

УДК 544.6

DOI: https://doi.org/10.54341/20778708_2023_1_54_7

EDN: BLQMAA

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ФОРМИРОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ «СЕРЕБРО-ВОЛЬФРАМ» ИЗ СУЛЬФАТНО-АММОНИЕВОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Н.В. Богуш, И.И. Кузьмар, Л.К. Кушнер, А.А. Хмыль

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск

KINETICS OF ELECTROCHEMICAL FORMATION SILVER-TUNGSTEN COATINGS FROM THE AMMONIUM SULFATE ELECTROLYTE

N.V. Bogush, I.I. Kyzmar, L.K. Kushner, A.A. Khmyl

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk

Аннотация. Изучен механизм электрохимического осаждения покрытий «серебро-вольфрам» из сульфатно-аммониевого электролита. Установлены зависимости параметров процессов формирования покрытий (ток обмена, коэффициент переноса и параметры зародышеобразования) от концентрации вольфрамата натрия в электролите и условий осаждения. Показано, что введение вольфрама снижает перенапряжение кристаллизации и радиус критического зародыша, а также средний размер кристаллического зерна в покрытии при увеличении скорости зародышеобразования. С использованием энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии проведен элементный анализ и рассчитана плотность распределения размеров зерен в покрытии «серебро-вольфрам».

Ключевые слова: серебро, вольфрам, композиционные электрохимические покрытия, зародышеобразование, кристаллизация.

Для цитирования: Кинетика электрохимического формирования покрытий «серебро-вольфрам» из сульфатно-аммониевого электролита / Н.В. Богуш, И.И. Кузьмар, Л.К. Кушнер, А.А. Хмыль // Проблемы физики, математики и техники. – 2023. – № 1 (54). – С. 7–12. – DOI: https://doi.org/10.54341/20778708_2023_1_54_7. – EDN: BLQMAA

Abstract. The mechanism of electrochemical deposition of silver-tungsten thin films from the ammonium sulfate solution has been studied. The dependencies of the coating formation parameters (exchange current, transfer coefficient and nucleation parameters) on a sodium tungstate concentration in the electrolyte and deposition conditions have been defined. It was shown that the introduction of tungsten reduces the crystallization overvoltage and critical nucleus radius as well as reduces the average crystal grain size in the coating with the increase in the rate of nucleation. Coating structure has been researched, the elemental analysis has been done and grain size distribution density in a silver-tungsten coating has been calculated using energy dispersive X-ray spectroscopy.

Keywords: silver, tungsten, composite electrochemical coatings, nucleation, crystallization.

For citation: Kinetics of electrochemical formation silver-tungsten coatings from the ammonium sulfate electrolyte / N.V. Bogush, I.I. Kyzmar, L.K. Kushner, A.A. Khmyl // Problems of Physics, Mathematics and Technics. – 2023. – № 1 (54). – P. 7–12. – DOI: https://doi.org/10.54341/20778708_2023_1_54_7 (in Russian). – EDN: BLQMAA

Введение

Электрохимическое осаждение серебра применяют для формирования покрытий различного назначения: декоративных, электропроводящих и коррозионностойких покрытий с различными свойствами в радиоэлектронной, приборостроительной и авиационной промышленности в качестве защитных покрытий для применения их при низких температурах [1], [2]. Спектр применения покрытий из серебра и, соответственно, спрос на него в последнее время растет [3]. Покрытия на основе серебра широко используются благодаря высоким электропроводящим и защитным свойствам, способности отражать электромагнитное излучение в широком диапазоне частот. Однако их механические свойства не всегда соответствуют эксплуатационным требованиям [4]. Поэтому для увеличения

прочностных характеристик и износостойкости в серебряные покрытия включают добавки, что приводит к изменению механизма осаждения и оказывает влияние на состав и структуру покрытия [5].

Исследование кинетики осаждения позволяет установить закономерности протекания химических и электрохимических реакций от времени, плотности тока, концентрации добавок и иных факторов, влияющих на скорость, как суммарного процесса, так и промежуточных стадий [6]. Такие исследования необходимы для рассмотрения закономерностей изменения скорости электродных процессов, на которые влияют прохождение электрического тока через границу «электрод – ионная система», заряджение двойного электрического слоя, распределение ионов в объеме электролита. Плотность тока служит

мерой скорости электрохимической реакции. Если скорость тока равна нулю, тогда система рассматривается в равновесии и снимается равновесный потенциал необходимого электрода. При пропускании электрического тока через систему потенциал рабочего электрода отклоняется от равновесного значения. Это отклонение называется поляризацией электрода [6]. Зависимости поляризации от тока и поляризации от времени необходимы для определения лимитирующих стадий, которые определяют скорость процессов осаждения. Зная эти параметры, можно управлять процессом осаждения и качеством покрытия, а, следовательно, и свойствами покрытий.

В данной статье приводятся полученные впервые результаты кинетических исследований стационарного потенциала, потенциодинамических поляризационных кривых, хронопотенциограмм покрытий серебро-вольфрам, получаемых из сульфатно-аммониевого электролита [5]. Приводятся результаты расчетов токов обмена, коэффициентов переноса, параметров зародышеобразования и подсчет плотности распределения зерен в покрытии серебро-вольфрам, представленные в виде гистограмм. Кроме того, приводятся результаты анализа распределения Ag, O, W в электрохимических покрытиях серебро-вольфрам, проведенного методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

1 Методика проведения эксперимента

Для электрохимического получения покрытий использовался сульфатно-аммониевый электролит, представленный в работе [5]. Исследования стационарного потенциала, потенциодинамических кривых и хронопотенциограмм проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке с использованием потенциостата ПИ-50-1.1, хлорсеребряного электрода сравнения (пересчет на водородный потенциал +0,201 В) и двухкоординатного самопишущего ПДС-021 потенциометра [7]. Измерения стационарного потенциала покрытий серебро и серебро-вольфрам в электролите регистрировали после 0,5 часа пребывания образца (Ag и Ag-W покрытия) в ячейке при соответствующих условиях [7]. Перемешивание электролита осуществляли с помощью электрической магнитной мешалки со скоростью 120 об/мин.

С помощью потенциодинамических кривых рассчитали ток обмена и коэффициент переноса [8], а с помощью хронопотенциограмм рассчитали параметры зародышеобразования [9]. Микроскопический анализ покрытий на основе серебра и вольфрама проводился с помощью сканирующего электронного микроскопа. Путем анализа участка поверхности образца размером 10·10 мкм были построены гистограммы влияния концентрации вольфрамата натрия в электролите и плотности тока осаждения на распределение зерен по размеру в покрытии на основе серебра.

С помощью метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (растровый электронный микроскоп РЭМ S-4800) проведен элементный анализ покрытий серебро-вольфрам и распределение основных элементов (Ag, O, W) на поверхности образцов [10].

2 Результаты и их обсуждение

Результаты исследований стационарного потенциала. Величина равновесного электродного потенциала зависит от природы и активности компонентов электролита, материала электрода, температуры [11]. Внесение соли вольфрамата натрия меняет проводимость электролита и, соответственно, приводит к изменению стационарного потенциала и его смещению в отрицательную сторону, таблица 2.1. В частности, при осаждении серебряного покрытия стационарный потенциал равен 0,373 В, однако при добавлении в электролит 3,5 г/л вольфрамата натрия он смещается в отрицательную сторону и составляет 0,323 В.

Применение перемешивания электролита позволяет улучшить процесс осаждения и сместить стационарный потенциал к еще более отрицательным значениям.

Результаты исследований потенциодинамических поляризационных кривых. По результатам исследований поляризационных кривых наблюдаются два предельных тока. Первый предельный ток 0,03–0,05 А/дм² соответствует активационной поляризации, второй предельный ток 1,7–1,8 А/дм² соответствует концентрационной поляризации.

Таблица 2.1 – Зависимость величины стационарного потенциала ($U_{ст}$, В) от концентрации вольфрамата натрия в электролите и от условий приготовления.

| $C_{Na_2WO_4 \cdot 2H_2O}$, г/л | без перемешивания | с перемешиванием |
|----------------------------------|-------------------|------------------|
| 0 | 0,373 | 0,316 |
| 3,5 | 0,323 | 0,299 |
| 9 | 0,323 | 0,296 |
| 18 | 0,316 | 0,281 |
| 35 | 0,307 | 0,265 |

Сравнительный анализ поляризационных кривых, полученных в различных режимах осаждения (без и с перемешиванием), позволяет сделать вывод, что второй предельный ток вызывает диффузионное перенапряжение (рисунок 2.1).

При дополнительном механическом перемешивании с помощью магнитной мешалки наблюдается небольшое снижение поляризации на катоде (рисунок 2.1). При этом количество включенного в покрытие вольфрама практически не изменяется.

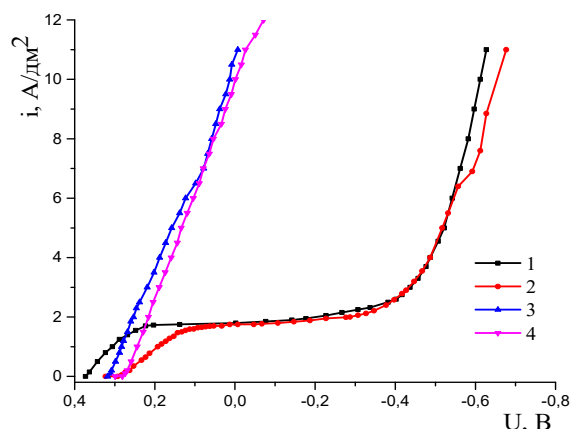


Рисунок 2.1 – Катодные поляризационные кривые в зависимости от концентрации $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в электролите (1,3–0 г/л, 2,4–3,5 г/л) и условий приготовления (1, 2 – без перемешивания, 3, 4 – с перемешиванием)

Первый предельный ток соответствует активационной поляризации. Если предположить, что смещение потенциала электрода от равновесного значения обусловлено замедленностью протекания стадии присоединения или отдачи электрона, то можно предположить, что первый предельный ток относится к электрохимическому перенапряжению. Тогда через экстраполяцию поляризационной кривой можно получить тафелевскую кривую $\varphi - \lg i$, благодаря которой можно рассчитать ток обмена i_0 и коэффициент переноса α , таблица 2.2 [8]. Причиной малой скорости электрохимической реакции является ее высокая энергия активации.

Внесение соли вольфрамата натрия в электролит уменьшает значение тока обмена, что приводит к снижению результирующей плотности тока. Применение же механического перемешивания, наоборот, способствует увеличению тока обмена и скорости реакции при незначительном изменении перенапряжения. Коэффициент переноса равен 0,2, это значит, что доля влияния электрического поля электрода (энергии двойного слоя) на энергию активации мало [8].

Таблица 2.2 – Значения величин кинетических параметров электроосаждения покрытий серебро-вольфрам

| $C_{\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}, \text{ г/л}$ | Постоянные Тафеля | | Ток обмена А/см^2 | Кoeff. переноса | Постоянные Тафеля | | Ток обмена А/см^2 | Кoeff. переноса |
|---|--------------------------|-------|----------------------------|-----------------|-------------------------|-------|----------------------------|-----------------|
| | a | b | I_0 | α | a | b | I_0 | α |
| | <i>без перемешивания</i> | | | | <i>с перемешиванием</i> | | | |
| 0 | 0,21 | 0,111 | 0,0110 | 0,542 | 0,112 | 0,248 | 0,035 | 0,234 |
| 3,5 | 0,20 | 0,082 | 0,0036 | 0,71 | 0,133 | 0,258 | 0,256 | 0,225 |
| 9 | 0,31 | 0,161 | 0,0120 | 0,36 | 0,175 | 0,258 | 0,210 | 0,225 |
| 18 | 0,26 | 0,104 | 0,0031 | 0,56 | 0,217 | 0,266 | 0,152 | 0,219 |
| 35 | 0,24 | 0,107 | 0,0057 | 0,543 | 0,267 | 0,336 | 0,160 | 0,173 |

Результаты хронопотенциометрии. Хронопотенциометрию осаждения серебра и серебра-вольфрама проводили по стандартной методике [12]. Значения потенциала переводили по водородной шкале. С помощью хронопотенциометрии определили максимальный потенциал, который соответствует потенциалу зародышеобразования при соответствующем токе осаждения [9]. Показано, что при изменении плотности тока осаждения в диапазоне от 0,3 до 1,5 А/дм^2 значение потенциала зародышеобразования находится в диапазоне от 8,03 до 5,51 В для электролита без соли вольфрама, и в диапазоне от 6,4 до 3,6–4 В при концентрации двухводного вольфрамата натрия от 3,5 до 35 г/л.

Согласно Эрдей – Грузу и Фольмеру мы рассчитали энергию зародышеобразования, радиус зародыша, скорость образования зародышей [13]. Установлено, что с увеличением плотности тока и концентрации вольфрамата натрия в электролите возрастает перенапряжение катода, что приводит к увеличению скорости зародышеобразования и уменьшению радиуса зародыша и, соответственно, формированию более плотного и устойчивого к внешним воздействиям осадка (таблица 2.3). При этом зависимость снижения энергии зародышеобразования и радиуса зародыша при увеличении плотности тока осаждения является практически линейной (таблица 2.3).

Результаты исследования структуры покрытий «серебро-вольфрам». Покрытия «серебро-вольфрам» имеют ярко выраженную кристаллическую структуру с максимальной концентрацией вольфрама до 2,28 масс % [5]. Влияние изменения концентрации вольфрамата натрия в электролите и плотности тока при осаждении покрытий серебро-вольфрам на плотность распределения зерен представлено на гистограммах, приведённых ниже (рисунок 2.2).

На гистограммах показано, что внесение соли вольфрамата натрия в электролит приводит к уменьшению размера зерен. Также при неизменной концентрации вольфрамата натрия (3,5 г/л) в электролите при повышении плотности тока осаждения наблюдается уменьшение размера зерна и рост количества зерен в структуре покрытий (рисунок 2.3).

Таблица 2.3 – Параметры зародышеобразования при электроосаждении покрытий «серебро» и «серебро-вольфрам»

| $C_{Na_2WO_4 \cdot 2H_2O}, \text{г/л}$ | $i, \text{А/дм}^2$ | $\eta_m, \text{В}$ | $E_3, \text{В}$ | $\bar{\sigma}, \text{Н/м}$ | $R_3 \cdot 10^{-9}, \text{м}$ | $V_3 \cdot 10^{-27}, \text{м}^3$ | $N \cdot 10^{80}, \text{1/м}^2\text{с}$ |
|--|--------------------|--------------------|-----------------|----------------------------|-------------------------------|----------------------------------|---|
| 0 | 0,3 | 0,234 | 8,030 | 1,112 | 1,012 | 13,012 | $1,696 \cdot 10^{-15}$ |
| | 0,5 | 0,251 | 7,486 | 1,061 | 0,900 | 9,164 | $5,793 \cdot 10^{14}$ |
| | 0,7 | 0,266 | 7,064 | 1,021 | 0,817 | 6,855 | $4,508 \cdot 10^{33}$ |
| | 1,0 | 0,287 | 6,547 | 0,970 | 0,720 | 4,688 | $5,017 \cdot 10^{52}$ |
| | 1,5 | 0,341 | 5,510 | 0,865 | 0,540 | 1,980 | $5,774 \cdot 10^{78}$ |
| 3,5 | 0,3 | 0,294 | 6,391 | 0,956 | 0,691 | 4,151 | $4,145 \cdot 10^{47}$ |
| | 0,5 | 0,311 | 6,042 | 0,920 | 0,629 | 3,134 | $5,082 \cdot 10^{60}$ |
| | 0,7 | 0,332 | 5,660 | 0,881 | 0,564 | 2,260 | $2,796 \cdot 10^{71}$ |
| | 1,0 | 0,366 | 5,134 | 0,826 | 0,480 | 1,388 | $5,931 \cdot 10^{82}$ |
| | 1,5 | 0,473 | 3,973 | 0,696 | 0,313 | 0,385 | $1,294 \cdot 10^{97}$ |
| 9 | 0,3 | 0,296 | 6,348 | 0,952 | 0,683 | 4,009 | $7,335 \cdot 10^{48}$ |
| | 0,5 | 0,319 | 5,89 | 0,906 | 0,603 | 2,757 | $2,069 \cdot 10^{64}$ |
| | 0,7 | 0,341 | 5,510 | 0,866 | 0,540 | 1,975 | $2,465 \cdot 10^{74}$ |
| | 1,0 | 0,376 | 4,997 | 0,812 | 0,459 | 1,212 | $6,316 \cdot 10^{84}$ |
| | 1,5 | 0,521 | 3,607 | 0,653 | 0,266 | 0,237 | $2,097 \cdot 10^{99}$ |
| 18 | 0,3 | 0,2935 | 6,391 | 0,956 | 0,691 | 4,145 | $4,145 \cdot 10^{47}$ |
| | 0,5 | 0,320 | 5,872 | 0,904 | 0,600 | 2,713 | $5,494 \cdot 10^{64}$ |
| | 0,7 | 0,344 | 5,462 | 0,861 | 0,532 | 1,890 | $1,993 \cdot 10^{75}$ |
| | 1,0 | 0,371 | 5,065 | 0,819 | 0,469 | 1,295 | $6,576 \cdot 10^{83}$ |
| | 1,5 | 0,446 | 4,213 | 0,724 | 0,345 | 0,516 | $1,824 \cdot 10^{95}$ |
| 35 | 0,3 | 0,289 | 6,502 | 0,968 | 0,711 | 4,516 | $2,169 \cdot 10^{44}$ |
| | 0,5 | 0,311 | 6,042 | 0,921 | 0,629 | 3,129 | $5,082 \cdot 10^{60}$ |
| | 0,7 | 0,331 | 5,677 | 0,884 | 0,567 | 2,291 | $1,251 \cdot 10^{71}$ |
| | 1,0 | 0,366 | 5,134 | 0,827 | 0,480 | 1,386 | $5,931 \cdot 10^{82}$ |
| | 1,5 | 0,462 | 4,067 | 0,708 | 0,325 | 0,433 | $2,652 \cdot 10^{96}$ |

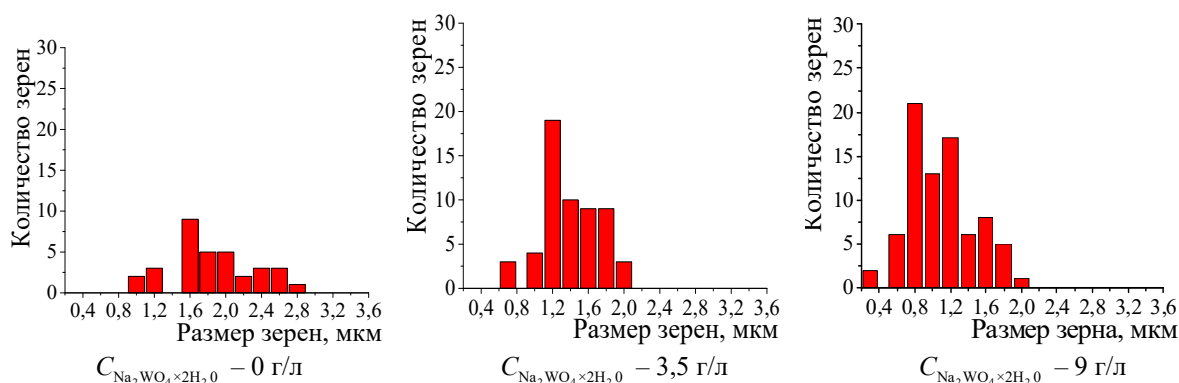


Рисунок 2.2 – Гистограммы распределения зерен в покрытии по их размеру и количеству при различной концентрации $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ в электролите, $i = 0,7 \text{ А/дм}^2$

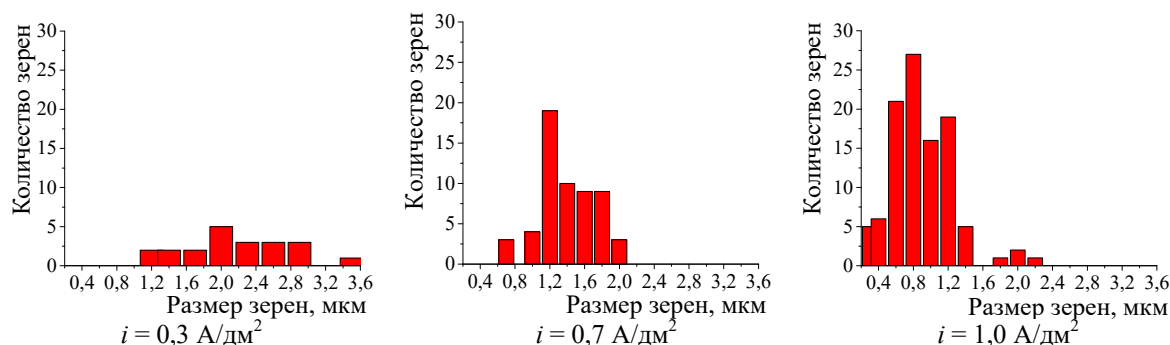
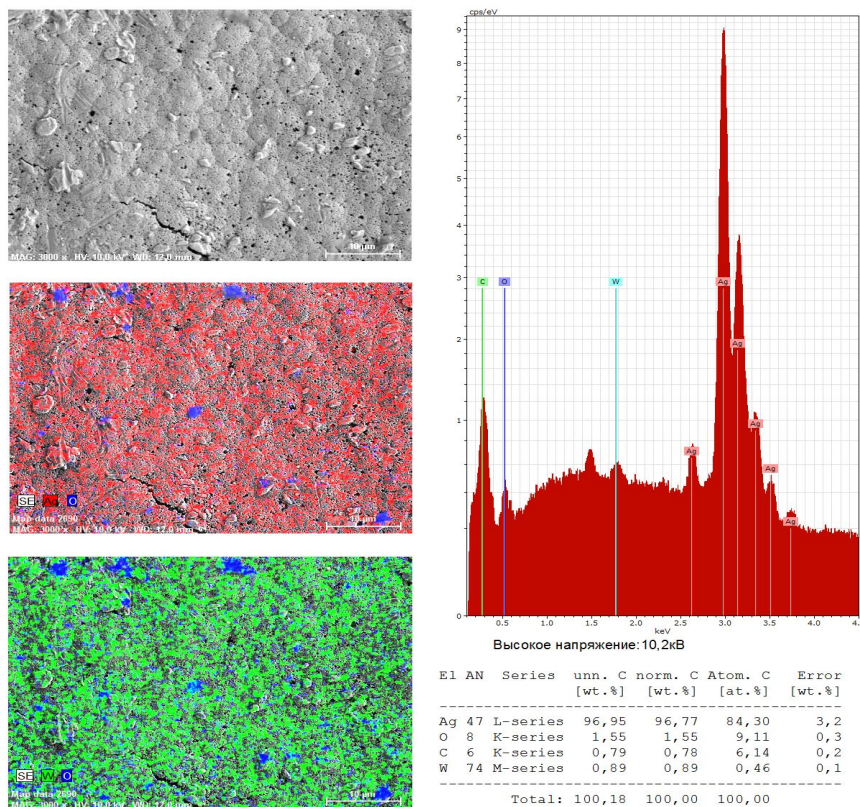
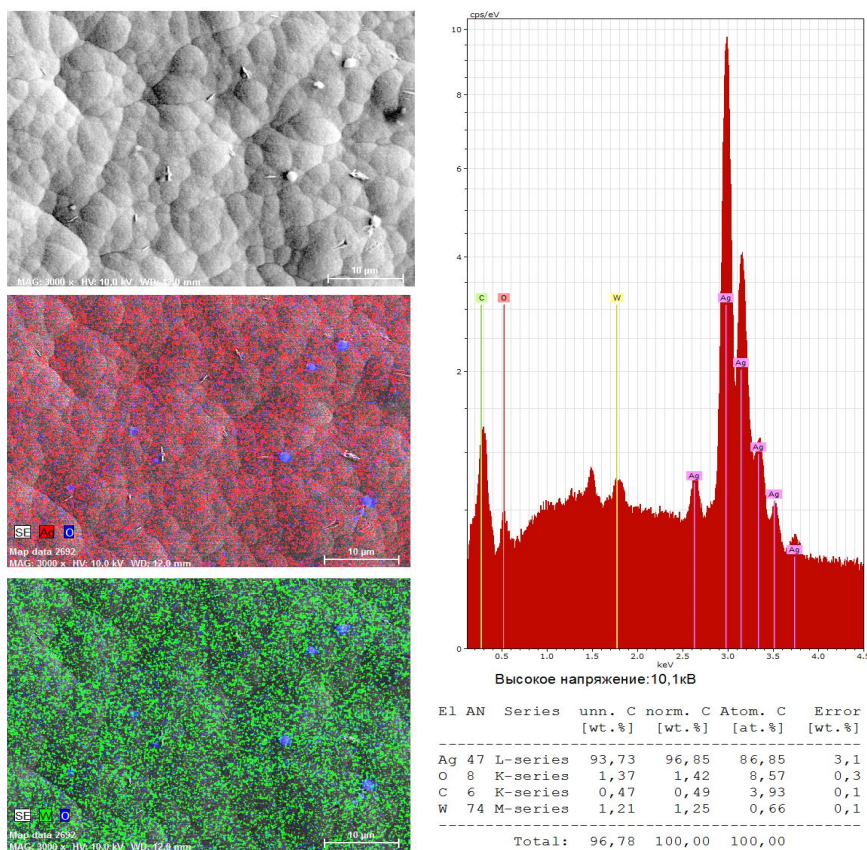


Рисунок 2.3 – Гистограммы распределения зерен в покрытии по их размеру и количеству при различной плотности тока $C_{Na_2WO_4 \cdot 2H_2O} = 3,5 \text{ г/л}$



$$C_{Na_2WO_4 \times 2H_2O} = 3,5 \text{ г/л}, i = 0,7 \text{ А/дм}^2$$



$$C_{Na_2WO_4 \times 2H_2O} = 9 \text{ г/л}, i = 0,3 \text{ А/дм}^2$$

Рисунок 2.4 – Структура, результаты анализа элементного состава и поверхностное распределение элементов Ag, W, O в покрытии «серебро-вольфрам»

Для исследования элементного анализа покрытий «серебро-вольфрам» было выбрано два образца. Первый образец получен при рабочем режиме осаждения (постоянный ток $i = 0,7 \text{ А/дм}^2$) и составе электролита ($C_{\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}} = 3,5 \text{ г/л}$). Второй образец был выбран для анализа с максимальным содержанием вольфрама в покрытии (постоянный ток $i = 0,3 \text{ А/дм}^2$, $C_{\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}} = 9,0 \text{ г/л}$), (рисунок 2.4). Показано, что с увеличением содержания вольфрама увеличивается равномерность его распределения в покрытии, что связано со снижением размера зародышей при осаждении и более плотной структурой формирующихся кристаллитов (рисунок 2.4). Установлена корреляция внешнего вида кристаллической структуры, (изображение получено методом сканирующей электронной микроскопии), с поверхностным распределением основных элементов, формирующих покрытие (серебро и вольфрам). Наблюдается повышенная сегрегация кислородосодержащих соединений на границах зерен (рисунок 2.4).

Заключение

В результате анализа потенциодинамических поляризационных кривых, полученных при различных режимах осаждения (с применением перемешивания и без перемешивания) установлено, что механизм электрохимического осаждения покрытий «серебро-вольфрам» из сульфатно-аммониевого электролита характеризуется тем, что второй предельный ток лимитируется диффузионным перенапряжением. Посредством экстраполяции поляризационных кривых проведены расчеты тока обмена и коэффициентов переноса. Показано, что при внесении соли вольфрамата натрия и увеличении ее концентрации в электролите значение тока обмена уменьшается, что приводит к снижению результирующей плотности тока.

Методом анализа хронопотенциограмм проведены расчеты параметров зародышеобразования. Установлено, что увеличение концентрации вольфрамата натрия в электролите приводит к увеличению количества центров зародышеобразования: это проявляется как снижение радиуса зерна и увеличение количества зерен на поверхности подложки. Такая же зависимость особенностей структуры покрытия в зависимости от содержания вольфрамата натрия прослеживается при анализе методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии [5]. Установлен равномерный характер распределения основных элементов в покрытии, а также показано, что увеличение плотности тока при осаждении приводит к формированию более плотной структуры покрытий, что позволяет использовать покрытия на основе серебра с вольфрамом в электронике и электротехнике в качестве электропроводящих, защитных, отражающих слоев, контактных соединений с повышенной износостойкостью и иных применений.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Коррозионные проблемы электронного оборудования*. Обзор / Р.Дж. Ратиш [и др.] // *Коррозия: Материалы, защита*. – 2021. – № 4. – С. 33–43.
2. *Разработка антикоррозионных покрытий, эксплуатируемых в условиях арктики* / И.Г. Жихарева [и др.] // *Вестник технологического университета*. – 2022. – Т. 25, № 9. – С. 31–35.
3. *Щедрова, Д.А.* Формирование спроса на серебро на рынке драгоценных металлов / Д.А. Щедрова, В.Т. Борисович, Ю.А. Леонидова // *Экономика и управление инновациями*. – 2018. – № 2. – С. 37–44.
4. *Гриликес, С.Я.* Электролитические и химические покрытия. Теория и практика / С.Я. Гриликес, К.И. Тихонов. – Ленинград: Химия, 1990. – 288 с.
5. *Богуш, Н.В.* Структура и физико-механические свойства композиционных покрытий серебро-вольфрам, полученных электрохимическим методом / Н.В. Богуш, А.А. Хмыль, Л.К. Кушнер // *Доклады БГУИР*. – 2017. – № 5 (107). – С. 54–61.
6. *Фрумкин, А.Н.* Избранные труды: Электродные процессы / А.Н. Фрумкин. – Москва: Наука, 1987. – 336 с.
7. *Влияние ультразвуковых колебаний на кинетику процесса электроосаждения и структуру покрытий сплавом олово-висмут* / В.К. Василец [и др.] // *Доклады БГУИР*. – 2015. – № 5. – С. 12–18.
8. *Антропов, Л.И.* Теоретическая электрохимия / Л.И. Антропов. – 4-е изд. – Москва: Высш. шк., 1984. – 519 с.
9. *О применении метода гальваностатического включения при исследовании электрокристаллизации на чужеродной подложке* / В.М. Рудой [и др.] // *Электрохимия*. – 1975. – Т. 11, № 4. – С. 566–570.
10. *Рогачев, Е.А.* Физические основы современных методов исследования материалов: учеб. пособие / Е.А. Рогачев; Минобрнауки России, Омский государственный технический университет. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2021. – 88 с.
11. *Слесаренко, О.А.* Прикладная электрохимия: методические указания к лабораторным работам и контрольные задания для студентов специальности 1-47 02 01 «Технология полиграфических производств» заочной формы обучения / О.А. Слесаренко. – Минск: БГТУ. – 2014. – 78 с.
12. *Захаров, М.С.* Хронопотенциометрия / М.С. Захаров, В.И. Баканов, В.В. Пнев. – Москва: Химия, 1978. – 200 с.
13. *Феттер, К.* Электрохимическая кинетика / К. Феттер. – Москва: Химия, 1967. – 856 с.

Поступила в редакцию 31.01.2023.

Информация об авторах

Богуш Наталья Валерьевна – науч. сотр.
Кузьмар Инна Иосифовна – к.т.н., доцент
Кушнер Лариса Константиновна – ст. науч. сотр.
Хмыль Александр Александрович – д.т.н., профессор