

УДК 541.138.2

О.Л. Берсирова, В.С. Кублановский

**ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКОВ СЕРЕБРА
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ И ШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ**

Исследованы функциональные свойства осадков электролитического серебра (микротвердость, коррозионная стойкость и удельное электросопротивление), полученных из боратно-фосфатно-карбонатного (БФК) электролита, при различных плотностях тока. Показана взаимосвязь равномерности (шероховатости) поверхности осадка с функциональными свойствами покрытий. Установлена четкая параболическая зависимость для характеристик свойство—плотность тока осаждения, а также линейная зависимость характеристик свойство—шероховатость для осадков с R_a порядка 40—80 нм (11-й класс шероховатости поверхности). Это может свидетельствовать о том, что структура и морфология управляют функциональностью электролитических осадков серебра и зависят главным образом от кинетических параметров процесса осаждения — плотности тока, потенциала и общего перенапряжения процесса.

Наряду с такими широко исследуемыми свойствами электроосажденных покрытий, как внутреннее напряжение, микротвердость, износостойчивость и прочие, шероховатость является не менее важным объектом изучения [1—3]. Причем исследование влияния шероховатости (равномерности) поверхности на основные физико-механические, электрохимические и эксплуатационные свойства электроосажденных серебряных поверхностей имеет большое теоретическое и практическое значение для решения задачи получения покрытий с заранее заданными функциональными свойствами [4—11].

Цель работы — исследование таких важных функциональных свойств электролитического серебра, как микротвердость, коррозионная стойкость, удельное электросопротивление и шероховатость в связи с условиями осаждения.

В ходе исследований получали покрытия электролитического серебра в боратно-фосфатно-карбонатном (БФК) растворе на основе дицианоаргентатного комплекса с концентрацией $0.75 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ при различных плотностях поляризующего тока (в интервале от 0.3 до $1.0 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$) и температуре $60 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ (рН 7.0). В качестве подложки использовали латунь. Толщина покрытий составляла 20 мкм и была рассчитана исходя из выхода по току и времени электролиза.

Морфологию полученных серебряных покрытий исследовали при помощи электронного сканирующего микроскопа LEO-435VP. Покрытия, по-

лученные в исследуемом диапазоне плотностей тока от 0.3 до $1.5 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$, во всех случаях были серебристо-белого цвета, без пригаров и пятен, плотные и достаточно однородные.

Электролитические осадки металлов в большинстве случаев имеют значительно большую микротвердость, чем полученные из расплава, а покрытия, полученные из комплексного электролита, — еще более высокую.

Как известно, твердость осадков обуславливается их мелкокристалличностью [2]: чем мельче зерна — тем выше микротвердость. Это хорошо иллюстрирует рис. 1, а, на котором представлена зависимость микротвердости серебряных гальванопокрытий от плотности тока осаждения. Как видно, такая зависимость проходит через максимум: микротвердость увеличивается со $100 \text{ кг} \cdot \text{мм}^{-2}$ (для осадков, полученных при плотности тока $0.3 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$) до $150 \text{ кг} \cdot \text{мм}^{-2}$ (осаждение при плотности тока 0.6 — $0.8 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$), а затем снижается. На первом участке, по-видимому, микротвердость увеличивается в связи с уменьшением размера кристаллов с ростом плотности тока осаждения. Затем величина микротвердости практически не меняется, оставаясь максимальной на участке плотностей тока 0.6 — $0.8 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$, соответствующем смешанной кинетике. Причем размеры зерен осадка, полученные в этих условиях устойчивого процесса электроосаждения, стабильно минимальны [12—14]. Дальнейший рост плотности тока приводит к выделению водорода и возникновению по-

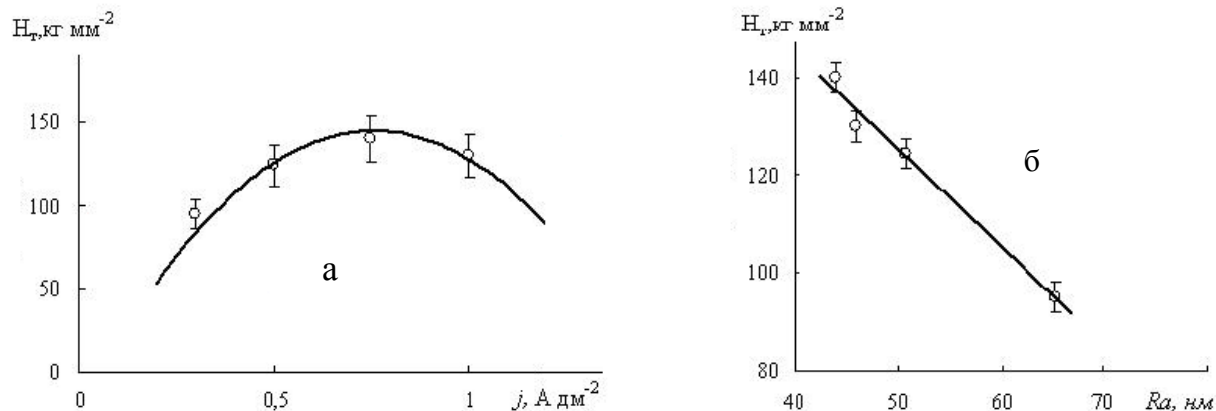


Рис. 1. Зависимость микротвердости серебряных осадков от величины плотности тока осаждения (а) и от величины их средней шероховатости (б).

ристых покрытий, что, естественно, уменьшает их микротвердость.

В случаях, когда средняя величина зерна и шероховатость связаны, от шероховатости должна зависеть и микротвердость. Нами установлено, что при электроосаждении серебра зависимость между шероховатостью и микротвердостью осадков проявляется весьма отчетливо. Обнаружено, что для всех исследуемых нами электроосажденных образцов шероховатость серебра при изменении условий электролиза или состава электролита меняется антибатно их микротвердости.

Для всех полученных электролитических осадков серебра была выявлена связь между шероховатостью R_a и микротвердостью покрытий H_T . На рис. 1, б приведен график зависимости H_T — R_a . Полученная зависимость линейна и наглядно показывает количественную связь между микротвердостью и шероховатостью.

Для подробного исследования влияния условий осаждения (плотности тока осаждения) и кристаллической шероховатости электролитических осадков серебра на их коррозионную стойкость мы изучали коррозионное поведение серебряных покрытий, полученных из раствора дицианоаргентатного комплекса на медной подложке, при разных плотностях тока. Применяли различные методы исследования коррозионной стойкости — вольтамперометрии и электрохимической импедансной спектроскопии [15—17]. Эксперименты проводили в нейтральной коррозионной среде — смеси сульфатов и хлоридов (в присутствии хлорид-ионов).

Величины коррозионного сопротивления оса-

дков серебра, осажденных из боратно-фосфатно-карбонатного электролита при различных плотностях тока, представлены на рис. 2. Как видно, такая зависимость также имеет экстремум, причем для того же интервала плотностей тока осаждения. Максимально коррозионностойкие серебряные покрытия, с величиной коррозионной стойкости порядка 15—17 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$, можно получать осаждением при рабочей плотности тока 0.5—0.75 $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$.

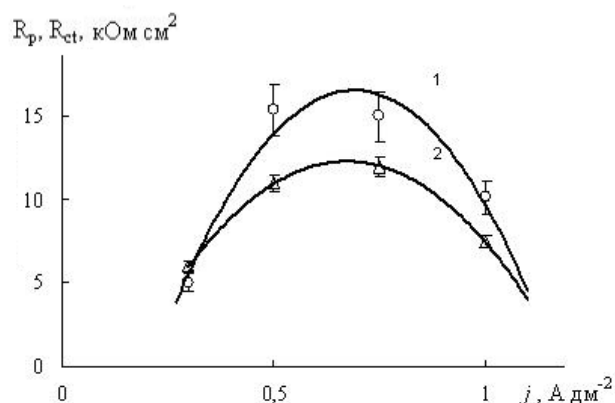


Рис. 2. Зависимость коррозионного сопротивления, полученного методами VAM (R_p) (1) и EIS (R_{ct}) (2) для образцов серебра, от плотности тока осаждения. Состав коррозионного раствора: 7 г·л⁻¹ Na_2SO_4 + 3 г·л⁻¹ NaCl .

Чаще всего ухудшение антикоррозионных свойств происходит вследствие неравномерности распределения покрытия по толщине на микрорельефе. Однако, кроме этого, шероховатость непосредственно также существенно сказывается на стойкости поверхности. Особенно велико влияние

шероховатости в коррозионных процессах с участием воды [2].

Нами исследована взаимосвязь между коррозионными характеристиками серебряных покрытий и их шероховатостью. На рис. 3. проиллюстрирована зависимость $R_{ct}-R_a$. Как видно из рисунка, с уменьшением шероховатости осадка электролитического серебра (в интервале R_a порядка 40—80 нм) линейно возрастает сопротивление коррозии. Причем, казалось бы незначительное,

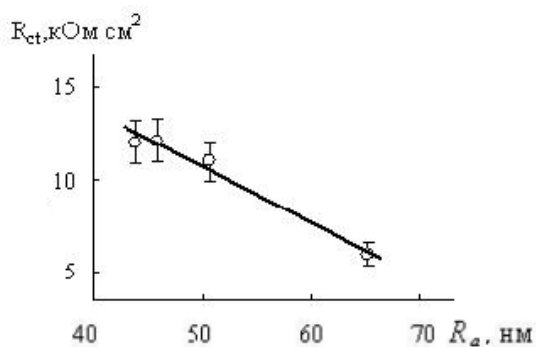


Рис. 3. Зависимость коррозионного сопротивления R_{ct} , полученного для исследуемых образцов серебра, осажденных при разных плотностях тока, от среднеарифметической шероховатости поверхности.

примерно на 20 нм, увеличение шероховатости поверхности приводит к уменьшению коррозионного сопротивления в 2 раза.

Установлено, что при одинаковой истинной поверхности серебряных покрытий коррозия их тем больше, чем больше средняя шероховатость R_a независимо от преимущественной текстуры осадка и условий, при которых он был получен. Увеличение шероховатости поверхности заметно снижает устойчивость к агрессивной среде, хотя осадок равномерно распределяется по толщине на микропрофиле.

В микро- и наноэлектронике гальванические осадки серебра используются в качестве высокопроводящих контактов. Поэтому переходное сопротивление также является одним из важнейших функциональных свойств серебряных электролитических покрытий [5—10, 18].

Нами исследовано влияние плотности тока осаждения на удельное электросопротивление серебряных осадков. Из рис. 4, а видно, что зависимость электрического сопротивления от плотности тока проходит через максимум, причем наибольшие значения электросопротивления (по-

рядка 0.05 мОм·м) также характерны для покрытий, полученных в интервале плотностей тока 0.6—0.8 А·дм⁻².

В образовании переходного сопротивления основную роль играет именно шероховатость [2, 19]. Поэтому нами была исследована связь между удельным электросопротивлением электролитического серебра и шероховатостью его поверхности в широком диапазоне значений (рис. 4, б). Установлено, что в интервале величин шероховатости порядка 40—80 нм зависимость удельного электрического сопротивления R_s от R_a линейна и со снижением шероховатости поверхности электрическое сопротивление серебряных контактов растет.

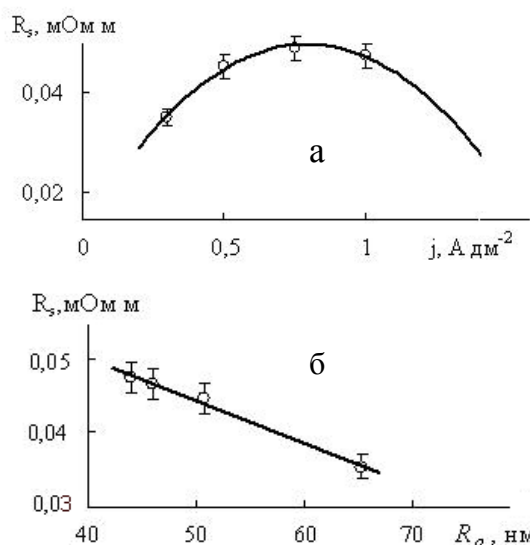


Рис. 4. Зависимость удельного электросопротивления серебряных покрытий от величины плотности тока осаждения (а) и от величины их средней шероховатости (б).

Необходимо отметить, что четко прослеживается зависимость исследованных функциональных свойств серебряных гальванопокрытий как от плотности тока осаждения, так и от шероховатости поверхности осадков.

Мы наблюдаем аналогию: параболическую зависимость для характеристик типа свойство—плотность тока и линейную зависимость для характеристик типа свойство—шероховатость. Это может свидетельствовать о том, что структура и морфология управляет функциональностью электролитических осадков серебра и зависит главным образом от кинетических параметров процесса оса-

ждения — от плотности тока и общего перенапряжения процесса.

РЕЗЮМЕ. Досліджено функціональні властивості осадів електролітичного срібла (мікротвердість, корозійна стійкість і питомий електричний опір), отриманих з боратно-фосфатно-карбонатного (БФК) електроліту, при різних густинах струму. Показано взаємозв'язок рівномірності (шорсткості) поверхні осаду з функціональними властивостями покриттів. Встановлено чітку параболічну залежність для характеристик властивість—густина струму осадження, а також лінійна залежність характеристик властивість—шорсткість для осадів срібла ІІ-го класу шорсткості. Це може свідчити про те, що структура і морфологія керують функціональністю електролітичних осадів срібла й залежать, головним чином, від кінетичних параметрів процесу осадження: густини струму, потенціалу й загальної перенапруги процесу.

SUMMARY. Functional properties of silver electrolytic deposits (microhardness, corrosion stability and specific electroresistance), deposited from borate-phosphate-carbonate (BPC) electrolyte at various current density are investigated. The interrelation of uniformity (roughness) of a surface of a deposit with functional properties of coatings is shown. Accurate parabolic dependence for characteristics property—a current density of electrodeposition, and also linear dependence of characteristics property—a roughness for silver deposits of II class of a roughness is established. It can testify that the structure and morphology operates functionality electrolytic deposits of silver and depends mainly on kinetic parameters of process of deposition: current density, potential and the general overvoltage of process.

1. *Гальванотехника* благородных и редких металлов / Под ред. П.М.Вячеславова, С.Я.Грилихес, Г.К. Буркат, Е.Г. Кругловой. -Л.: Машиностроение, 1970.
2. *Гнусин Н.П., Коварский Н.Я.* Шероховатость электроосажденных поверхностей. -Новосибирск: Наука, 1970.

3. *Поветкин В.В., Ковенский И.М.* Структура электролитических покрытий. -М.: Металлургия, 1989.
4. *Берсирова О.Л., Кублановский В.С.* // Наук. вісн. Чернівецького ун-ту. -2008. -Вип. 399—400. Хімія. -С. 165—167.
5. *Берсирова О.Л., Кублановский В.С.* // Вестн. Харьков. политехн. ун-та. -2005. -№ 15. -С. 35—38.
6. *Бык С.В., Берсирова О.Л., Кублановский В.С.* // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. -2006. -№ 4. -С. 811—819.
7. *Хмель А.А., Кушнер Л.К., Богуш Н.В.* // Докл. БГУИР. -2004, № 5. -С. 88—89.
8. *Тоцицкий Т.А., Федосюк В.М.* Электролитически осажденные наноструктуры. -Минск: Изд. центр БГУ, 2002.
9. *Кублановский В.С., Берсирова О.Л., Литовченко К.И. и др.* // Физико-химическая механика материалов. -2002. -№ 3. -С. 473—478.
10. *Bersirova O., Anufriyev L.* // Proceed. Int.Conf. "Modern Physical Chemistry for Advanced Materials". -Kharkov, 2007. -P. 160—163.
11. *Bersirova O., Kublanovsky V., Emelianov V., Anufriev L.* // Chemija. -2003. -№ 1. -P. 16—21.
12. *Cesiulis H., Bersirova O., Valiuniene A. et al.* // Materials Science (Medziagotyra). -2004. -10, № 2. -P. 142—146.
13. *Cesiulis H., Bersirova O., Prosycevas I.* // Vestn. Khark. Nac. Univ. -2005. -648. Khimija. -Vyp. 12 (35). -P. 230—233.
14. *Берсирова О.* // Доп. НАН України. -2008. -№ 5. -С. 137—140.
15. *Cesiulis H., Bersirova O., Prosycevas I.* // Surface Engineering. -2005. -№ 12. -P. 139—145.
16. *Bersirova O., Kublanovsky V., Anufriev L., Rubtsevich I.* // Materials Science (Medziagotyra). -2004. -10, № 1. -P. 11—14.
17. *Bersirova O., Krolkowski A., Kublanovsky V.* // Ochrona przed korozja. -2002. -№ 11A. -P. 149—152.
18. *Беленький М.А., Иванов А.Ф.* Электроосаждение металлических покрытий. Справочник. -М.: Металлургия, 1985.
19. *Шнейдер Ю.* Назначение и технологическое обеспечение чистоты поверхности деталей машин. -Л.: Инф.-техн. листок ЛДНТП, № 56-58, 1956.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 24.01.2009