

УДК 621.357.7

ВЛИЯНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ТОКОВ НА СОСТАВ, ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ СЕРЕБРО-ВОЛЬФРАМ

Н.В. БОГУЩ, А.А. ХМЫЛЬ, Л.К. КУШНЕР

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Республика Беларусь

Поступила в редакцию 29 июня 2017

Аннотация. Исследовано влияние импульсного и реверсированного тока на состав, физико-механические и функциональные свойства покрытий серебро-вольфрам. Установлено, что введение в состав серебряного осадка оксидов вольфрама, осаждение на импульсном и реверсированном токе позволяет уменьшить размер зерна, повысить микротвердость и износостойкость. Осаждение слоев на периодических токах повышает эффективность процесса и расширяет технологические возможности управления электрофизическими свойствами композиционных электрохимических покрытий.

Ключевые слова: серебро, вольфрам, оксид вольфрама, периодический ток, импульсный и реверсированный ток.

Abstract. Influence of pulse and reverse current on the composition, physical-mechanical and functional properties of Ag-W coatings was studied. It's established that adding tungsten oxides to composition of silver coating, depositing with pulse and reverse currents allow to reduce a grit size, to increase microhardness and wear resistance. Depositing of coatings with periodic currents increases a process efficiency and expands a technological capabilities of the electrophysical properties control of the electroplated composite coatings.

Keywords: silver, tungsten, tungsten oxide, periodic current, pulse and reverse current.

Doklady BGUIR. 2018, Vol. 116, No. 6, pp. 46-51
Influence of periodic currents on the composition,
physical-mechanical and functional properties of the electroplated composite Ag-W coatings
N.V. Bogush, A.A. Khmyl, L.K. Kushner

Введение

Как известно [1], применение периодических токов в гальванотехнике вызывает существенные изменения кинетических закономерностей осаждения тонкопленочных материалов и позволяет расширить границы их эксплуатационных свойств: улучшить адгезионную прочность покрытий с основой, уменьшить размер зерна, пористость и наводороживаемость, повысить микротвердость и износостойкость, снизить контактное сопротивление и увеличить коррозионную стойкость. Поэтому исследование процессов формирования импульсными и реверсированными токами (ИТ и РТ) композиционных электрохимических покрытий (КЭП), в которых один из металлов разряжается на катоде в виде окисла, присоединяя кислород, что характерно для тугоплавких металлов [2], имеет не только важное научное значение, но и представляет интерес для практического использования. Оно позволит генерировать новый класс композиционно-модулированных структур для высоковольтных цепей, которые обладают уникальными свойствами.

Методика эксперимента

Для исследований в качестве базового использовался электролит следующего состава (г/л): серебро азотнокислое AgNO_3 – 35; сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 170; вольфрамат натрия $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 1,5–35; аммиак (25 %) NH_4OH ; $\text{pH} = 9$ –10; температура электролита – 18...25 °С. Нанесение покрытий проводили с помощью специального высокочастотного программно-управляемого источника питания ИП 24-5, предназначенного для формирования в гальванической ванне как постоянного тока (ПТ), так и тока положительной и отрицательной полярности; максимальный ток нагрузки источника питания 5 А, частота следования импульсов тока изменялась в диапазоне 10–1000 Гц.

Анализ химического состава осадков, измерение физико-механических свойств покрытий проводились в соответствии с методиками, приведенными в [2].

Исследование паяемости покрытий включало определение коэффициента растекания дозированной заготовки припоя ПОС-61 массой 250 мг в присутствии спиртоканифольного флюса при температуре 220 ± 5 °С.

Результаты исследований и их обсуждение

Исследование процесса формирования композиционных покрытий серебро-вольфрам в сульфатноаммиачном электролите серебрения на постоянном токе показало, что вольфрам в пленке присутствует главным образом в форме WO_x [2]. Атомная концентрация кислорода в покрытии приблизительно в 3 раза больше, чем вольфрама. Использование для осаждения периодических токов приводит к росту содержания вольфрама в осадке (табл. 1). Оно несколько увеличивается с ростом скважности импульсов, что, по мнению авторов, обусловлено увеличением амплитудной плотности тока и способствует разряду ионов при более электроотрицательных значениях катодного потенциала. При пониженной частоте (10 Гц) вследствие увеличения значений потенциала и амплитуды его колебаний покрытия обогащаются вольфрамом. Наименьшее количество вольфрама включается в осадок при частоте 100 Гц. Состав покрытий, полученных на реверсированном токе, мало зависит от его параметров (содержание W составляет 1,55–1,88 мас.%).

Таблица 1. Зависимость состава композиционных покрытий серебро-вольфрам от условий их формирования (3,5 г/л $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $i_{\text{к ср}} = 0,7$ А/дм²)

| Режим электролиза | Содержание W в покрытии, мас. % | Режим электролиза | Содержание W в покрытии, мас. % |
|--|---------------------------------|---|---------------------------------|
| Постоянный ток | 1,06 | $f = 1000; q = 1,25$ | 1,13 |
| Импульсный ток: частота f , Гц; скважность q | | $f = 1000; q = 2$ | 1,28 |
| $f = 10; q = 1,25$ | 1,82 | $f = 1000; q = 2,5$ | 1,37 |
| $f = 10; q = 2$ | 2,16 | $f = 1000; q = 5$ | 1,31 |
| $f = 10; q = 2,5$ | 1,84 | Реверсированный ток, $\tau_{\text{пр}}; \tau_{\text{обр}}$, мс | |
| $f = 10; q = 5$ | 1,00 | 1:0,1 | 1,55 |
| $f = 100; q = 1,25$ | 0,74 | 3:1 | 1,88 |
| $f = 100; q = 2$ | 0,90 | 5:1 | 1,65 |
| $f = 100; q = 2,5$ | 1,63 | 10:1 | 1,88 |
| $f = 100; q = 5$ | 0,70 | 100:10 | 1,73 |

Анализ полученных данных показывает, что при импульсном электролизе формируется более дефектная структура с малыми размерами блоков мозаики, большим количеством дислокаций. Коррозийно-химическое поведение любого металла в наибольшей степени зависит от его тонкой структуры, поскольку дефекты кристаллической решетки являются активными центрами адсорбции компонентов раствора. В местах выхода на поверхность дислокаций (особенно свежих) создаются условия для образования соединений металла с кислородом. Это вызвано высокой адсорбционной способностью линейных дефектов и значительной подвижностью в них атомов металла. Тогда большая почти на порядок при импульсном электролизе плотность дислокаций, расположенных по границе зерен, мелкокристалличность осадков и тем самым большая протяженность границ зерен способствуют усиленной адсорбции кислорода. Это обеспечивает пассивацию и способствует образованию пленки с очень высокими защитными свойствами [3].

В работе [2] показано, что введение в электролит серебрения соли вольфрамата натрия резко изменяет характер поверхности осадков. При импульсном электролизе они становятся более мелкозернистыми с четко очерченными границами зерен (рис. 1, б). При относительно больших количествах электричества в обратных импульсах или значительных длительностях их протекания растворяются не только грани растущих кристаллов, но и границы зерен. Это объясняет более крупнозернистую структуру покрытий серебро-вольфрам, осажденных с помощью реверсированного электролиза (рис. 1, в). Пауза оказывает неоднозначное влияние на процесс кристаллизации при осаждении на импульсном токе. В частности, на частотах 10 и 100 Гц вследствие пассивации уступов на слоях роста серебряных осадков наблюдается потеря устойчивости плоского роста граней кристаллов (рост иглообразных кристаллов). При более высоких частотах пассивация произойти не успевает (рис. 1, з–е).

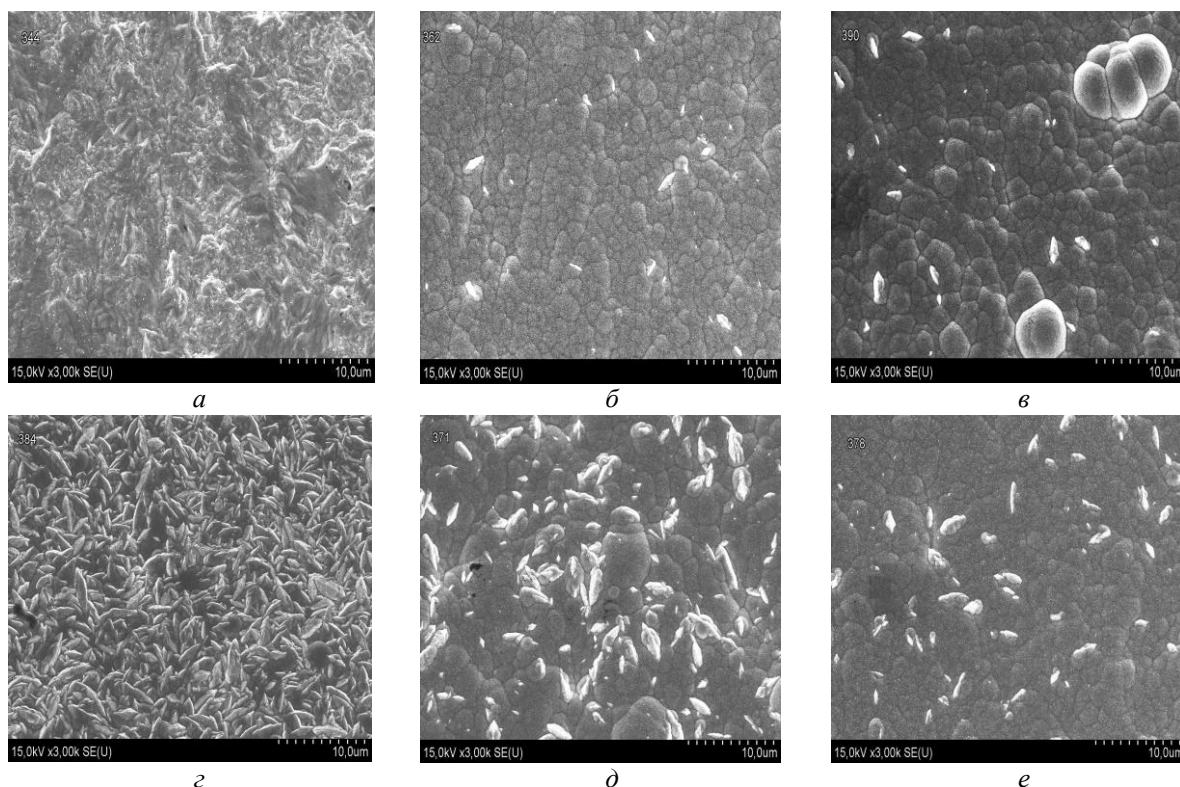


Рис. 1. Микроструктура КЭП серебро-вольфрам, полученных при различных условиях формирования ($3,5 \text{ г/л Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, $i_{\text{ср}}=0,7 \text{ А/дм}^2$): а – ПТ (Ag); б – ПТ; в – РТ, $\tau_{\text{пр}}:\tau_{\text{обр}} = 1:0,1 \text{ мс}$; з – ИТ, $f = 10 \text{ Гц}$, $q = 1,25$; д – ИТ, $f = 100 \text{ Гц}$, $q = 1,25$; е – ИТ, $f = 1000 \text{ Гц}$, $q = 1,25$

Одним из основных функциональных свойств серебряных покрытий является микротвердость. В электролитах, не содержащих легирующих компонентов, она колеблется от 900 до 1200 МПа. Введение в состав электролита серебрения вольфрамата натрия в количестве от 1,5 до 35 г/л и осаждение на постоянном токе приводят к увеличению микротвердости наносимых слоев до 1700–1850 МПа, при этом максимальное значение твердости получено при концентрации $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, равной 9 г/л [2]. Периодические токи оказывают на микротвердость более сложное и неоднозначное влияние (рис. 2, 3). Это обусловлено изменением механизма электрокристаллизации, с одной стороны, и изменением содержания легирующего компонента, с другой. Как видно из рис. 2, микротвердость композиционных серебряных покрытий, осажденных на импульсном токе, возрастает с увеличением частоты поляризующего тока и скважности и достигает максимума в 2340 МПа при $f = 1000 \text{ Гц}$ и $q = 5$. Это связано с ростом амплитуды импульсного тока и увеличением длительности паузы, что способствует измельчению структуры покрытия, повышает скорость образования кристаллических зародышей и увеличивает число дефектов в кристаллической решетке. Наименьшая твердость 1380 МПа получена при скважности 2,5 и частоте 10 Гц, что соответствует наиболее равновесным условиям формирования осадков и минимальным внутренним напряжениям.

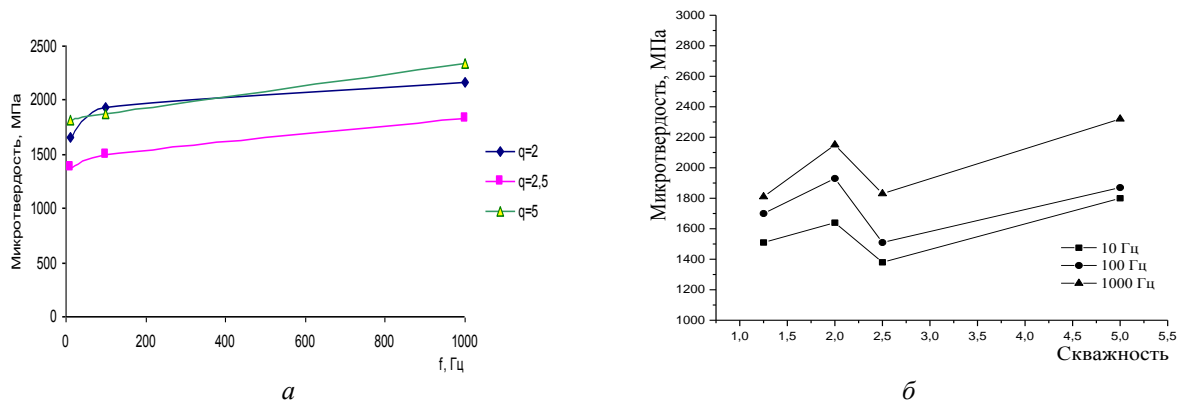


Рис. 2. Влияние частоты (а) и скважности (б) импульсного тока на микротвердость покрытий серебро-вольфрам; 3,5 г/л $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, $i_{\text{cp}} = 0,7 \text{ A/дм}^2$

Микротвердость КЭП возрастает с повышением частоты реверсированного тока с максимумом при $\tau_{\text{пр}}:\tau_{\text{обр}} = 10:1 \text{ мс}$ и ростом длительности прямого импульса (рис. 3). Увеличение длительности обратных импульсов способствует снижению твердости покрытий серебро-вольфрам, что связано, очевидно, с растворением не только граней растущих кристаллов, но и границы зерен. Покрытия получают крупнокристаллические с более сглаженной поверхностью [4]. Этому также способствует увеличение длительности прямых импульсов при постоянном значении длительности обратных импульсов и постоянной плотности тока $i_{\text{cp}} = 0,7 \text{ A/дм}^2$, что приводит к существенному увеличению микротвердости до 1800 МПа и приближении значений к уровню, полученному на постоянном токе (рис. 3).

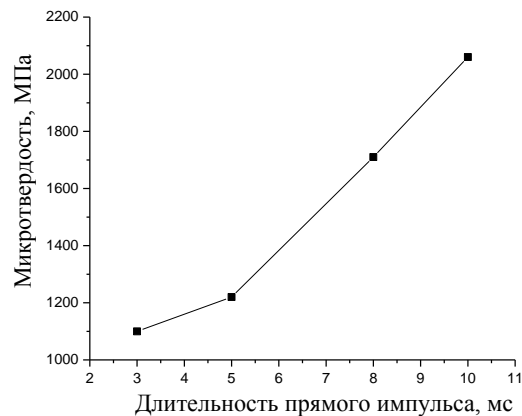


Рис. 3. Влияние реверсированного тока на микротвердость КЭП; 3,5 г/л $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, $i_{\text{cp}} = 0,7 \text{ A/дм}^2$, длительность обратного импульса 1 мс

Исследования триботехнических свойств композиционных серебряных покрытий, полученных на постоянном токе, показали, что включение вольфрама в покрытие обеспечивает снижение величины объемного износа КЭП серебро-вольфрам от $3,85 \times 10^{-6}$ до $0,85 \times 10^{-6} \text{ мкм}^3$ [2]. Изменяя параметры периодического тока, можно управлять величиной объемного износа от $0,54$ до $6,67 \times 10^{-6} \text{ мкм}^3$. Наиболее износостойкие КЭП получены на импульсном токе при частоте 100 Гц и скважности 1,25 и на реверсированном токе при $\tau_{\text{пр}}:\tau_{\text{обр}} = 10:1 \text{ мс}$ (табл. 2). Их износостойкость в 4–7 раз превышает износостойкость серебряных осадков. Величина коэффициента трения снижается от 0,31 для серебряных покрытий до 0,14–0,20 для КЭП серебро-вольфрам. На периодическом токе наименьшие значения получены при реверсировании тока.

Таблица 2. Зависимость износостойкости композиционных покрытий от параметров периодического тока (3,5 г/л $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, $i_{cp} = 0,7 \text{ A/дм}^2$)

| Режим электролиза | Объемный износ, $\times 10^{-6} \text{ мм}^3$ | Коэффициент трения | Режим электролиза | Объемный износ, $\times 10^{-6} \text{ мм}^3$ | Коэффициент трения |
|--|---|--------------------|--|---|--------------------|
| Постоянный ток, Ag | | | $f = 100; q = 5$ | 6,67 | 0,45 |
| | 3,85 | 0,31 | $f = 1000; q = 1,25$ | 1,16 | 0,15 |
| Постоянный ток | | | $f = 1000; q = 2$ | 1,41 | 0,23 |
| | 1,06 | 0,18 | $f = 1000; q = 2,5$ | 1,65 | 0,27 |
| Импульсный ток: частота f , Гц; скважность q | | | $f = 1000; q = 5$ | 1,63 | 0,31 |
| $f = 10; q = 1,25$ | 2,20 | 0,18 | Реверсированный ток, $\tau_{пр}:\tau_{обр}$, мс | | |
| $f = 10; q = 2$ | 1,48 | 0,22 | 1:0,1 | | |
| $f = 10; q = 2,5$ | 5,30 | 0,16 | 3:1 | | |
| $f = 10; q = 5$ | 1,52 | 0,24 | 5:1 | | |
| $f = 100; q = 1,25$ | 0,54 | 0,22 | 10:1 | | |
| $f = 100; q = 2$ | 1,57 | 0,22 | 100:10 | | |
| $f = 100; q = 2,5$ | 2,72 | 0,22 | 200:20 | | |

Как было показано ранее, с увеличением концентрации вольфрамата натрия в электролите от 1 до 35 г/л наблюдается рост величины контактного электросопротивления КЭП серебро-вольфрам от 2,4 до 3,05 мОм [2]. Одновременно с увеличением катодной плотности постоянного тока величина контактного электросопротивления осадков уменьшается. Использование периодического тока приводит к более сложной зависимости контактного сопротивления от режима электролиза, так как он не только изменяет структуру тонких пленок, но и воздействует на морфологию поверхности. С ростом скважности импульсного тока при всех исследованных частотах наблюдается снижение величины контактного сопротивления (рис. 4), что связано со снижением кристаллической шероховатости поверхности. Покрытия, сформированные при частоте 100 Гц и скважности 5, имеют минимальное контактное сопротивление, приближающееся к сопротивлению чистого серебра.

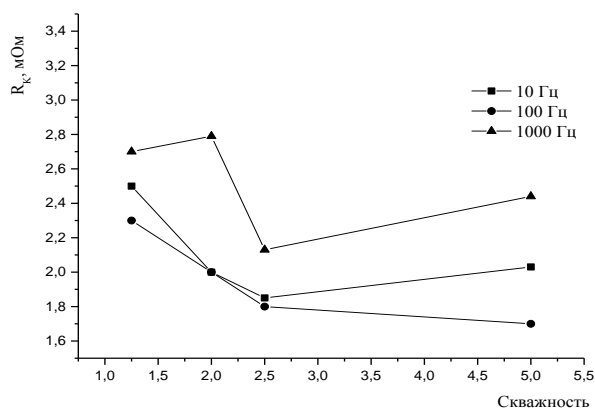


Рис. 4. Влияние униполярного тока на контактное электросопротивление покрытий серебро-вольфрам; 3,5 г/л $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, $i_{cp} = 0,7 \text{ A/дм}^2$

Важным технологическим фактором серебряных покрытий является паяемость. Она существенно зависит от параметров периодического тока. Наилучшей способностью к пайке обладают осадки, полученные на импульсном токе при частоте 100 Гц и скважности 2–2,5. Рассчитанное значение коэффициента растекания припоя (K_p) в интервале скважности 1,25–5 изменялось от 83 до 89 %, что превышает паяемость серебряных покрытий. Наименьшие значения K_p получены для покрытий, осажденных при частоте 1000 Гц (67–82 %).

Заключение

Исследовано влияние состава электролита и параметров периодического тока на состав, физико-механические и функциональные свойства композиционных покрытий серебро-вольфрам. Установлено, что введение в состав серебряного осадка оксидов вольфрама и осаждение на униполярном импульсном и реверсированном токе позволяет уменьшить размер зерна, повысить микротвердость КЭП на 20–100 %, износостойкость – в 2–7 раз

и обеспечить экономию серебра. Изменение параметров периодического тока позволяет расширить технологические возможности управления процессом электролиза и оптимизировать электрофизические свойства КЭП серебро-вольфрам.

Список литературы

1. Хмыль А.А., Ланин В.Л., Емельянов В.А. Гальванические покрытия в изделиях электроники. Минск: Интегралполиграф, 2017. 480 с.
2. Богущ Н.В., Хмыль А.А., Кушнер Л.К. Структура и физико-механические свойства композиционных покрытий серебро-вольфрам, полученных электрохимическим осаждением // Докл. БГУИР. 2017. № 5 (107). С. 54–61.
3. Костин Н.А, Кублановский В.С., Заблудовский В.А. Импульсный электролиз. Киев: Наукова Думка, 1989. 168 с.
4. Формирование композиционных серебряных покрытий в условиях нестационарного электролиза / А.А. Хмыль [и др.] // Материалы. докл. IV РНТС «Создание новых и совершенствование действующих технологий и оборудования нанесения гальванических и их замещающих покрытий». Минск, 4–5 дек. 2014 г. С. 25–28.

References

1. Hmyl' A.A., Lanin V.L., Emel'janov V.A. Gal'vanicheskie pokrytija v izdelijah jelektroniki. Minsk: Integralpoligraf, 2017. 480 s. (in Russ.)
2. Bogush N.V., Hmyl' A.A., Kushner L.K. Struktura i fiziko-mehaničeskie svojstva kompozicionnyh pokrytij serebro-vol'fram, poluchennyh jelektrohimičeskim osazhdeniem // Dokl. BGUIR. 2017. № 5 (107). S. 54–61. (in Russ.)
3. Kostin N.A, Kublanovskij V.S., Zabłudovskij V.A. Impul'snyj jelektroliz. Kiev: Naukovaja Dumka, 1989. 168 s. (in Russ.)
4. Formirovanie kompozicionnyh serebrjanyh pokrytij v uslovijah nestacionarnogo jelektroliza / A.A. Hmyl' [i dr.] // Materialy dokl. IV RNTS «Sozdanie novyh i sovershenstvovanie dejstvujushhih tehnologij i oborudovanija nanesenija gal'vanicheskih i ih zameshchajushhih pokrytij». Minsk, 4–5 dek. 2014 g. S. 25–28. (in Russ.)

Сведения об авторах

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

Хмыль А.А., д.т.н., профессор, заведующий НИЛ 10.2 НИЧ Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

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

Information about the authors

Bogush N.V., researcher of R&D department of Belarusian state university of informatics and radioelectronics.

Khmyl A.A., D.Sci., professor, head of the laboratory 10.2 of Belarusian state university of informatics and radioelectronics.

Kushner L.K., senior researcher of R&D department of Belarusian state university of informatics and radioelectronics.

Адрес для корреспонденции

220013, Республика Беларусь,
г. Минск, ул. П. Бровки, 6,
Белорусский государственный
университет информатики и радиоэлектроники
тел. +375-29-136-26-31;
e-mail: ivanova.natalya.1975@list.ru
Богущ Наталья Валерьевна

Address for correspondence

220013, Republic of Belarus,
Minsk, P. Brovka st., 6,
Belarusian state university of
informatics and radioelectronics
tel. +375-29-136-26-31;
e-mail: ivanova.natalya.1975@list.ru
Bohush Natalia Valerievna