

¹MILORAD V. TOMIĆ, ²LJUBICA J. PAVLOVIĆ,
¹MIOMIR G. PAVLOVIĆ, ¹DUŠAN STANOJEVIĆ,
¹MILADIN GLIGORIĆ

Originalni naučni rad
UDC:669.718.6.22:620.191.3=861

Hrapavost prevlaka srebra taloženih galvanostatskim putem na aluminijum

U radu je analizirana površinska hrapavost elektrohemijski istaloženih prevlaka srebra, kao završnih prevlaka na aluminijumu. Bakarna prevlaka taložena je galvanostatski neposredno na aluminijum kao osnovna prevlaka. Nakon toga je taložena prevlake nikla i kao završna prevlaka taložena je prevlaka srebra. U radu je takođe ispitivan uticaj prisustva fluorida u elektrolitu za direktno elektrohemijsko taloženje prevlaka bakra na strukturu završne prevlake srebra. Površinska hrapavost je merena uređajem TR 200. Pokazano je da se prevlaka srebra može uspešno neposredno elektrohemijski nanositi na aluminijum kao završna prevlaka, uz prethodnu hemijsku pripremu površine i taloženjem međuprevlaka bakra i nikla.

Cljučne reči: elektrohemijsko taloženje, hrapavost, elektrohemijska prevlaka srebra, metalne prevlake, hemijska priprema, završna prevlaka, međuprevlake.

UVOD

Aluminijum spada u grupu metala koji se u industrijskoj praksi mogu malo elektrohemijski obrađivati kako katodnom tako i anodnom polarizacijom. Na anodnu oksidaciju, kao najzastupljeniji vid antikorozijske zaštite aluminijuma i njegovih legura, nadovezuju se postupci elektrohemijskog bojenja, zasnovani na poluprovodničkoj prirodnoj anodnoj oksidaciji, a zatim postupci hemijskog i elektrohemijskog taloženja prevlaka metala [1-4].

Elektrohemijsko taloženje metalnih prevlaka na metale je široko zastupljeno u proizvodnoj praksi. Nanošenjem ovih prevlaka se postiže da presvučeni predmeti dobijaju površinske osobine kao da su načinjeni od masivnog metala prevlake, iako su ovako naneti slojevi debeli od dela mikrometra do nekoliko desetina mikrometara. Da bi se ovo ostvarilo prevlaka treba da je kompaktna i neporozna. Jasno je da je iz više razloga poželjno da se kompaktni i neporozni sloj dobije sa što je moguće manjom količinom metala, pri čemu se ona menja

od metala do metala, kao i za jedan metal od kupatila do kupatila [4]. 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].

U svetu se ulažu značajni napor i sredstva da se tehnologija zaštite aluminijuma uprosti i pojeftini, kako bi korozijska otpornost aluminijuma postala značajno veća kao i njegova primena u industriji. Jedan od načina da se dođe do tog cilja jeste iznalaženje elektrolita i optimalnih uslova za neposredno elektrohemijsko taloženje metalnih prevlaka na aluminijum i njegove legure [5].

Cilj ovog rada je bio da se ispita uticaj prisustva fluorida u osnovnom rastvoru za taloženje prevlaku bakra neposredno galvanostatskim putem na aluminijum i njihov uticaj na hrapavost završne prevlake srebra. Takođe je ispitivan i uticaj međuprevlake nikla i bakra na hrapavost završne prevlake srebra.

EKSPERIMENTALNI DEO

U eksperimentalnom radu korišćeni su identični eksperimentalni uslovi i rastvori kao u referenci [5], a hrapavost je merena sa uređajem TR200 čiji je opis rada i značenje parametara hrapavosti dato u referenci [6].

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

REZULTATI I DISKUSIJA

Na hemijski pripremljene uzorke aluminijuma taložena je prevlaka bakra neposredno galvanostatskim putem na aluminijum (bez i sa dodatkom NaF), a zatim prevlaka nikla i bakra iz kiselog kupatila, kao međuprevlake. Na kraju je taložena završna prevlaka srebra. Nakon toga merena je hrapavost tako istaloženih prevlaka srebra.

Merenje hrapavosti aluminijuma i prevlaka bakra taloženih galvanostatskim putem

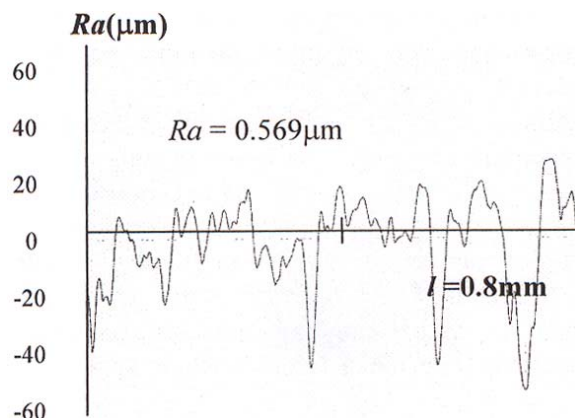
U tabeli 1 dat je pregled izmerenih parametara hrapavosti uzorka na koji je hemijskim putem nanet cink [4]. Zbog veoma velikog afiniteta aluminijuma prema kiseoniku i stvaranja pasivne oksidne opne na pripremljen uzorak aluminijuma naneta je hemijskim putem prevlaka cinka. Hemijska prevlaka cinka je veoma tanka (do $1\mu\text{m}$) i može se smatrati da ona ne utiče na hrapavost hemijski pripremljene površine aluminijuma. Izmerena hrapavost hemijske prevlake cinka zbog toga se može smatrati i hrapavošću hemijski pripremljenog aluminijuma [6]. Izmereni parametri hrapavosti površine aluminijuma na koju je hemijski taložen cink prikazani su u tabeli 1.

Tabela 1. Parametri hrapavosti prevlake cinka nanete hemijskim putem na aluminijum

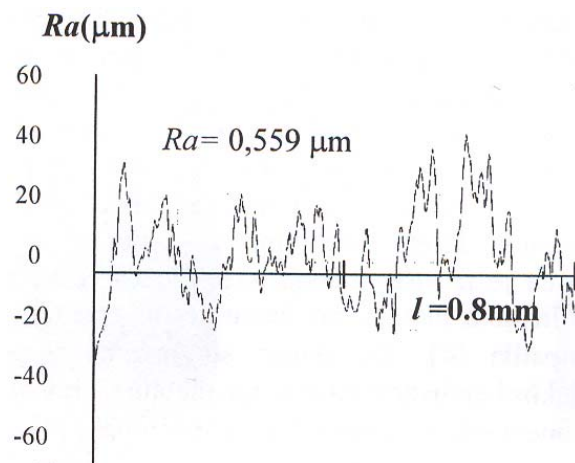
Parametri hrapavosti	
$Ra (\mu\text{m})$	0,569
$Rq (\mu\text{m})$	0,762
$Rz (\mu\text{m})$	2,869
$Ry (\mu\text{m})$	3,779
$Rt (\mu\text{m})$	3,779
$Rp (\mu\text{m})$	1,279
$Rm (\mu\text{m})$	2,500
$S (mm)$	0,0470
$Sm (mm)$	0,1142
Sk	-1,298

Dužina mernog puta na uzorku je $l = 0.8\text{mm}$ (kao i za sve ostale uzorke), a izmerena aritmetička srednja devijacija (hrapavost) uzorka aluminijuma sa hemijski nanetom prevlakom cinka je $Ra = 0.569\mu\text{m}$. Grafički prikaz hrapavosti uzorka alumi-

nijuma (Ra) sa hemijskom prevlakom cinka dat je na slici 1.



Slika 1 - Grafički prikaz hrapavosti površine aluminijuma na koju je hemijskim putem naneta prevlaka cinka



Slika 2 - Grafički prikaz hrapavosti prevlake bakra (bez dodatka NaF), pri gustini struje $j = 0.4 \text{ A/dm}^2$ i $\tau = 50 \text{ min}$

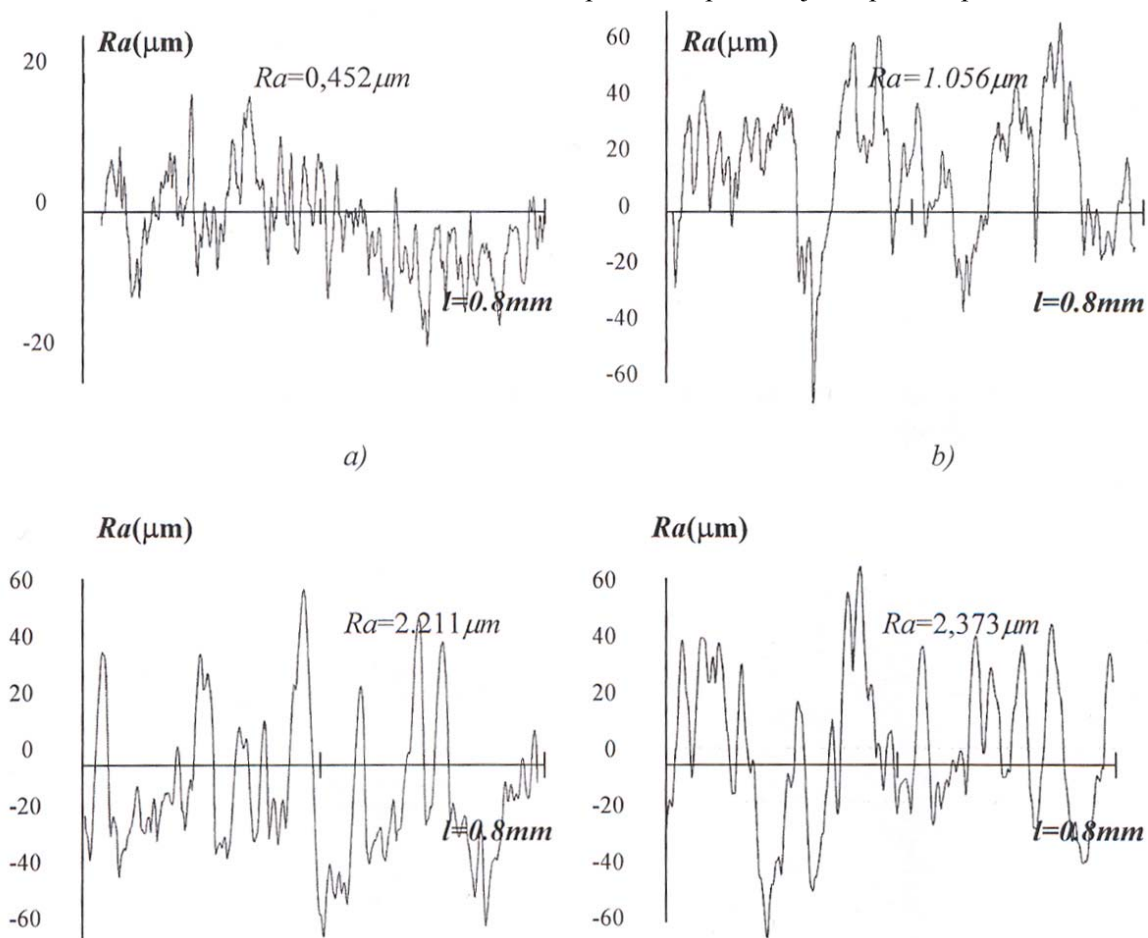
Prevlaka bakra taložena je na hemijski pripremljen uzorak aluminijuma u trajanju od $\tau = 50 \text{ min}$, pri $\text{pH} = 10.3$ uz gustinu struje $j = 0.4 \text{ A/dm}^2$. Izmerena srednja hrapavost prevlake bakra je $Ra = 0.559\mu\text{m}$ (slika 2). Može se konstatovati smanjenje hrapavosti u odnosu na hemijski pripremljen uzorak aluminijuma, što ukazuje da je prevlaka bakra, koja je taložena neposredno galvanostatskim putem na aluminijum, homogena i kompaktna. Potom je pri istim uslovima, na hemijski pripremljen uzorak aluminijuma taložena prevlaka bakra iz kupatila 5 [5], uz dodatak fluorida u obliku NaF, pri koncentracijama od: 0.5 g/L ; 1.0 g/L ; 2.0 g/L i 2.5 g/L (slika 3). Na uzorcima je izvršeno merenje hrapavosti, a dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 2 i na slikama 2 i 3.

Tabela 2 - Prikaz izmerenih parametara hrapavosti prevlaka bakra

Parametri hrapavosti	Koncentracija NaF u kupatilu 5 [5], za nanošenje prevlaka bakra, g/L				
	0,0	0,5	1,0	2,0	2,5
Ra (μm)	0,559	0,452	1,056	2,211	2,373
Rq (μm)	0,702	0,579	1,271	2,729	2,862
Rz (μm)	2,609	2,460	3,910	10,11	9,590
Ry (μm)	3,400	3,200	6,300	13,42	14,11
Rt (μm)	3,400	3,200	6,300	13,42	14,11
Rp (μm)	1,919	1,659	3,160	7,619	6,900
Rm (μm)	1,480	1,539	3,140	5,800	7,219
S (mm)	0,0285	0,0285	0,0363	0,0444	0,0444
Sm (mm)	0,0571	0,0571	0,0800	0,0615	0,0615
Sk	0,448	0,226	1,162	0,441	-0,034

Dodatkom fluorida vrši se aktiviranje površine aluminijuma, a samim tim poboljšava se zarastanje prevlake bakra na aluminijumu (adhezija). Iz dobijenih rezultata merenja (tabela 2) se vidi da je

najmanja hrapavost prevlake pri koncentraciji natrijum-fluorida od 0,5 g/l ($Ra=0,452 \mu m$), dok povećanje količine natrijum-fluorida ima za posledicu povećanje hrapavosti prevlake.



Slika 3 - Grafički prikaz hrapavosti prevlake bakra, taložene iz kupatila 5 [5], sa dodatkom: a) 0.5 g/L; b) 1.0 g/L; c) 2.0 g/L i d) 2.5 g/L NaF pri gustini struje $j=0.4 A/dm^2$ i $\tau=50min$

Merenje hrapavosti prevlaka srebra

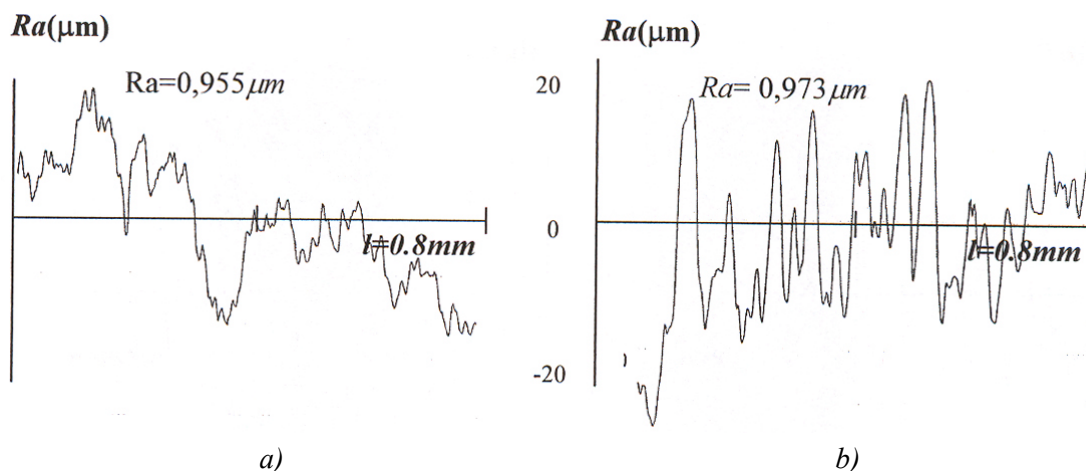
Na hemijski pripremljenu površinu aluminijuma naneta je neposredno galvanostatskim putem prevlaka bakra iz kupatila 5 (bez i sa dodatkom NaF), $\tau = 50$ min, pri gustini struje $j = 0.4 \text{ A/dm}^2$, zatim međuprevlaka nikla iz kupatila 6, $\tau = 20$ min, i bakra iz kiselog kupatila 7, $\tau = 15$ min, a potom je, takođe pri konstantnoj gustini struje, taložena prevlaka srebra iz kupatila 8, $\tau = 20$ min, $j = 0.3 \text{ A/dm}^2$. Sastavi kupatila i radni uslovi dati su u referenci [5]. Na uzorcima je izvršeno merenje parametara hrapavosti. Dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 3 i na slici 4.

Iz rezultata prikazanih u tabeli 3 uočljivo je da koncentracija NaF u kupatilu 5 ne utiče bitno na hrapavost završne prevlake srebra do koncentracije 1.0 g/L . Pri većim koncentracijama NaF hrapavost prevlake srebra se značajno povećava. Dodatak NaF poboljšava adheziju osnovne prevlake na aluminijumu, a u koncentracijama do 1.0 g/L u kupatilu 5, bitno ne utiče na hrapavost završne prevlake srebra, tj. na njen kvalitet. Zbog toga je optimalna koncentracija NaF u kupatilu 5 od $0,5 - 1,0 \text{ g/L}$.

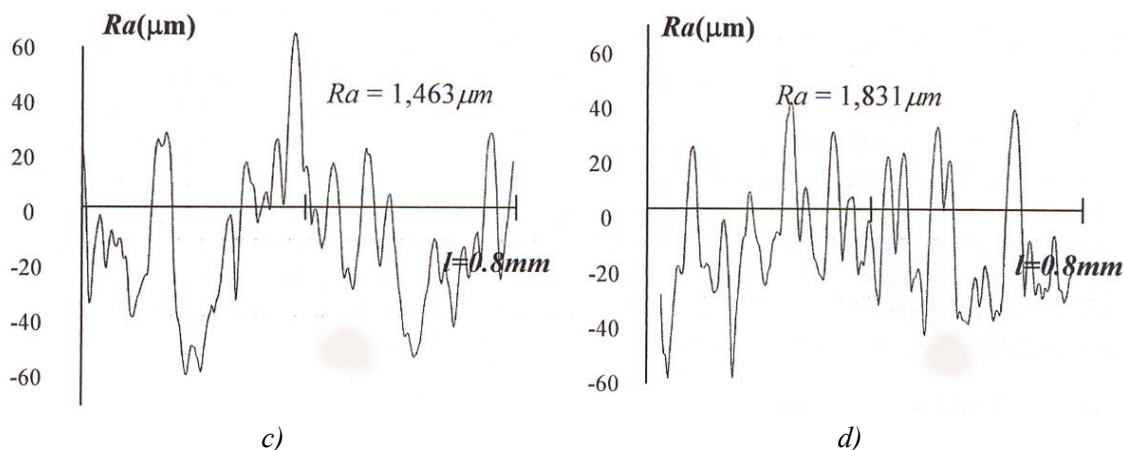
Tabela 3 - Prikaz izmerenih parametara hrapavosti prevlaka srebra

Parametri hrapavosti	Koncentracija NaF u kupatilu 5 [5], g/L			
	0,0	1,0	2,0	2,5
$Ra (\mu\text{m})$	0,955	0,973	1,463	1,831
$Rq (\mu\text{m})$	1,160	1,201	1,829	2,273
$Rz (\mu\text{m})$	1,250	3,890	5,880	8,470
$Ry (\mu\text{m})$	3,579	5,519	9,159	11,80
$Rt (\mu\text{m})$	3,579	5,519	9,159	11,80
$Rp (\mu\text{m})$	2,700	2,240	5,519	6,860
$Rm (\mu\text{m})$	0,880	3,279	3,640	4,940
$S (mm)$	0,0571	0,0571	0,0615	0,0470
$Sm (mm)$	0,2666	0,0666	0,0800	0,0571
Sk	1,409	-0,790	0,327	0,684

Na slici 4 (a-d) grafički je prikazana hrapavost površine prevlaka srebra istaloženih iz kupatila 8, $\tau=20\text{min}$, $j=0.3 \text{ A/dm}^2$ [5].

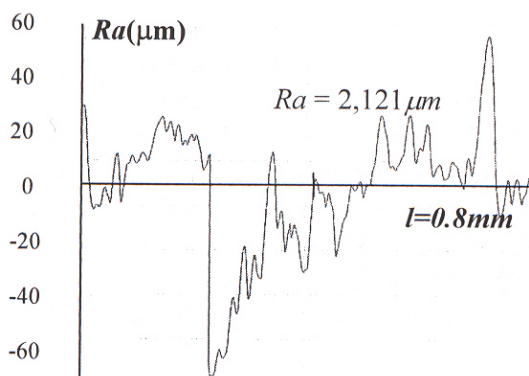


Slika 4 (a i b) - Hrapavost prevlaka srebra dobijenih iz kupatila 8. Pre prevlake srebra istaložene su prevlake bakra iz kupatila 5: a) bez NaF i b) 1g/L NaF, nikla iz kupatila 6 i bakra iz kiselog kupatila 7 [5].



Slika 4 (c i d) - Hrapavost prevlaka srebra dobijenih iz kupatila 9. Pre prevlake srebra istaložene su prevlake bakra iz kupatila 5 uz dodatak: c) 2 g/L NaF i d) 2.5 g/L NaF, nikla iz kupatila 6 i bakra iz kiselog kupatila 7

Na slici 5 grafički je prikazana hrapavost površine prevlake srebra ($Ra = 2,121 \mu m$), dobijene galvanostatskim putem iz kupatila 8, $\tau = 20 \text{ min}$. Pre prevlake srebra na hemijski pripremljenu površinu aluminijuma istaložena je prevlaka bakra iz kupatila 5, uz dodatak 1 g/L NaF, $\tau = 50 \text{ min}$, $j = 0.4 \text{ A/dm}^2$ i prevlaka bakra iz kupatila 7, $\tau = 15 \text{ min}$.



Slika 5 - Hrapavost prevlake srebra istaložene iz kupatila 8. Pre prevlake srebra istaložene su prevlake bakra iz kupatila 5, uz dodatak 1.0 g/L NaF i bakra iz kiselog kupatila 7

Poređenjem slike 5 sa slikama 4 (a – d) može se videti da je najveća hrapavost, kao i poroznost završne prevlake srebra na slici 5 ($Ra = 2,121 \mu m$). To govori o veoma bitnoj ulozi međuprevlake nikla na strukturu završne prevlake srebra.

ZAKLJUČAK

Za elektrohemijsko nanošenje kvalitetne prevlake srebra na aluminijum neophodna je odgovarajuća hemijska priprema površine aluminijuma.

Na tako pripremljenu površinu aluminijuma tada je moguće neposredno galvanostatskim putem izvršiti taloženje prevlake bakra i međuprevlake nikla. Prevlake srebra se tada mogu uspešno elektrohemijski taložiti na aluminijum iz kupatila 8: ($\text{Ag}_{(\text{met})}$ 25-35 g/L; $\text{KCN}_{(\text{slobodni})}$ 35-45 g/L; K_2CO_3 30-90 g/L, temperatura sobna; $j = 0.3-0.5 \text{ A/dm}^2$; specifični dodaci za sjaj i duktilnost; mešanje elektroлита). Prema pokazateljima hrapavosti prevlake srebra, najmanja hrapavost se dobija kada je u rastvoru prisutan natrijum-fluorid u koncentracijama do 1.0 g/L ($Ra = 0,955 - 0,973 \mu m$). Međuprevlaka nikla ima veliki uticaj na strukturu završne prevlake srebra, jer bez njenog nanošenja prevlaka srebra ima znatno veću hrapavost ($Ra = 2,121 \mu m$). Dobijene prevlake srebra imaju veoma dobru adheziju na aluminijumu u naznačenom opsegu koncentracija NaF.

Zahvalnica

Ovaj projekat je finansijski podržan od Ministarstva nauke i zaštite životne sredine pod istraživačkim projektom: "Taloženje ultrafinih prahova metala i legura i nanostrukturiranih površina elektrohemijskim postupcima" (No. 1420326).

LITERATURA

- [1] Yu. Ya. Lukomskii, V. K. Gorshkov, "Galvanicheskie i lakokrasochnye pokrytiya na aluminii i ego splavakh", Leningrad, 1985
- [2] M. Pourbax, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon, London, 1966, str. 168 – 176.

- [3] M. J. Pryor, D. S. Keir, J. Electrochem. Soc., 102 (1955) 605.
- [4] S. Đorđević, M. Maksimović, M. G. Pavlović, K. I. Popov, Galvanotehnika, Tehnička knjiga, Beograd, 2000., str. 1 – 529.
- [5] M. G. Pavlović, M. V. Tomić, Lj. J. Pavlović, *Zaštita materijala*, 46 (2005)23.
- [6] M. V. Tomić, Lj. J. Pavlović, M. G. Pavlović, *Zaštita materijala*, 47(2006)11.

SUMMARY

THE ROUGHNESS OF SILVER COATINGS ELECTRODEPOSITED ONTO ALUMINUM

In this paper the surface roughness of silver coatings electrodeposited as final coatings onto aluminum was analysed. The copper coating was electrodeposited as a basic coating directly onto aluminum. Afterward, nickel and copper coatings from acidic bath were deposited. Silver was electrodeposited on the acidic bath copper coating. Also the influence of fluorides in the solution for direct electrodeposition of basic copper coatings on the structure of the final silver coating was investigated. The surface roughness was measured with device TR 200. Silver coatings can be successfully electrodeposited as a final coating onto aluminum with nickel and copper intercoatings.

Key words: *electrochemical deposition, roughness, electroplating of silver, metal coatings, chemical preparation, intercoatings, final coating*