

MILORAD V. TOMIĆ¹⁾
LjUBICA J. PAVLOVIĆ²⁾
MIOMIR G. PAVLOVIĆ¹⁾
ZLATKO RAKOČEVIĆ³⁾

Originalni naučni rad
UDC:620.184-197:669.248.7.718.5=861

Uticao vremena taloženja na strukturu završne prevlake nikla na aluminijumu

Ispitivana je mikrostruktura hemijske prevlake cinka na aluminijumu, kao i prevlake nikla koja je elektrohemijski taložena na hemijsku prevlaku cinka, uz promenu samo jednog parametara – vremena taloženja. Na osnovu strukturnih karakteristika završne prevlake nikla, ustanovljeno je optimalno vreme taloženja prevlaka nikla pri datim uslovima. Strukturne karakteristike metalnih prevlaka ispitivane su skenirajućom tunelirajućom mikroskopijom (STM).

Ključne reči: struktura (mikrostruktura), hemijska priprema, prevlaka, skenirajuća tunelirajuća mikroskopija (STM).

1. UVOD

Dobro je poznato [1-3] da je aluminijum nepostojan u većini baza i kiselina, dok je usled prisustva pasivne oksidne opne postojan u atmosferskim uslovima. Da bi se oblast primene aluminijuma i njegovih legura proširila, neophodno je poboljšati njegove mehaničke, fizičke i hemijske osobine. Jedan od načina da se te osobine poboljšaju jeste putem zaštite aluminijuma metalnim prevlakama. Pre nanošenja metalnih prevlaka neophodna je efikasna priprema površine aluminijuma i uklanjanje njegove oksidne opne.

Generalno uzevši, treba voditi računa o sledećim poteškoćama pri nanošenju metalnih prevlaka na aluminijum [4]:

- amfoterna priroda oksidnog filma koji nastaje kao produkt reakcije na površini, otežava ili sprečava nanošenje galvanskih prevlaka
- mesto aluminijuma u elektrohemijskom naponskom nizu ukazuje koje metalne prevlake se mogu deponovati pri bezstrujnom uranjanju u rastvor i

- primenu ograničava visok termički koeficijent izduženja aluminijuma i njegovih legura, koji se često znatno razlikuju od koeficijenta izduženja metala koji se nanosi.

U principu, moguće je razlikovati sledeće postupke nanošenja metalnih prevlaka na aluminijum i to [4]:

- 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.

Cilj ovog rada je bio da se po cinkatnom postupku pripremljena površina aluminijuma dovede u dodir sa alkalnim rastvorom cinkata, a zatim da se na tako dobijenu prevlaku cinka elektrohemijskim putem taloži prevlaka nikla, uz promenu samo jednog parametara (vremena taloženja) i da se ispita uticaj vremena taloženja na strukturu završne prevlake.

Adresa autora: ¹⁾Tehnološki fakultet, Zvornik,
²⁾IHTM- Beograd, ³⁾Institut Vinča, Beograd

2. EKSPERIMENTALNI DEO

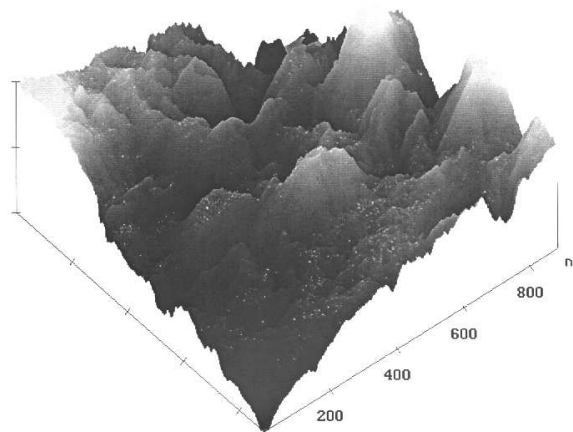
Eksperimenti su rađeni u poluindustrijskim kadama zapremine $70dm^3$ i u pomoćnim kadama zapremine $5dm^3$. Korišćeni su uzorci ($5cm \times 5cm$) tehničkog aluminijuma. Sastavi rastvora koji su korišćeni u ovom radu kao i radni uslovi pri izvođenju eksperimenata su identični kao u [5].

Od navedenih rastvora korišćeni su rastvori 1; 2; 3 i 4 za hemijsku pripremu uzoraka, kao i rastvori 7 i 8 za taloženje metalnih prevlaka cinka i nikla hemijskim i elektrohemijским putem.

Mikrostruktura završnih prevlaka nikla nanešenih na aluminijum ispitivana je skenirajućim tunelirajućim mikroskopom (STM), NanoScope III, Digital Instruments. Značajno je što STM pruža mogućnost kvantifikacije hrapavosti površine na submikronskom nivou [6]. Pored hrapavosti površine prevlake nikla merena je i srednja veličina zrna prevlake linijskom analizom [7].

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Na slici 1, prikazana je topografija površine prevlake cinka istaložene hemijskim putem iz rastvora 7.

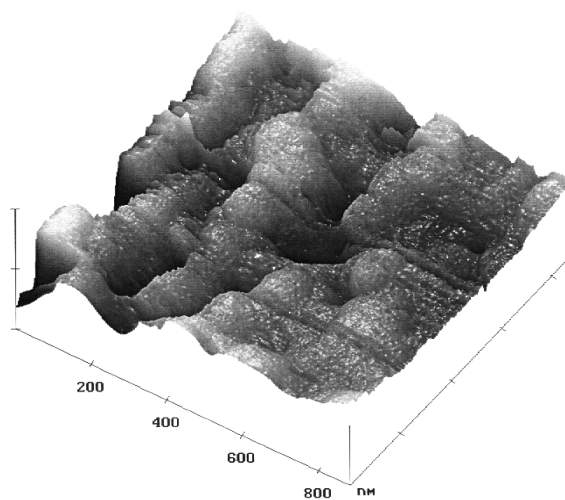


Slika 1 - Uzorak aluminijuma na koji je hemijskim putem nanet cink iz rastvora 7. 3D (trodimenzionalna) STM slika (880×880) nm^2

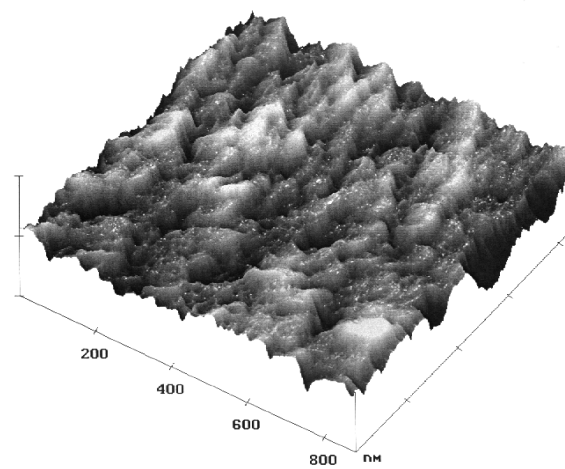
Sa slike 1 se vidi hrapava površina prevlake cinka koja pokriva celokupnu površinu aluminijuma i uočava se reljefasta struktura površine. To potvrđuje i rezultat izmerene srednje hrapavosti

pomoću STM-a i ona iznosi $Ra=25,35 nm$. Prevlaka cinka istaložena hemijskim putem je tanka (ispod $0,5\mu m$), i ona prati i reprodukuje površinu aluminijuma. Prevlaka cinka istaložena na ovaj način, služi kao podloga za nanošenje drugih prevlaka na aluminijum, elektrohemijским putem.

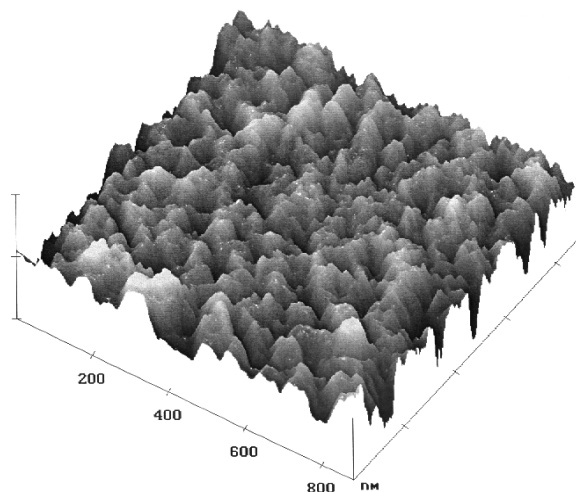
Na slikama 2 (a-f) prikazani su rezultati STM analize prevlaka nikla, taloženih elektrohemijским iz kupatila 8, na prethodno hemijski pripremljen uzorak aluminijuma, na koji je hemijskim putem deponovana prevlaka cinka iz rastvora 7. Prevlake nikla taložene su $\tau = 5; 10; 15; 20; 30$ i 40 min, slika 2 (a-f).



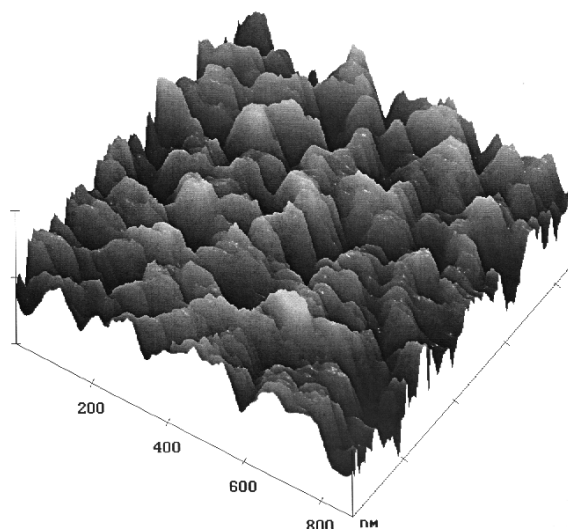
a)



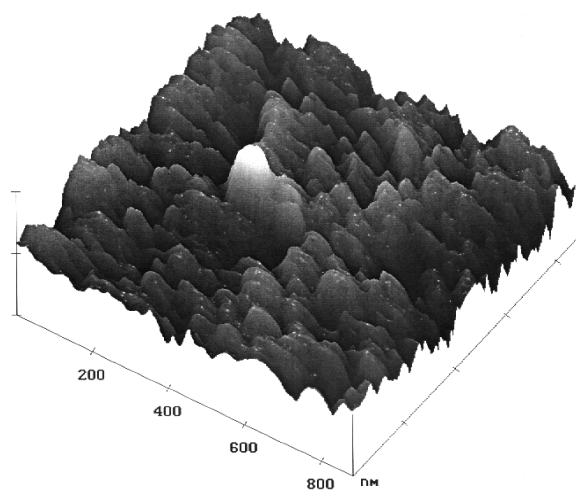
b)



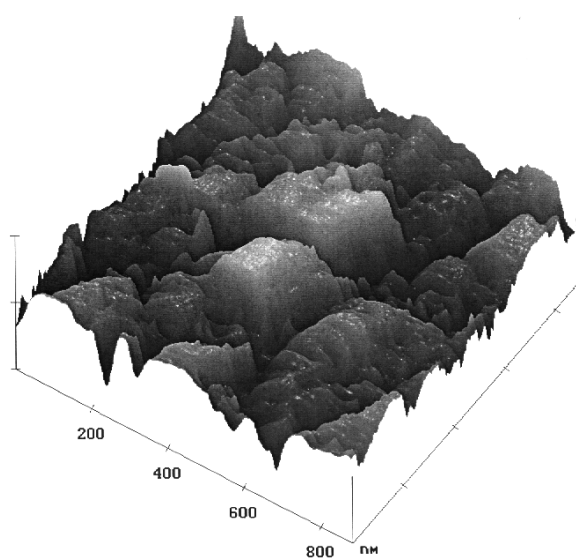
c)



f)



d)



e)

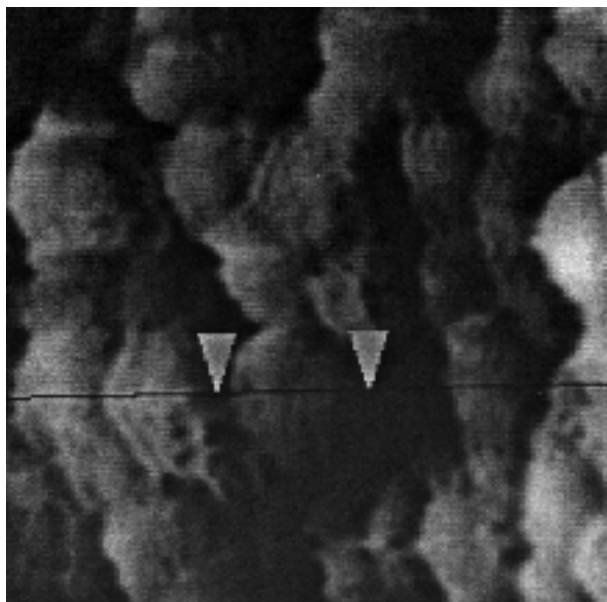
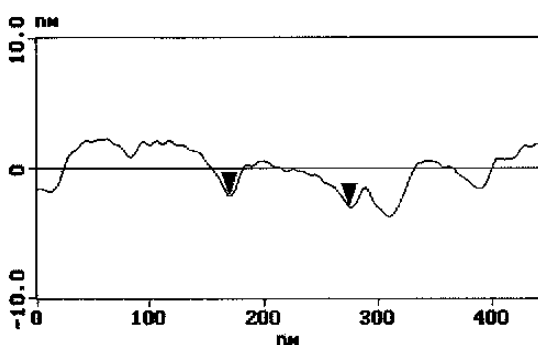
Slika 2 - 3D STM slika (880×880) nm^2 za hemijski pripremljen uzorak aluminijuma, na koji je hemijskim putem istaložen cink iz rastvora 7, a zatim elektrohemijska prevlaka nikla iz kupatila 8 a) $\tau = 5$ min; b) $\tau = 10$ min; c) $\tau = 15$ min; d) $\tau = 20$ min.; e) $\tau = 30$ min; f) $\tau = 40$ min

Sa slike 2 (a – f) uočava se uticaj vremena taloženja prevlake nikla iz kupatila 8, na identično pripremljenu podlogu aluminijuma. Na osnovu vizuelne analize i kompjuterski dobijene srednje vrednosti hrapavosti, može se konstatovati najmanja hrapavost na slikama 2 b, c i d, i zaključiti da je optimalno vreme taloženja od 10 do 20 minuta. Dobijene vrednosti srednje hrapavosti za uzorke prikazane na slici 2 (a - f) iznose: a) $Ra = 1,77$ nm; b) $Ra = 1,30$ nm; c) $Ra = 2,14$ nm; d) $Ra = 2,57$ nm; e) $Ra = 2,85$ nm; f) $Ra = 3,46$ nm.

Prema tome, može se zaključiti da se pri taloženju prevlaka nikla iz kupatila 8, duže od 20 minuta, na hemijski pripremljenu površinu aluminijuma, na koju je prethodno deponovana prevlaka cinka hemijskim putem, dobija hrapava površina, odnosno hrapavije prevlake krupnozrne strukture. Ovaj zaključak potvrđuje i linijska analiza.

Linijskom analizom STM slika omogućava se izračunavanje srednje veličine zrna. Linijska analiza srednje veličine zrna prevlake vrši se tako što se preko snimka površine prevlake proizvoljno po-

vuče linija. Za datu liniju softverski se crta grafik $h(x)$, na kome se izabere područje (dve strelice na grafiku), za koje se takođe izračunava srednja veličina zrna prevlake. Pomoću markera moguće je odrediti (izmeriti) veličinu pojedinačnog zrna. Iz velikog broja merenja nalazi se srednja veličina zrna. Ilustracije radi dat je prikaz linijske analize za hemijski pripremljen uzorak aluminijuma, na koji je hemijskim putem istaložen cink, a zatim galvanostatskim putem prevlaka nikla, iz kupatila 8. Vreme taloženja je iznosilo, $\tau = 10\text{min}$, a srednja veličina zrna 106nm (slika 3).



Slika 3 - Tipični površinski profil ravnog dela veličine $(880 \times 880)\text{ nm}^2$ (linijska analiza), elektrohemijske prevlake nikla iz kupatila 8, koja je taložena $\tau = 10\text{ min}$, na međuprevlaku hemijski istaloženog cinka, deponovane na hemijski pripremljen uzorak aluminijuma. Srednja veličina zrna 106 nm

U tabeli 1, prikazana je srednja hrapavost izmerena STM metodom, kao i srednja veličina zrna urađena linijskom analizom.

Tabela 1 - Srednja hrapavost i srednja veličina zrna urađena linijskom analizom (Section Analysis)

Uzorak	Posmatrana površina (nm^2)	Srednja hrapavost (nm)	Linijska analiza (Section Analysis)
hZn	880x880	25,35	230
hZnNi5	880x880	1,77	134
hZnNi10	880x880	1,30	106
hZnNi15	880x880	2,14	64
hZnNi20	880x880	2,57	98
hZnNi30	880x880	2,85	127
hZnNi40	880x880	3,46	97

h – hemijski pripremljen uzorak Al u rastvorima (1-4)

Zn – prevlaka cinka naneta hemijskim putem na Al iz rastvora 7.

Ni – prevlaka nikla naneta elektrohemijski putem iz kupatila 8.

npr. – hZnNi20 – hemijski pripremljen uzorak Al, na koji je hemijski putem istaložen cink i elektrohemijskim (galvanostatskim) putem istaložena prevlaka nikla, u trajanju od 20 minuta.

ZAKLJUČAK

Na osnovu dobijenih rezultata zaključuje se da vreme taloženja prevlake nikla bitno utiče na strukturne karakteristike završne prevlake (njenu hrapavost i srednju veličinu zrna). Uzorci aluminijuma pripremljeni na isti način [hemijska priprema u rastvorima (1-4), na koje je potom na isti način taložena prevlaka cinka po cinkatnom postupku], podvrgnuti su elektrohemijskom taloženju (galvanostatski postupak), završne prevlake nikla iz kupatila 8, uz promenu samo jednog parametra – vremena taloženja. Dobijeni rezultati pokazuju da je optimalno vreme taloženja prevlake nikla pri datim uslovima od 10 do 20 minuta. U ovom vremenskom intervalu izmerena je najmanja hrapavost prevlaka (od $1,30 - 2,57\text{ nm}$) kao i najmanja srednja veličina zrna prevlake (od $64 - 106\text{ nm}$). Prevlake taložene u ovom vremenskom intervalu imaju i najujednačeniju (najfiniju) strukturu što se vidi sa STM slika 2 (b-d).

Prevlake nikla taložene duže od 20 minuta imaju hrapaviju površinu, odnosno prevlake su krupnozrne strukture, što potvrđuje i linijska analiza. Ovo zapažanje takođe uočljivo i sa STM slika 2 e i f.

Struktura prevlake nikla koja je taložena 5 minuta bitno odstupa od strukture prevlaka koje su taložene duži vremenski period, te se može zaključiti da je vreme taloženja prevlake nikla od 5 minuta nedovoljno.

Utvrđeno je da pri elektrohemijskom taloženju nikla na hemijsku prevlaku cinka dolazi do smanjenja srednje hrapavosti (od 7 do 20 puta), zavisno od vremena taloženja prevlake nikla. Takođe dolazi i do smanjenja srednje veličine zrna, što potvrđuju i rezultati linijske analize.

LITERATURA

[1] G. G. Perrault, J. Electrochem. Soc., 126 (1979) 199.

[2] A. R. Despić, J. Radošević, M. Kliškić, Electrochim. Acta, 35 (1990) 1743.

[3] M. J. Pryor, D. S. Keir, J. Electrochem. Soc., 102 (1955) 605.

[4] S. Đorđević, M. D. Maksimović, M. G. Pavlović, K. I. Popov, Galvanotehnika, Tehnička knjiga, Beograd, 1998, str. 347-360.

[5] M. V. Tomić, M.G. Pavlović, Z. Rakočević, Lj. J. Pavlović "Uticaj pripreme površine aluminijuma na površinsku hrapavost", Zaštita materijala, 45 (2004) 1

[6] P. Herrasti, P. Ocon, L. Vazquez, R.C. Salvarezza, J.M. Vara, A.J. Arvia, Physical Review, A45 (1992) 7440.

[7] P. K. Hansma, J. Tersoff, J. Appl. Phys., 61 (1987) R1

SUMMARY

THE EFFECT OF DEPOSITION TIME ON THE STRUCTURE OF THE TOP COATING OF NICKEL ELECTRODEPOSITED ONTO ALUMINUM

The microstructure of the chemical coating of zinc on aluminum, as well as electrodeposited nickel coating on chemically deposited zinc were investigated with change of one parametre only – deposition time. Based on the structural characteristics of top coating of nickel, the optimum time for deposition of nickel coating was determine at the same conditions. Structural characteristics of metallic coatings were investigated by scanning tunneling microscopy (STM).

Key words: *structure (microstructure), chemical preparation, coating, scanning tunneling microscopy (STM).*