



<http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2021-19-6-23-31>

Оригинальная статья
Original paper

УДК 537.531:621.039.537-037.87

СОСТАВ, СТРУКТУРА И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ СЕРЕБРО- ВОЛЬФРАМ, СФОРМИРОВАННЫХ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ УЛЬТРАЗВУКА

Н.В. БОГУШ, А.А. ХМЫЛЬ, Л.К. КУШНЕР, Н.В. ДЕЖКУНОВ

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
(г. Минск, Республика Беларусь)*

Поступила в редакцию 24 марта 2021

© Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 2021

Аннотация. Исследовано влияние состава электролита и режима электролиза на состав, структуру и функциональные свойства композиционных электрохимических покрытий серебро-вольфрам. Установлено, что введение в состав электролита вольфрамата натрия и электроосаждение при воздействии ультразвука позволяет формировать содержащие оксиды вольфрама серебряные покрытия с уменьшенными размерами кристаллических зародышей. Применение ультразвуковых колебаний при электрохимическом осаждении расширяет возможности управления процессом нанесения покрытий и позволяет оптимизировать электрофизические и функциональные свойства композиционных электрохимических покрытий, получать более плотные мелкокристаллические осадки. Полученные покрытия также отличаются более высокой микротвердостью (на 10–50 %), износостойкостью (в 1,5–2 раза) и коррозионной стойкостью, а также обладают пониженным контактным сопротивлением. Показано, что использование ультразвуковых воздействий во время осаждения позволяет повышать допустимую плотность тока и способствует ускорению процесса осаждения.

Ключевые слова: серебро, ультразвуковые колебания, микротвердость, износостойкость, контактное электросопротивление, коррозионная стойкость.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Благодарности. Данная работа выполнена в рамках задания 2.3.11 ГПНИ Республики Беларусь «Функциональные и машиностроительные материалы и технологии, наноматериалы и нанотехнологии».

Для цитирования. Богуш Н.В., Хмыль А.А., Кушнер Л.К., Дежкунов Н.В. Состав, структура и функциональные свойства композиционных электрохимических покрытий серебро-вольфрам, сформированных при воздействии ультразвука. Доклады БГУИР. 2021; 19(6): 23-31.

COMPOSITION, STRUCTURE AND FUNCTIONAL PROPERTIES OF SILVER-TUNGSTEN COMPOSITION ELECTROCHEMISTRY COATINGS FORMED WITH THE HELP OF ULTRASOUND

NATALIA V. BOGUSH, ALEXANDER A. KHMYL, LARISSA K. KUSHNER,
NIKOLAY V. DEZHKUNOV

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (Minsk, Republic of Belarus)

Submitted 24 March 2021

© Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 2021

Abstract. Influence of electrolyte composition and deposition parameters on the composition, structure, physical-mechanical and functional properties of composite silver-tungsten coatings was studied. It was shown that addition of sodium tungstate in electrolyte and application of ultrasound at the electroplating leads to formation of silver layers that contains tungsten oxides and demonstrates lower crystalline nucleus. Application of ultrasound vibration at the electrochemical deposition increases ability for plating process control and allows to optimize electrophysical and functional properties of composite electrochemical coatings, to make dense fine crystalline thin layers. Obtained layers demonstrate increased microhardness (by 10–50 %), wear resistance (1,5–2 times), corrosion resistance and improved contact electrical resistance. It is shown that application of ultrasound effect to electrodeposition allows increased level of permissible current density and provides.

Keywords: silver, ultrasonic vibrations, microhardness, wear resistance, contact electrical resistance, corrosion resistance.

Conflict of interests. The authors declare no conflict of interests.

Gratitude. This work was carried out in the framework of assignment 2.3.11 of the State Scientific Inspection of the Republic of Belarus “Functional and engineering materials and technologies, nanomaterials and nanotechnologies”.

For citation. Bogush N.V., Khmyl A.A., Kushner L.K., Dezhkunov N.V. Composition, structure and functional properties of silver-tungsten composition electrochemistry coatings formed with the help of ultrasound. Doklady BGUIR. 2021; 19(6): 23-31.

Введение

Композиционные покрытия на основе серебра с тугоплавкими металлами, получаемые электрохимическим осаждением из водных растворов, находят широкое применение в различных изделиях электронной техники при формировании защитных токопроводящих слоев. Преимуществами метода являются высокая стабильность и управляемость процесса, возможность получения покрытий на подложках сложной формы, контроля структурных и эксплуатационных параметров формируемых осадков. Кроме состава электролита и параметров осаждения (плотность тока, температура, перемешивание и др.), также актуальным является исследование внешних факторов, оказывающих влияние на процесс получения покрытий.

При формировании тонкопленочных покрытий методом электрохимического осаждения широкое распространение для интенсификации процесса получили ультразвуковые колебания (УЗК) низкой частоты, что позволяет повысить скорость обмена электролита у катода и, соответственно, приводит к значительному увеличению предельной плотности тока [1]. Использование дополнительных методов интенсификации осаждения позволяет получать покрытия с более широким диапазоном эксплуатационных параметров и повышает производительность оборудования при практическом внедрении разработанной технологии.

Методика эксперимента

Для исследований в качестве базового использовался сульфатно-аммониевый электролит серебрения с добавлением вольфрамата натрия, концентрация которого в электролите составляет от 1,5 до 35 г/л [2]. Для интенсификации процесса электроосаждения использовали разработанную в Белорусской государственном университете информатики и радиоэлектроники экспериментальную ультразвуковую ванну с пьезокерамическим излучателем [3].

Анализ химического состава и структуры осадков, исследование физико-механических и функциональных свойств покрытий проводились в соответствии с методиками, приведенными в [2, 4]. Количественную оценку коррозионной стойкости покрытий осуществляли по изменению массы образцов после нахождения их в 3 % растворе NaCl в течение 72 ч [5].

Результаты исследований и их обсуждение

При изучении структуры металлических и композиционных покрытий установлено, что основными параметрами, определяющими структуру осадков, являются скорость образования и роста новых зародышей.

На рис. 1 представлены фотографии микроструктуры покрытий серебром и композиционных электрохимических покрытий (КЭП) серебро-вольфрам в зависимости от состава электролита и режимов электролиза, полученные методом сканирующей электронной микроскопии.

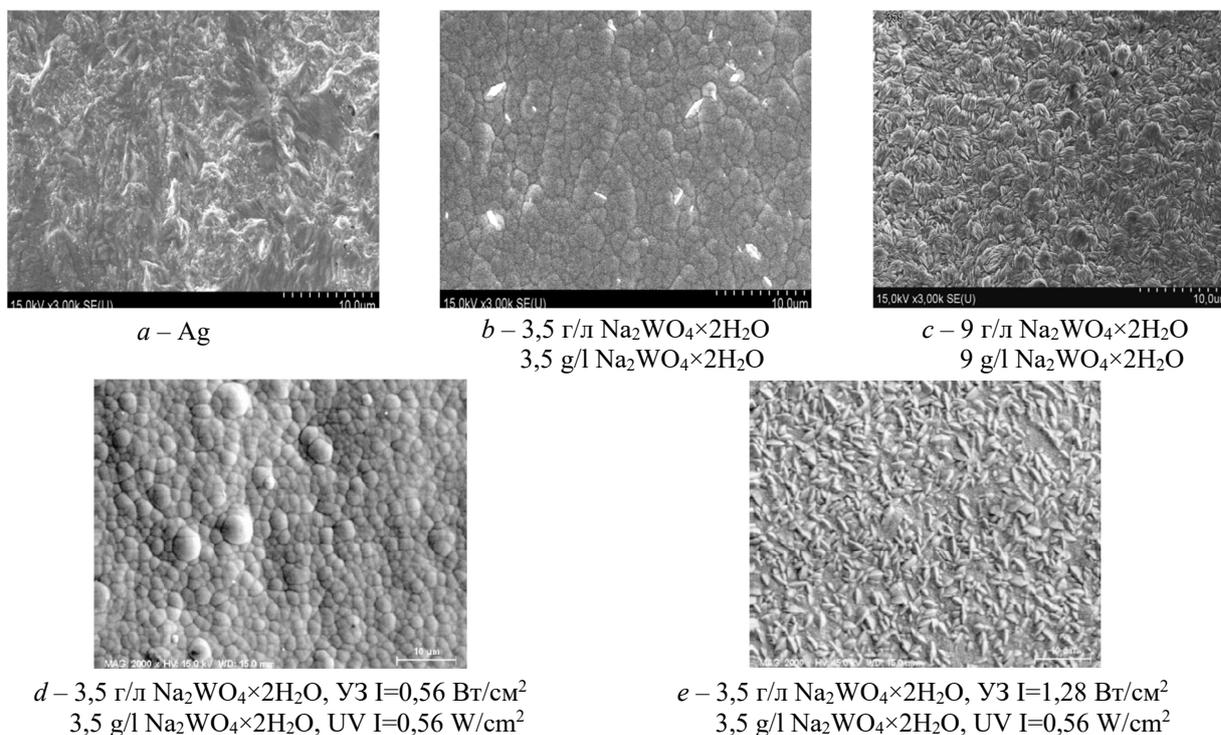


Рис. 1. Микроструктура покрытий на основе серебра ($i = 0,7 \text{ А/дм}^2$)

Fig. 1. Microstructure of the silver base coatings ($i = 0,7 \text{ A/dm}^2$)

Сравнительный анализ изображений кристаллической структуры на рис. 1 показывает, что серебряное покрытие, полученное на постоянном токе, имеет неоднородную развитую поверхность, крупнозернистое, сформировано из сросшихся кристаллитов различной величины.

Введение в электролит серебрения растворимой соли вольфрама существенно влияет на структуру поверхности осадков. Они становятся более мелкозернистыми с четко очерченными границами зерен. Повышение концентрации вольфрамата натрия в электролите от 3,5 до 9 г/л приводит к уменьшению размера кристаллитов (соответственно 1,15 и 1,04 мкм) при плотности тока $0,7 \text{ А/дм}^2$ и изменению структуры границ зерен от четко очерченных до сглаженных гранулированных (рис. 1).

Использование при гальваническом осаждении ультразвуковых колебаний интенсивностью 0,56 или 1,28 Вт/см² позволяет получать полублестящие плотноупакованные и мелкокристаллические покрытия (рис.1, *d, e*). Увеличение интенсивности ультразвука приводит к росту содержания вольфрама и кислорода в осадке и уменьшению размера зерна (табл. 1, рис. 1, *d, e*), что обусловлено повышением скорости диффузионных процессов в электролите и на поверхности осадка.

Результаты исследования элементного состава покрытий серебро-вольфрам с помощью ЭДХ-спектроскопии приведены на рис. 2 и в табл. 1.

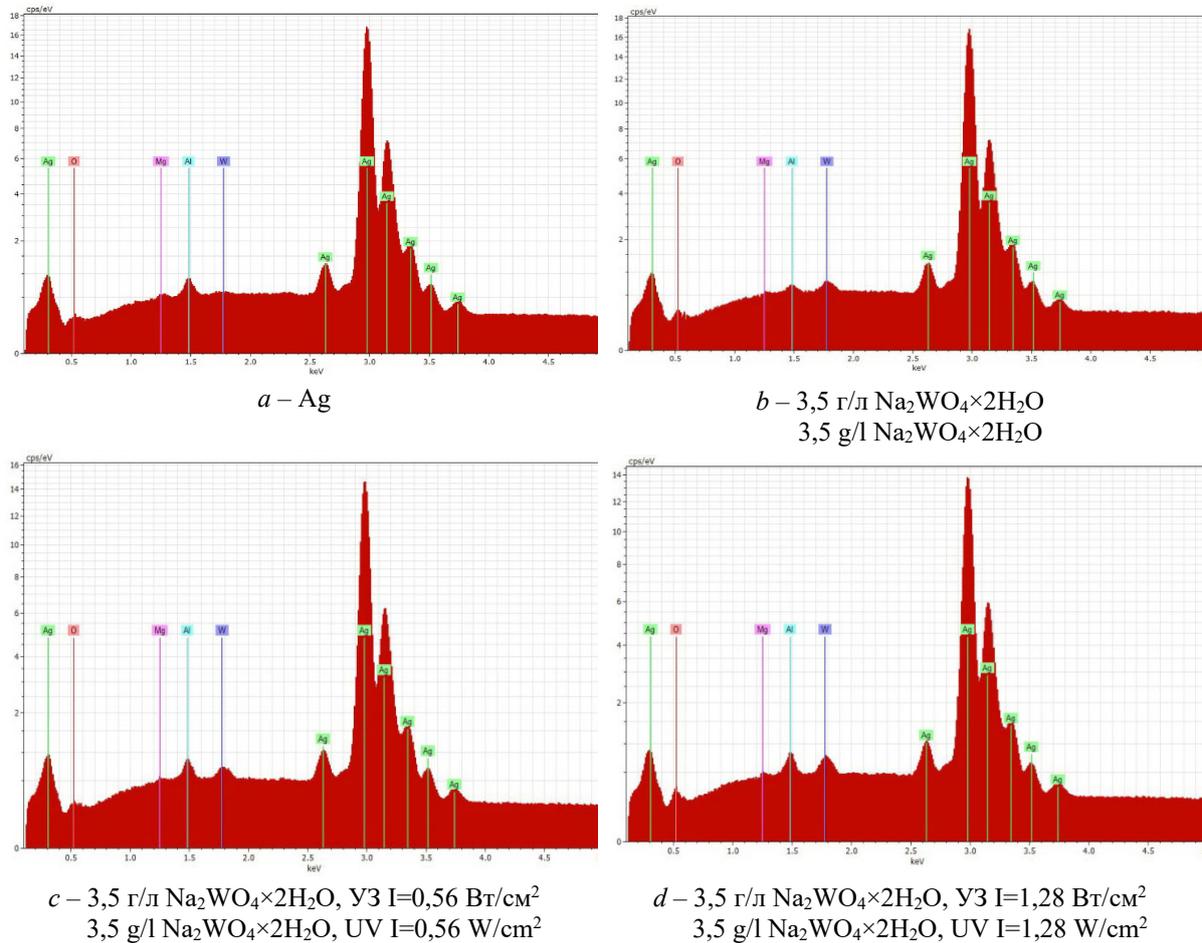


Рис. 2. ЭДХ-спектры покрытий на основе серебра
Fig. 2. EDX-spectrums of the silver base coatings

Таблица 1. Результаты ЭДХ-спектроскопического исследования элементного состава покрытий на основе серебра

Table 1. Results of the EDX-spectroscopic research of the silver base coatings elemental composition

Концентрация Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O, г/л Concentration Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O, g/l	Интенсивность ультразвука, Вт/см ² Ultrasound intensity, W/cm ²	Элементный состав покрытия Elemental composition of the coating					
		Ag		W		O	
		мас. % wt %	ат. % at %	мас. % wt %	ат. % at %	мас. % wt %	ат. % at %
0	0	99,29	95,38	00,00	00,00	0,71	4,62
3,5	0	98,24	93,84	0,88	0,49	0,88	5,67
9	0	97,44	92,54	1,53	0,85	1,03	6,60
3,5	0,56	98,35	93,84	0,76	0,43	0,89	5,74
3,5	1,28	96,89	89,89	1,63	0,89	1,47	9,22

Анализ элементного состава покрытий показал, что в серебряных пленках имеется небольшое количество примеси кислорода. При введении в состав электролита 3,5 г/л $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ в покрытие установлено наличие 0,88 мас. % вольфрама, 0,88 мас. % кислорода, а остальное – серебро. Увеличение количества вольфрамата натрия в электролите приводит к закономерному повышению содержания вольфрама в покрытии, и между ними существует, как было установлено ранее [2], полулогарифмическая зависимость.

Изменения в структуре и составе покрытий, которые произошли при их формировании в ультразвуковом поле, оказали соответствующее влияние на физико-механические, функциональные и коррозионные свойства формируемых тонкопленочных материалов. Результаты изменения микротвердости покрытий серебро-вольфрам при воздействии ультразвука разной интенсивности во время осаждения приведены на рис. 3.

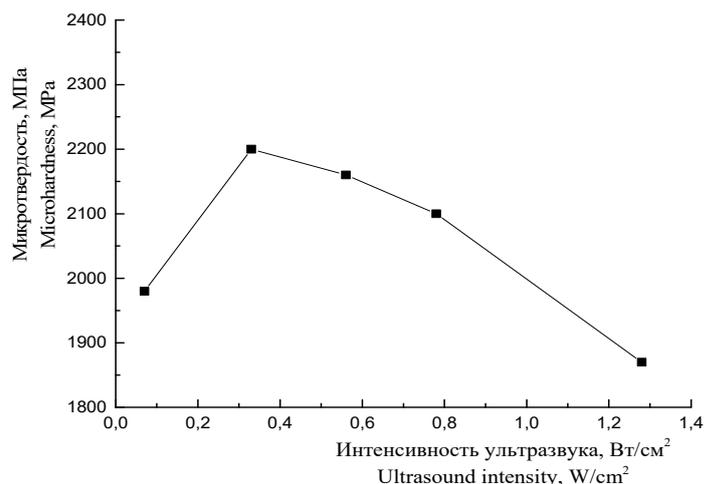


Рис. 3. Влияние ультразвука на микротвердость покрытий серебро-вольфрам (3,5 г/л $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, $i = 0,7 \text{ A/дм}^2$)

Fig. 3. Influence of ultrasound on the silver-tungsten coatings microhardness (3,5 g/l $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, $i = 0,7 \text{ A/dm}^2$)

Введение в гальваническую ванну 3,5÷9 г/л вольфрамата натрия увеличивает микротвердость с 1680 до 1900 МПа. Как следует из рис. 3, электроосаждение при воздействии ультразвука приводит к значительному повышению микротвердости покрытия серебро-вольфрам (до 1875–2200 МПа). При интенсивности ультразвука 0,2–0,5 Вт/см² можно увеличить твердость покрытий от 1900 до 2200 МПа. Такое существенное увеличение показателя объясняется формированием покрытий серебро-вольфрам с повышенным содержанием вольфрама и мелкокристаллической однородной по размеру зерна структурой. Как известно [6], малые размеры отдельных кристаллитов препятствуют скольжению плоскостей, вдоль которых происходит деформация кристаллов, и способствуют дисперсионному упрочнению покрытия.

Влияние состава электролита и плотности тока осаждения на износостойкость КЭП серебро-вольфрам представлено в [2]. Объемный износ серебряного покрытия при плотности тока 0,7 А/дм² составляет $3,85 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3$, а коэффициент трения 0,31. Введение в состав электролита вольфрамата натрия позволяет значительно снизить величину объемного износа (до $0,75\text{--}1,5 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3$) и коэффициент трения до 0,18 [2]. Это можно объяснить формированием более мелкокристаллических осадков со сглаженным микрорельефом. Влияние ультразвука на объемный износ покрытия серебро-вольфрам представлено на рис. 4.

Показано, что использование ультразвука при электрохимическом осаждении покрытий серебро-вольфрам позволило формировать полублестящие плотные мелкокристаллические пленки с износостойкостью, в 1,5–2,2 раза превышающей износостойкость покрытий, полученных без ультразвука.

Причинами такого увеличения износостойкости являются существенное измельчение структуры КЭП, более плотная упаковка кристаллитов и увеличение опорной поверхности за счет сглаживания его микрорельефа, что обеспечивает мягкое скольжение контртела.

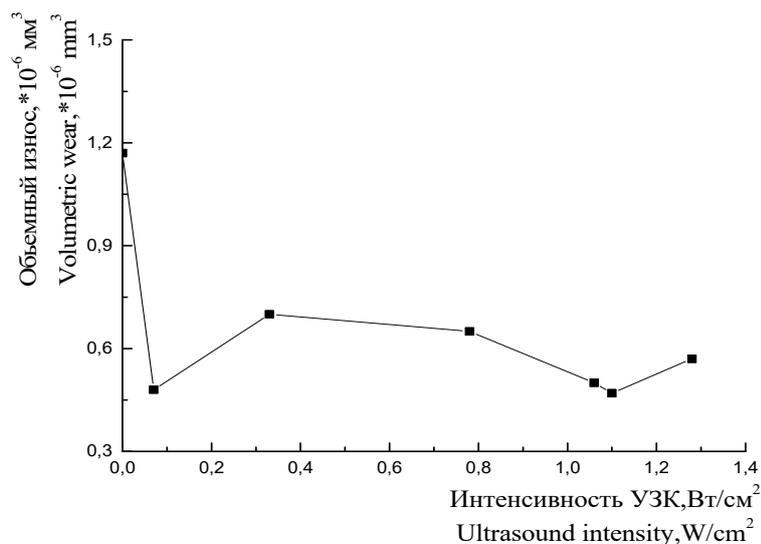


Рис. 4. Влияние ультразвука на износостойкость композиционных покрытий серебро-вольфрам (3,5 г/л Na₂WO₄×2H₂O, *i* = 0,7 А/дм²)

Fig. 4. Influence of ultrasound on the silver-tungsten coatings wear resistance (3,5 g/l Na₂WO₄×2H₂O, *i* = 0,7 A/dm²)

Изменение величины контактного электросопротивления покрытий серебро-вольфрам, полученных при воздействии ультразвуковых колебаний, приведено в табл.2.

Таблица 2. Влияние интенсивности ультразвука и плотности тока на величину контактного электросопротивления покрытий серебро-вольфрам (3,5 г/л Na₂WO₄×2H₂O)

Table 2. Influence of ultrasound and current density on the silver-tungsten coatings contact resistance (3,5 g/l Na₂WO₄×2H₂O)

Плотность тока, А/дм ² Current density, A/dm ²	Интенсивность ультразвука, Вт/см ² Ultrasound intensity, W/cm ²	Контактное электросопротивление, мОм Contact resistance, mΩ	Плотность тока, А/дм ² Current density, A/dm ²	Интенсивность ультразвука, Вт/см ² Ultrasound intensity, W/cm ²	Контактное электросопротивление, мОм Contact resistance, mΩ
0,7 (Ag)	0	0,7	0,3	0,56	1,64
0,7 (Ag)	1,28	0,7	0,7	0,56	1,51
0,7	0	2,4	1,5	0,56	1,67
0,3	0,07	1,77	0,3	1,28	1,60
0,7	0,07	1,70	0,7	1,28	1,75
1,5	0,07	1,78	1,5	1,28	1,63

Установлено, что применение ультразвука при осаждении КЭП на основе серебра снижает значение контактного электросопротивления покрытий серебро-вольфрам с 2,4 до 1,51 мОм при плотности тока 0,7 А/дм² по сравнению с покрытиями, осажденными на постоянном токе. При этом увеличение плотности тока при постоянной интенсивности ультразвука практически не влияет на контактное электросопротивление формируемых покрытий серебро-вольфрам.

Использование ультразвуковых колебаний в процессе электролиза оказывает существенное влияние на кинетику диффузионных и электрохимических процессов: снимает диффузионные ограничения, выравнивает скорости химической и электрохимической реакций, удаляет из катодной области продукты этих реакций, создает условия для формирования мелкокристаллической структуры покрытия, сглаживает микрорельеф его поверхности (рис. 1).

Влияние состава электролита и режимов осаждения на коррозионную стойкость покрытий на основе серебра (3,5 г/л Na₂WO₄×2H₂O в электролите) представлено в табл. 3.

Таблица 3. Влияние состава электролита и плотности тока на защитные свойства покрытий на основе серебра

Table 3. Influence of electrolyte composition and current density on the silver base coatings protective properties

Плотность тока, А/дм ² Current density, A/dm ²	Толщина покрытия, мкм Coating thickness, μm	Скорость коррозии, г/(м ² ·ч) Corrosion rate, g/(m ² ·h)	
		серебро silver	серебро-вольфрам silver-tungsten
0,3	1	0,087	0,059
	3	0,090	0,056
	5	0,101	0,043
0,5	1	0,080	0,056
	3	0,079	0,031
	5	0,076	0,010
0,7	1	0,104	0,078
	3	0,087	0,073
	5	0,101	0,064
1	1	0,080	0,066
	3	0,083	0,024
	5	0,125	0,042
1,5	1	0,111	0,135
	3	0,142	0,128
	5	0,108	0,109

Анализ представленных данных показывает, что скорость коррозии покрытий серебро-вольфрам значительно ниже по сравнению с серебряным покрытием, полученным в аналогичных условиях. Это объясняется высокой плотностью упаковки кристаллических зародышей и снижением уровня межкристаллитной коррозии между ними, а также сглаженным микрорельефом поверхности. В табл. 4 приведены данные по влиянию УЗК на коррозионную стойкость КЭП на основе серебра.

Таблица 4. Влияние ультразвука на коррозионную стойкость КЭП на основе серебра (3,5 г/л Na₂WO₄×2H₂O)

Table 4. Influence of ultrasound on the silver base coatings corrosion resistance (3,5 g/l Na₂WO₄×2H₂O)

Плотность тока, А/дм ² Current density, A/dm ²	Толщина покрытия, мкм Coating thickness, μm	Скорость коррозии, г/(м ² ·ч) Corrosion rate, g/(m ² ·h)			
		интенсивность ультразвука, Вт/см ² ultrasound intensity, W/cm ²			
		0	0,07	0,56	1,28
0,3	1	0,059	0,076	0,097	0,069
	3	0,056	0,063	0,083	0,063
	5	0,043	0,083	0,104	0,055
0,7	1	0,078	0,090	0,097	0,153
	3	0,073	0,055	0,049	0,076
	5	0,064	0,053	0,09	0,076
1,5	1	0,135	0,055	0,097	0,055
	3	0,128	0,063	0,090	0,111
	5	0,109	0,090	0,083	0,090

Ультразвук неоднозначно влияет на коррозионную стойкость покрытий серебро-вольфрам. Оптимальные показатели получились при осаждении покрытий при интенсивности ультразвука 0,07 Вт/см². Снижение пористости и формирование покрытия с более однородной структурой при воздействии ультразвука, уменьшение содержания примесей, перемешивание и дегазация электролита приводят к повышению коррозионной стойкости, особенно при высокой плотности тока.

Анализ представленных данных показывает, что использование УЗК в процессе электролиза обеспечивает не только повышение качества и формирование тонкопленочных покрытий с высокой производительностью, но и возможность интенсификации процесса осаждения.

Заключение

В работе показано, что применение ультразвука и вольфрамата натрия в электролите существенно улучшает структуру КЭП. Структура осадков измельчается, они становятся более мелкокристаллическими и плотноупакованными со сглаженным микрорельефом поверхности, на которой исчезают границы между кристаллическими зёрнами. Использование ультразвуковых колебаний в процессе электролиза способствует увеличению скорости обновления электролита у поверхности катода, выравниванию скоростей протекающих на нем химических и электрохимических реакций, повышению предельной катодной плотности тока. Это способствует снижению контактного электросопротивления материала, повышению его коррозионной стойкости, а также экономии драгметалла.

Список литературы

1. Kushner L.K., Kuzmar I.I., Khmyl A.A., Dezkunov N.V. Nanocomposite nickel plating under non-stationary electrolysis. *Nanoscience and Technology: An International Journal. Special Issue: Fullerenes and Nanostructures in Condensed Matter*. 2019;10(4):355-363.
2. Богуш Н.В., Хмыль А.А., Кушнер Л.К. Структура и физико-механические свойства композиционных покрытий серебро-вольфрам, полученных электрохимическим осаждением. *Доклады БГУИР*. 2017;5(107):54-61.
3. Дежкунов Н.В. Оборудование для ультразвуковой интенсификации гальванических техпроцессов. *Материалы докладов III РНТС «Создание новых и совершенствование действующих технологий и оборудования нанесения гальванических и их замещающих покрытий», 5–6 дек. 2013 г., Минск, Беларусь*. Минск: БГТУ; 2013:82-86.
4. Василец В.К. Влияние параметров электрического тока и ультразвуковых колебаний на микроструктуру и свойства электрохимических покрытий сплавом олово-висмут. *Проблемы физики, математики и техники*. 2016;3(28):7-12.
5. Хмыль А.А. Влияние ультразвука на коррозионную стойкость гальванических покрытий. *Современные средства связи: материалы XVII Международной научно-технической конференции, 16–18 окт. 2012 г., Минск, Беларусь*. Минск: ВГКС; 2012:150-151.

References

1. Kushner L.K., Kuzmar I.I., Khmyl A.A., Dezkunov N.V. Nanocomposite nickel plating under non-stationary electrolysis. *Nanoscience and Technology: An International Journal. Special Issue: Fullerenes and Nanostructures in Condensed Matter*. 2019;10(4):355-363.
2. Bogush N.V., Khmyl A.A., Kushner L.K. [Structure and physical-mechanical properties electroplated of AG-W composition coatings]. *Doklady BGUIR = Doklady BGUIR*. 2017;5(107):54-61. (In Russ.)
3. Dezkunov N.V. [Equipment for ultrasonic intensification of galvanic technological processes]. *Materials of reports III RSTS "Creation of new and improvement of existing technologies and equipment, application of electroplating and their replacement coatings", 5–6 Dec. 2013, Minsk, Belarus*. Minsk: BSTU; 2013:82-86. (In Russ.)
4. Vasilec V.K. [Influence of parameters of electric current and ultrasonic vibrations on the microstructure and properties of electrochemical coatings with a tin-bismuth alloy]. *Problems of physics, mathematics and technology*. 2016;3(28):7-12. (In Russ.)
5. Khmyl A.A. [Influence of ultrasound on the corrosion resistance of electroplated coatings]. *Modern means of communication: materials of XVII International scientific and technical conference, 16–18 oct. 2012, Minsk, Belarus*. Minsk: VGKS; 2012:150-151. (In Russ.)

Вклад авторов

Богуш Н.В. проводила экспериментальные исследования, обрабатывала результаты, разрабатывала методики эксперимента, принимала участие в обсуждении результатов.

Хмыль А.А. обеспечивал руководство исследованиями, принимал участие в обсуждении результатов.

Кушнер Л.К. принимала участие в планировании эксперимента, обработке результатов, обсуждении выводов по работе.

Дежкунов Н.В. разработал УЗ оборудование и методики осаждения в ультразвуковом поле.

Authors' contribution

Bogush N.V. conducted experimental researches, processed results, developed experimental methods, took part in discussing of the results.

Khmyl A.A. provided research guidance, took part in the discussion of the results.

Kushner L.K. took part in planning of the experiment, processing the results, discussing the conclusions of the work.

Dezhkunov N.V. developed ultrasonic equipment and deposition methods in the ultrasonic field.

Сведения об авторах

Богуш Н.В., научный сотрудник НИЧ Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Хмыль А.А., д.т.н., профессор Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Кушнер Л.К., старший научный сотрудник НИЧ Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Дежкунов Н.В., к.т.н., доцент, заведующий НИЛ 5.2 НИЧ Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Адрес для корреспонденции

220013, Республика Беларусь,
г. Минск, ул. П. Бровки, 6,
Белорусский государственный
университет информатики и радиоэлектроники;
тел. +375-17-293-22-09;
e-mail: nbogush@bsuir.by
Богуш Наталья Валерьевна

Information about the authors

Bogush N.V., Researcher of R&D Department of the Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics.

Khmyl A.A., D.Sc., Professor of the Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics.

Kushner L.K., Senior Researcher of R&D Department of the Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics.

Dezhkunov N.V., PhD, Assistant Professor, Head of the Laboratory 5.4 of the Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics.

Address for correspondence

220013, Republic of Belarus,
Minsk, P. Brovka str., 6,
Belarusian State University
of Informatics and Radioelectronics;
tel. +375-17-293-22-09;
e-mail: : nbogush@bsuir.by
Bogush Natalia Valerievna