

Н.В. Богуш, Л.К. Кушнер,
А.А. Хмыль, проф., д-р техн. наук,
(БГУИР, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА И РЕЖИМА ЭЛЕКТРОЛИЗА НА ФОРМИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ СЕРЕБРО-ВОЛЬФРАМ

Одним из путей повышения износо- и электроэрозионной стойкости, а также срока службы высоковольтных электрических контактов является получение электрохимических покрытий на основе высокопроводящего металла серебра и тугоплавких металлов, в частности, вольфрама. Согласно диаграмме состояний эти металлы не взаимодействуют друг с другом ни в твердом, ни в жидком виде и, следовательно, удельное электрическое сопротивление композиции не должно значительно возрасти. Для соосаждения серебра и вольфрама использован сульфатноаммиачный электролит, содержащий (г/л): AgNO_3 – 35, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 170, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ – 1,5-35, NH_4OH (25 %) до $\text{pH}=9-10$. Электроосаждение покрытий на основе Ag-W проводили на постоянном и периодическом токе частотой 1-1000 Гц при скважности 1,25-5.

Анализ известного фактического материала [1, 2] показывает, что включение вольфрама в состав катодного осадка возможно несколькими путями. Первый из них – электрохимическое восстановление ионов WO_4^{2-} на катоде. Возможные продукты реакций: WO_5 , WO_2 , W. Учитывая значение pH электролита, термодинамически более вероятна реакция разряда до металлического вольфрама. Однако экспериментально полученные значения выхода по току противоречат допущению о возможности электрохимического восстановления вольфрама.

Вероятен также адсорбционный путь включения вольфрама в состав катодного осадка без участия ионов WO_4^{2-} в токообразующей реакции. Адсорбция ионов WO_4^{2-} на поверхности серебра подтверждается повышением катодной и анодной поляризации при незначительном изменении равновесного потенциала, существованием полупериодической зависимости между концентрацией вольфрама в электролите и количеством его в осадке. Исходя из данных химического анализа покрытия, можно предположить, что ионы WO_4^{2-} разряжаются на катоде по каталитической электрохимической реакции с участием ионов серебра.

В пользу адсорбционного механизма включения вольфрама в серебряный осадок [3] свидетельствует рост выхода по току при введении в состав электролита серебрения соли вольфрама, который увеличивается с ростом концентрации и значительно превышает 100%.

Рентгеноструктурные исследования показали, что в зависимости от концентрации вольфрама в электролите и в осадке обнаружены фазы гексагонального серебра, видимо, стабилизированного вольфрамом, и смешанного оксида вольфрама и серебра. Аналогичные результаты получены при исследовании химически осажденных покрытий серебро-вольфрам [4]. Исследование элементного состава пленок Ag-W методами РФС (рентгенофлуоресцентная спектроскопия) и энергодисперсионного микроанализа показало, что они содержат главным образом серебро, вольфрам и кислород. Показано, что вольфрам присутствует в пленке главным образом в форме WO_x .

Как показали проведенные исследования, состав покрытий зависит от содержания в электролите соли вольфрама и режима электролиза. С увеличением концентрации вольфрамата натрия в электролите от 1,5 до 35 г/л его содержание в осадке возрастает от 0,85 до 2,23 масс.% (рисунок 1.а). Между содержанием вольфрама в электролите и осадке при постоянной концентрации серебра существует полулогарифмическая зависимость, при переходе к растворам с высокой концентрацией соли вольфрама ход зависимости резко меняется и приближается к линейной.

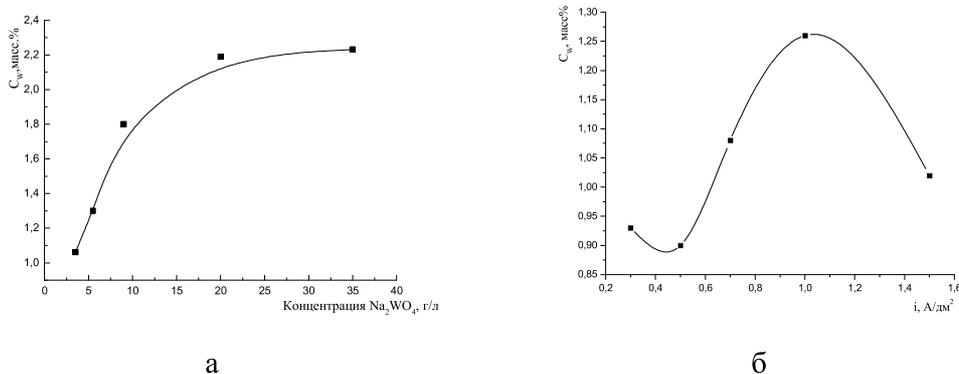


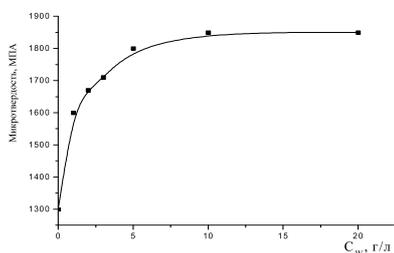
Рисунок 1 – Влияние содержания $Na_2WO_4 \times 2H_2O$ в электролите (а); $i=0,7$ А/дм², и плотности тока (б) при 3,5 г/л $Na_2WO_4 \times 2H_2O$ на состав осадков

С точки зрения адсорбционного механизма включения вольфрама в катодный осадок, снижение содержания вольфрама в покрытиях при превышении плотности тока 1 А/дм² (рисунок 1.б), по видимому, объясняется тем, что скорость адсорбции вольфрамат-

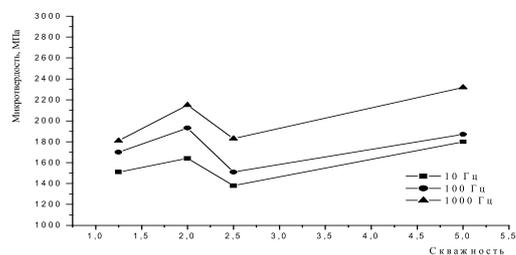
ионов на поверхности свежесосажденного серебра начинает отставать от скорости роста осаждающегося металла.

Использование для осаждения импульсного тока приводит к росту содержания вольфрама в осадке в 1,1-2 раза, за исключением частоты 100 Гц. Состав покрытий, полученных на реверсированном токе, мало зависит от его параметров но содержание W в 1,5-1,8 раз выше, чем на постоянном токе. Электроосаждение в ультразвуковом поле показало, что с ростом интенсивности ультразвука происходит увеличение содержания вольфрама и кислорода в осадке и уменьшение размера зерна.

С увеличением концентрации вольфрамата натрия в электролите до 35 г/л наблюдается рост микротвердости осадков до 1700-1850 МПа по сравнению с 800-1200 МПа для серебра. Максимальное значение твердости получено при 9 г/л $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 2.а). Микротвердость возрастает до 2160 МПа с увеличением частоты импульсного тока до 1000 Гц, что связано с уменьшением размера зерна. Наибольшая твердость получена при скважности 5 (2320 МПа) (рисунок 2.б), наименьшая - при 2,5 (1380 МПа), что соответствует наиболее равновесным условиям формирования осадков и минимальным внутренним напряжениям. Микротвердость увеличивается с ростом частоты реверсированного тока с максимумом при $\tau_{\text{пр}}:\tau_{\text{обр}}=10:1$ мс.



а



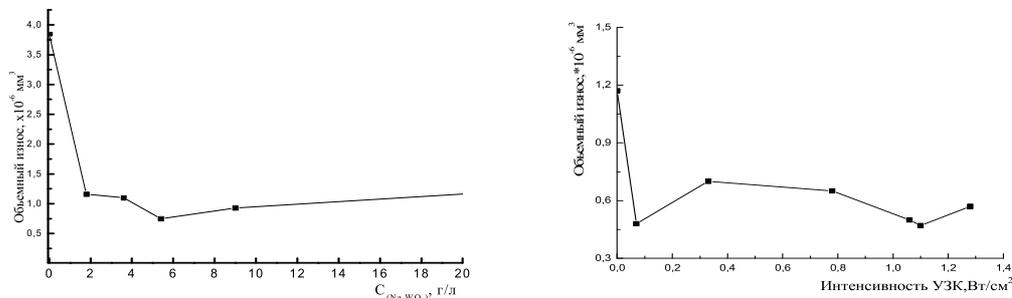
б

Рисунок 2 – Влияние состава электролита (а) и параметров импульсного тока (б) при 3,5 г/л $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ на микротвердость покрытий; $i_{\text{ср}} = 0,7$ А/дм²

Введение в состав электролита серебрения соли вольфрама приводит к увеличению износостойкости покрытий в 3–5 раз (рисунок 3). Величина объемного износа возрастает с повышением плотности тока от 0,83 до $1,65 \times 10^{-6}$ мм³. Коэффициент трения снижается от 0,31 для серебряного покрытия до 0,14-0,20 для осадков Ag-W. На периодическом токе наименьшие значения объемного износа получены при реверсировании тока.

В зависимости от параметров периодического тока величина объемного износа изменяется от 0,54 до $6,67 \times 10^{-6}$ мм³. Наиболее изно-

состойкие покрытия получены при частоте 100 Гц и скважности 1,25 ($0,54 \times 10^{-6} \text{ мм}^3$) и на реверсированном токе при соотношении длительностей прямого и обратного тока 10:1. Их износостойкость в 4-7 раз превышает износостойкость серебряных осадков.



а

б

Рисунок 3 – Влияние состава электролита (а) и ультразвука (б) на износостойкость осадков серебро-вольфрам; $i=0,7 \text{ А/дм}^2$

Электроосаждение при воздействии ультразвука позволило формировать полублестящие мелкокристаллические осадки с износостойкостью, в 1,5-2,2 раза превышающей износостойкость покрытий, полученных на постоянном токе.

Оптимизированы нестационарные режимы получения износо- и коррозионностойких серебряных покрытий с низким коэффициентом трения и пористостью, обеспечивающих увеличение срока службы высоковольтных электрических контактов и экономию серебра.

ЛИТЕРАТУРА

1 Васько, А.Т. Электрохимия вольфрама / А.Т. Васько. Киев: Техника, 1969.

2 Никитина, А.А. Электролитическое выделение сплавов рений – вольфрам / А.А. Никитина, З.М.Соминская, А.Т. Ваграмян// Электрохимия. – 1968. – Т.4. – №1. – С. 82.

3 Л.К. Кушнер, Н.В. Богуш, А.А. Хмыль// Материалы докладов IX МНТК «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, СВАРКА», 28-29 сентября 2010 г. Минск, Беларусь. С. 182–183.

4 Shacham-Diamand, Y. Alternative materials for ULSI and MEMS metallization / Y. Shacham-Diamand, N. Croitoru, A. Inberg, Y. Sverdlov, V. Dubin and V. Bogush // Microelectronic packaging, Taylor & Francis.– 2004. – P.111–148.