

*Орест КУНТИЙ<sup>1</sup>, Галина ЗОЗУЛЯ<sup>1</sup>, Сергій КОРНИЙ<sup>2</sup>*

## ОСАДЖЕННЯ МІДИ НА АЛЮМІНІЄВУ ПОВЕРХНЮ МЕТОДОМ ГАЛЬВАНІЧНОГО ЗАМІЩЕННЯ

<sup>1</sup>Національний університет “Львівська політехніка”  
вул. С. Бандери, 12, м. Львів, 79013. E-mail: kunty@ukr.net

<sup>2</sup>Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України  
вул. Наукова, 5, м. Львів, 79060

*Orest KUNTYI<sup>1</sup>, Galyna ZOZULYA<sup>1</sup>, Sergiy KORNIY<sup>2</sup>*

## COPPER DEPOSITION ON ALUMINUM SURFACES BY GALVANIC REPLACEMENT

<sup>1</sup>National University “Lviv Politechnic”  
12, S. Bandery Str., Lviv, 79013, Ukraine. E-mail: kunty@ukr.net

<sup>2</sup>Karpenko Physico-Mechanical Institute of the National Academy of Ukraine  
5, Naukova Str., Lviv, 79060, Ukraine

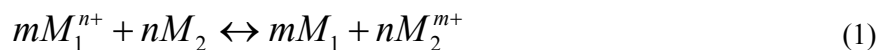
### ABSTRACT

The results of the research galvanic replacement copper by aluminum with sulfate ( $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ) and pyrophosphate ( $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)] + \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) solutions was shown. It is shown that the process is virtually without induction period. In sulfate solutions copper particles deposited on the surface of aluminum foil and powder not have good adhesion to the substrate was established. Moreover, they are non evenly distributed on the surface and marked by a wide range of sizes. Therefore, in such solutions galvanic replacement by aluminum can be used to produce copper powders of submicron size. In pyrophosphate solutions characteristically of deposition of copper of particles 100 ... 500 nm, which are evenly distributed on the aluminum surface. The density increases with increasing duration of galvanic replacement with the formation of porous copper films. Latest marked good adhesion to the substrate, which can be used as under-layer for electrochemical deposition functional galvanic coatings (copper plating, nickel plating, chrome plating) on aluminum surface.

**KEY WORDS:** *galvanic replacement, aluminum, copper, sulfate and pyrophosphate solutions.*

### ВСТУП

В останнє десятиліття нанесення металів на поверхню гальванічним заміщенням за реакцією (1) розглядають як один із перспективних методів одержання нових матеріалів [1–5] і нанесення металевих плівок або підшару під гальванічні покриття [6–8]. Притім спостерігається тенденція до вивчення умов формування мікро- і нанорозмірних частинок [1–3, 5, 7].



Гальванічне заміщення відбувається за електрохімічним механізмом, тому морфологія осаду та розміри частинок на поверхні підкладки залежать, насамперед, від різниці електродних потенціалів,  $\Delta E = E_{M_1^{n+}/M_1} - E_{M_2^{m+}/M_2}$  між відновлюваним металом  $M_1$  та металом відновником  $M_2$ . Чим більше значення  $\Delta E$ , що зумовлено природою металів  $M_1$  та  $M_2$  і складом розчину, тим більша швидкість процесу (1) й, відповідно, високими є значення густини струму на мікрокатадах. Це сприяє формуванню дрібнокристалічного чи дисперсного осаду. Однак наявність на підкладці щільної оксидної плівки ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ускладнює рівномірний розподіл і щільність мікроанодних і мікрокатодних ділянок. Тому підготовка поверхні та склад електроліту є важливими чинниками формування плівкового осаду під час процесу гальванічного заміщення.

Нанесення на алюмінієву поверхню металів гальванічним заміщенням є актуальним питанням в аспекті одержання нових функціональних матеріалів і формування підшару під елект-

рохімічні металеві покриття. Мета роботи – вивчити осадження міді на поверхню алюмінію гальванічним заміщенням у сульфатних і пірофосфатних розчинах для одержання мідного осаду з доброю адгезією до поверхні підкладки.

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

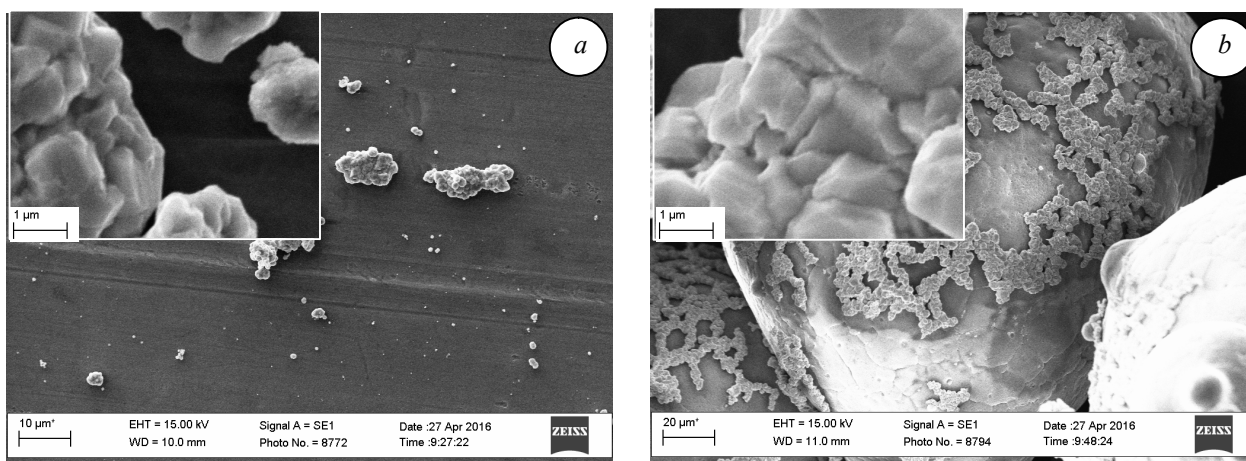
Осадження міді на алюмінієву поверхню здійснювали гальванічним заміщенням у розчинах  $(0.1 \dots 0.5)M \text{ CuSO}_4 + (0.1 \dots 0.5)M \text{ H}_2\text{SO}_4$  та  $0.1M \text{ CuSO}_4 + 0.5M \text{ Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  в діапазоні температур  $20 \dots 60 \text{ }^\circ\text{C}$ . Алюмінієву поверхню (порошок алюмінію та алюмінієву фольгу) попередньо знежирювали, травили послідовно у розчинах – 10%-му натрію гідроксиду та 5%-му флюоридної кислоти. Процес міднення проводили у термостатованому скляному посуді з об'ємом розчину  $50 \text{ cm}^3$  у гідродинамічному режимі. Після завершення процесу міднену поверхню промивали дистильованою водою, ізопропанолом і сушили за  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Морфологію осажденої міді на алюмінієвій поверхні вивчали за використання сканівного електронного мікроскопа ZEISS EVO 40XVP. Зображення поверхні отримували за допомогою реєстрації вторинних електронів (SE) шляхом сканування електронним пучком поверхні. Збудження вторинного випромінювання здійснювали пучком електронів з енергією  $15 \dots 20 \text{ keV}$ . Для обробки зображень застосовували пакет програмного забезпечення SMARTSEM.

Хімічний склад отриманих осадів досліджували за допомогою рентгенівського енергодисперсійного аналізу (EDX).

### РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

У кислих сульфатних електролітах  $(0.1 \dots 0.5)M \text{ CuSO}_4 + (0.1 \dots 0.5)M \text{ H}_2\text{SO}_4$  в діапазоні температур  $20 \dots 50 \text{ }^\circ\text{C}$  на поверхні алюмінієвих фольги (рис. 1, *a*) та порошку (рис. 1, *b*) характерно формування мідного осаду мікрористалічної структури. Притім осад утворюється уже на першій хвилині, що вказує на практичну відсутність індукційного періоду процесу гальванічного заміщення. Однак сульфатні розчини не забезпечують високої щільності заповнення поверхні алюмінію частинками міді та їх агломератами. Із збільшенням тривалості процесу спостерігається нерівномірний ріст агломератів в об'ємі (3D) без формування плівкового осаду. Окрім того, послаблюється адгезія мідних частинок до алюмінієвої поверхні і навіть їх осипання внаслідок травлення останньої. Отже, алюміній, як і магній [9], у кислих сульфатних розчинах купруму (II) сульфату придатний для одержання мідного порошку з мікронними розмірами частинок.

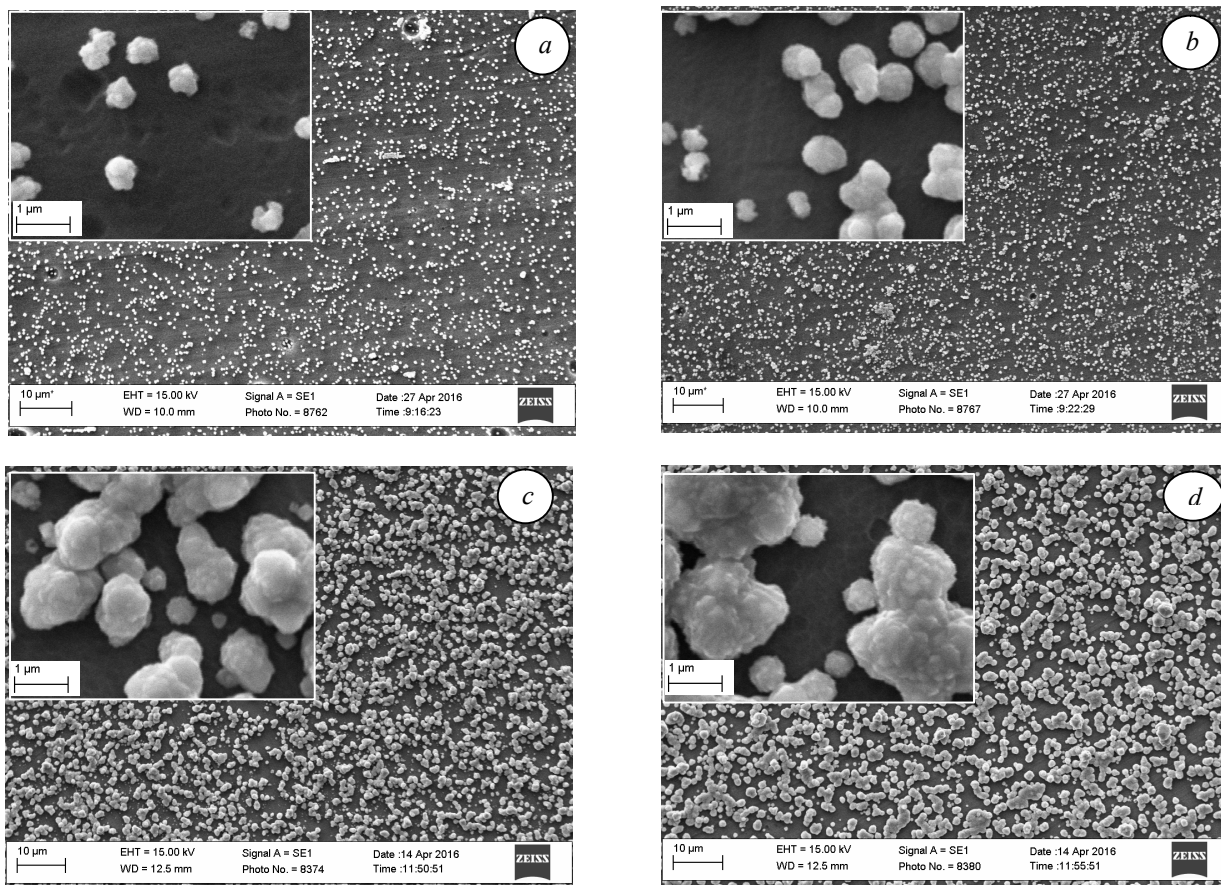


**Рис. 1.** SEM-зображення поверхні алюмінієвих фольги (*a*) та порошку (*b*) з осадом міді, одержаного гальванічним заміщенням у розчині  $0,25M \text{ CuSO}_4 + 0,25M \text{ H}_2\text{SO}_4$  за  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  протягом 2 хв.

**Fig. 1.** SEM-image of the surface of the aluminum of foil (*a*) and powder (*b*) with deposit of copper which was obtained by galvanic replacement in solution  $0,25M \text{ CuSO}_4 + 0,25M \text{ H}_2\text{SO}_4$  at  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  for 2 min.

У пірофосфатних розчинах, як і сульфатних, гальванічне заміщення міді також відбувається практично без індукційного періоду. Однак осад вирізняється рівномірним розподілом

частинок та їх агломератів на поверхні й високою щільністю її заповнення (рис. 2). Динаміка росту осаду така. У перші хвилини формуються анодні та катодні ділянки з утворенням на останніх частинок розміром 100...500 нм (рис. 2, *a*). У подальшому спостерігається, переважно, їх ріст (рис. 2, *b-d*). Притім переважає 2D ріст, що сприяє заповненню підкладки аж до утворення поруватої плівки.

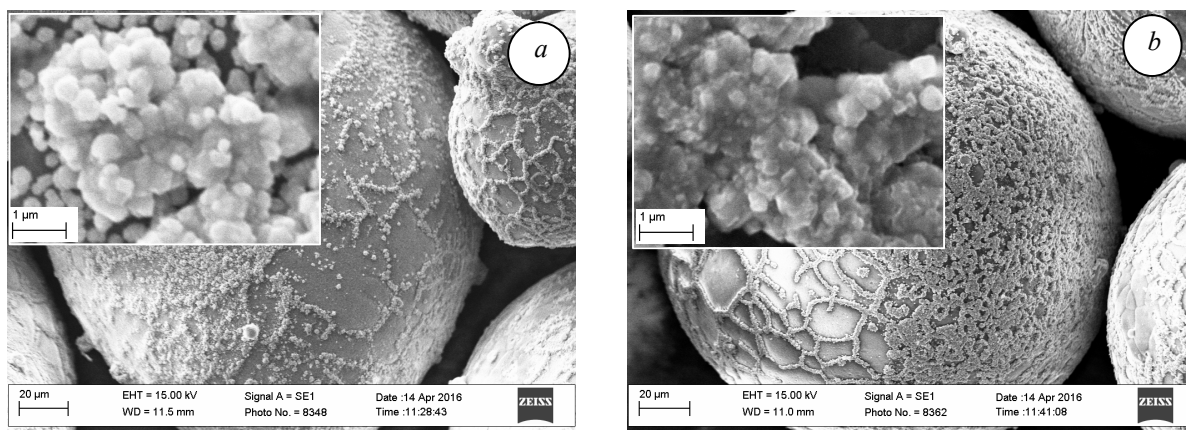


**Рис. 2.** SEM-зображення міді, осадженої гальванічним заміщенням із пірофосфатних розчинів на поверхні алюмінієвої фольги за 40 °C протягом 5 (*a*), 30 (*b*), 60 (*c*) та 90 (*d*) хв.

**Fig. 2.** SEM-image of copper, which was deposited by galvanic replacement from pyrophosphate solution on the surface of aluminum foil at 40 °C for 5 (*a*), 30 (*b*), 60 (*c*) and 90 (*d*) min.

Сформовані поруваті мідні плівки відзначаються високою адгезією до алюмінієвої поверхні, що, насамперед, зумовлено кислотністю розчину ( $\text{pH} = 7.5 \dots 9$ ). Вплив складу розчину, зокрема, співвідношення  $[\text{P}_2\text{O}_7^{4-}]:[\text{Cu}^{2+}]$  таке як за електрохімічного осадження – з його збільшенням зменшуються розміри частинок міді за рахунок зростання катодної поляризації. Це може бути використано для керованого формування розмірів структурних складових осаду. Показано, що подальше електрохімічне міднення таких зразків у пірофосфатних електролітах забезпечує утворення суцільних плівок і може бути застосовано як підшар під нікелювання, хромування інших функціональних гальванічних покриттів.

Аналогічна закономірність гальванічного осадження міді у пірофосфатних розчинах спостерігається на поверхні алюмінієвого порошку (рис. 3). Добра адгезія осаду міді, рівномірність розподілу на частинках і можливість керованого регулювання вмісту міді дає підстави для використання такої дисперсної системи алюміній-мідь у порошковій металургії.



**Рис. 3.** SEM-зображення міді, осадженої гальванічним заміщенням із пірофосфатних розчинів на поверхні алюмінієвого порошку за 40 °С протягом 30 (а) та 90 (б) хв.

**Fig. 3.** SEM-image of copper, which was deposited by galvanic replacement from pyrophosphate solution on the surface of aluminum powder at 40 °C for 30 (a) та 90 (b) min.

### ВИСНОВКИ

1. У розчинах  $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ , у широкому діапазоні концентрацій купруму(II) сульфату та сульфатної кислоти, гальванічне заміщення алюмінієм спричиняє утворення на поверхні підкладки (фольги або порошку) мікронних частинок міді з невисокою адгезією, що може бути використано для одержання високодисперсного мідного порошку.

2. У пірофосфатних розчинах  $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)] + \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  на алюмінієвій поверхні утворюється осад із частинок міді розмірами 100...500 нм, які рівномірно розподілені на поверхні підкладки. Із збільшенням тривалості процесу гальванічного заміщення щільність заповнення зростає, що забезпечує формування мідної плівки з доброю адгезією до поверхні підкладки. Останні можуть виконувати функцію підшару для електрохімічного нанесення функціональних покриттів (мідних, нікелевих, хромових) на алюмінієву поверхню.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Liu Y.-Ch., Yang Sh.-J. Improved surface-enhanced Raman scattering based on Ag–Au bimetal prepared by galvanic replacement reactions // *Electrochim. Acta.* – 2007. – V. 52, No. 5. – P. 1925-1931.
2. Silver Nano-Inkshuks on Germanium / M. Aizawa, A.M. Cooper, M. Malac, J.M. Buriak // *Nano Lett.* – 2005. – V. 5, No. 5. – P. 815-819.
3. Copper Galvanic Replacement on Aluminum from a Choline Chloride Based Ionic Liquid: Effect of Thiourea / R. Kang, J. Liang, B. Liu, Z. Peng // *J. Electrochem. Society.* – 2014. – V. 161. – P. D534-D539.
4. Fluoride-assisted galvanic replacement synthesis of Ag and Au dendrites on aluminum foil with enhanced SERS and catalytic activities / W. Ye, Y. Chen, F. Zhou, C. Wang, Y. Li // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V. 22. – P. 18327-18334.
5. Galvanic deposition of gold and palladium on magnesium by the method of substitution / O.Ya. Dobrovets'ka, O.I. Kuntiyi, G.I. Zozulya, I.V. Saldan, O.V. Reshetnyak // *Materials Science.* – 2015. – V. 51, No. 3. – P. 418-423.
6. Kuntiyi O.I. Silvering of magnesium by contact deposition in aqueous solution and DMFA medium // *Materials Science.* – 2006. – V. 42, No. 5. – P. 681-684.
7. Effect of Epitaxial Growth of Gold Nanoparticles on Si Substrates on Adhesion of Electrolessly Deposited Metal Films / N. Yamada, H. Atsushiba, S. Sakamoto, N. Fukumuro, S. Yae // *ECS Transactions.* – 2015. – V. 69. – P. 59-63.
8. Progress of electroplating and electroless plating on magnesium alloy / L.-P. Wu, J.-J. Zhao, Y.-P. Xie, Zh.-D. Yang // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* – 2010. – V. 20. – P. 630-637.
9. Кунтий О.І. Електрохімія та морфологія дисперсних металів. – Львів: Вид. НУ “Львівська політехніка”, 2008. – 208 с.