ra = 0.437 \mu m$, a i ostali izmereni parametri hrapavosti su najbolji. Za gustine struje: $j=0.3 A/dm^2$, $j=0.4 A/dm^2$ i $j=0.8 A/dm^2$ takođe se može konstatovati da je kvalitet prevlaka bakra dobar, jer su

izmerene srednje vrednosti hrapavosti manje u odnosu na hrapavost hemijski pripremljene površine aluminijuma (slika 1).

U tabeli 2. dat je pregled dobijenih rezultata parametara hrapavosti površine prevlaka bakra taloženih pod navedenim uslovima za gustine struje od: $j = 0.3 \text{ A/dm}^2$, $j = 0.4 \text{ A/dm}^2$, $j = 0.6 \text{ A/dm}^2$, $j = 0.8 \text{ A/dm}^2$.

Tabela 2 - Prikaz izmerenih parametara hrapavosti prevlaka bakra taloženih pri promijeni gustine struje

gustina struje	$j = 0.3 \text{ A/dm}^2$	$j = 0.4 \text{ A/dm}^2$	$j = 0.6 \text{ A/dm}^2$	$j = 0.8 \text{ A/dm}^2$
parametri hrapavost				
Ra (μm)	0,537	0,559	0,437	0,456
Rq (μm)	0.673	0,702	0,554	0,627
Rz (μm)	2,250	2,609	1,500	1,679
Ry (μm)	3,000	3,400	3,140	3,220
Rt (μm)	3,000	3,400	3,140	3,220
Rp (μm)	1,440	1,919	1,039	1,100
Rm (μm)	1,559	1,480	2,099	2,119
S (mm)	0,0266	0,0285	0,0533	0,0347
Sm (mm)	0,0533	0,0571	0,1333	0,0888
Sk	0,778	0,448	-0,968	-1,729

UTICAJ VREMENA TALOŽENJA NA HRAPAVOST PREVLAKA BAKRA

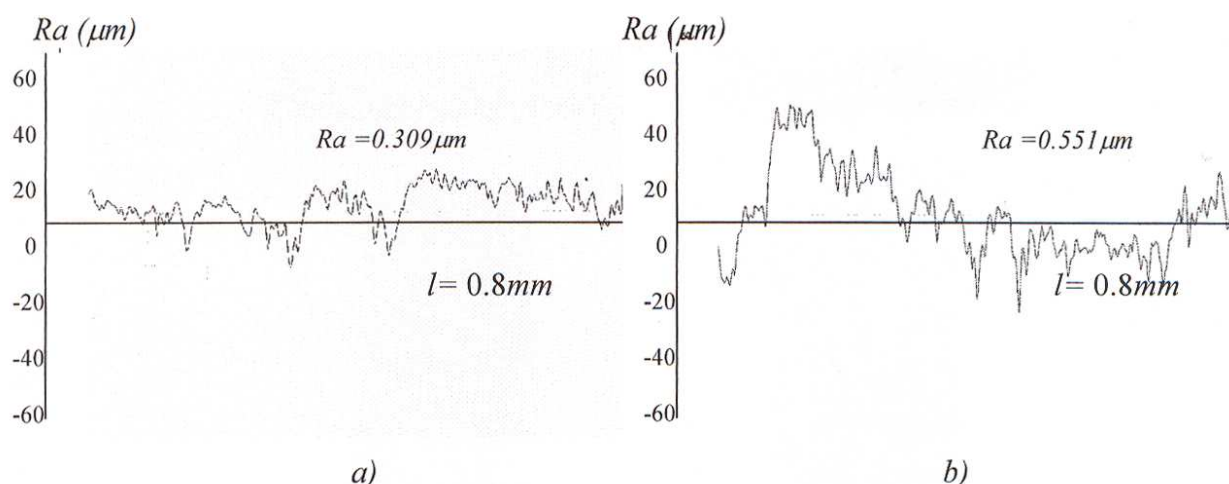
Ispitivan je uticaj vremena taloženja na hrapavost prevlaka bakra taloženih neposredno elektrohemijski na aluminijum iz kupatila 5, pri gustini struje $j = 0.6 \text{ A/dm}^2$ i $\text{pH}=10.3$. Rezultati merenja parametara hrapavosti dati su u tabeli 3. i slikama 3.a i b. i 2c., za vremena taloženja prevlake od: $\tau = 20 \text{ min}$, $\tau = 30 \text{ min}$ i $\tau = 40 \text{ min}$.

Iz prikazanih rezultata se vidi da se hrapavost prevlaka bakra povećava sa povećanjem vremena taloženja prevlake. Najmanju srednju vrednost hrapavosti $R_a=0,309 \mu\text{m}$ ima prevlaka taložena $\tau=20 \text{ min}$. Za vreme taloženja od $\tau = 30 \text{ min}$ i $\tau=40 \text{ min}$, takođe se može konstatovati smanjenje hrapavosti u odnosu na površinu aluminijuma na koju je hemijski taložen cink. Povećanjem vremena taloženja neznatno se menja hrapavost prevlake, što govori da vreme taloženja bitno ne utiče na strukturu prevlake bakra.

Na slici 3. dat je grafički prikaz rezultata hrapavosti prevlaka bakra taloženih pri $j = 0.6 \text{ A/dm}^2$ i $\text{pH} = 10.3$ iz rastvora 5, (slika 3.a. $\tau = 20 \text{ min}$ i 3.b. $\tau = 40 \text{ min}$), a na slici 2.c. $\tau = 30 \text{ min}$.

Tabela 3 - Prikaz izmerenih parametara hrapavosti prevlaka bakra taloženih u vremenu od $\tau = 20; 30$ i 40 min

vreme taloženja	$\tau = 20 \text{ min}$	$\tau = 30 \text{ min}$	$\tau = 40 \text{ min}$
parametri hrapavosti			
Ra (μm)	0,309	0,437	0,551
Rq (μm)	0,387	0,554	0,701
Rz (μm)	1,519	1,500	1,820
Ry (μm)	2,359	3,140	3,460
Rt (μm)	2,359	3,140	3,460
Rp (μm)	1,279	1,039	1,840
Rm (μm)	1,080	2,099	1,620
S (mm)	0,0275	0,0533	0,0333
Sm (mm)	0,0615	0,1333	0,0800
Sk	0,569	0,968	0,690



Slika 3 - Grafički prikaz hrapavosti površine prevlaka bakra taloženih iz rastvora 5 pri $j = 0.6 \text{ A/dm}^2$, $\text{pH}=10.3$ a) $\tau = 20 \text{ min}$; b) $\tau = 40 \text{ min}$.

UTICAJ pH VREDNOSTI NA HRAPAVOST PREVLAKA BAKRA

Prevlake bakra su taložene neposredno elektrohemijski iz kupatila 5, pri gustini struje $j = 0.6 \text{ A/dm}^2$ i vremenu od $\tau = 40 \text{ min}$. Prevlake su taložene pri sledećim pH vrednostima: $\text{pH} = 10.3$; $\text{pH} = 9.3$; $\text{pH} = 8.7$ i $\text{pH} = 8.5$.

Na uzorcima je izvršeno merenje hrapavosti istaloženih prevlaka bakra. Dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 4.

Tabela 4 - Prikaz izmerenih parametara hrapavosti prevlaka bakra taloženih pri promeni pH- vrednosti

pH - vrednost	pH = 10,3	pH = 9,3	pH = 8,7	pH = 8,5
parametri hrapavosti				
Ra (μm)	0,551	1,682	1,273	1,247
Rq (μm)	0,701	2,044	1,484	1,624
Rz (μm)	1,820	7,920	5,360	6,369
Ry (μm)	3,460	9,140	6,800	8,560
Rt (μm)	3,460	9,140	6,800	8,560
Rp (μm)	1,840	5,039	3,839	5,760
Rm (μm)	1,620	4,099	2,960	2,799
S (mm)	0,0333	0,0380	0,0320	0,0400
Sm (mm)	0,0800	0,0470	0,0500	0,0571
Sk	0,690	0,253	0,179	1,203

Iz dobijenih rezultata je uočljivo da je optimalna pH – vrednost 10.3 za nanošenje prevlaka bakra iz navedenog kupatila. Smanjenjem pH – vrednosti ispod 10.3 hrapavost se povećava odnosno, dobijaju se prevlake bakra koje nemaju homogenu strukturu. Ovo potvrđuju snimci skeniranih elektronske mikroskopije.

Grafički prikaz parametara hrapavosti prevlaka bakra taloženih pri različitim pH – vrednostima veoma je sličan napred prikazanim slikama.

ZAKLJUČAK

Metalne prevlake bakra se mogu taložiti neposredno galvanostatskim putem na aluminijum iz rastvora [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, $j = 0.3 - 0.8 \text{ A/dm}^2$, $\text{pH} = 10.3 - 8.5$. Adhezija istaloženih prevlaka bakra na aluminijumu, pri datim uslovima je veoma dobra. Optimalni parametri pri taloženju prevlaka bakra iz kupatila 5 su: gustina struje $j = 0.6 \text{ A/dm}^2$, vreme taloženja $\tau = 20 - 30 \text{ min}$, pH – vrednost 10.3. Pri ovim parametrima dobijene prevlake imaju najmanju hrapavost.

LITERATURA

- [1] M. Pourbax, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon, London (1966), 168 – 176.
- [2] M.J. Pryor, D.S. Keir, J. Electrochem. Soc., 102 (1955) 605.

- [3] M. V. Tomić, Lj. J. Pavlović, M. G. Pavlović, *Zaštita materijala*, 46(2005) 10.
- [4] S. Đorđević, M. Maksimović, M. G. Pavlović, K.I. Popov, *Galvanotehnika, Tehnička knjiga*, Beograd (2000), str. 1 – 529.
- [5] Yu. Matulis, *Blestyashchie Elektroliticheskie Pokritiya*, Izd. "Mintis", Vilnius, (1969).
- [6] A. P. Tomilov, *Prikladnaya elektrokimiya*, Moskva, Izd. Khimiya, (1984), 298.

SUMMARY

THE EFFECT OF CURRENT DENSITY, DEPOSITION TIME AND ELECTROLYTIC pH VALUE ON ROUGHNESS OF COPPER COATINGS

The copper coatings were electrodeposited directly onto aluminium from the bath: (CuSO₄ (55 g/dm³) + CH₂ NH₂ - CH₂OH (100g/ dm³) + (NH₄)₂SO₄ (30 g/dm³) + Na₂SO₄·10H₂O (75g/dm³) + Na₂CO₃ (3g/dm³), room temperature, j = 0.3 - 0.8 A/dm², pH = 10.3-8.5. The copper coatings deposited onto Al show good adhesion. Removal of passive oxide film from aluminium surface was chemically accomplished in solutions 1-4. The effect of current density, deposition time and electrolytic pH on roughness of copper coatings were studied. Roughness of Cu coatings was measured by TR200.

Key words: *electrochemical deposition of coatings, chemical preparation, current density, deposition time, pH -value , roughness*