

Таблица – Образцы многослойных покрытий Вi/Cu и результаты их испытаний по экранированию высокоэнергетических электронов

Суммарное количество слоев Вi и Cu	Толщина каждого слоя, мкм	Приведенная масса экрана, г/см ²	Кэ _{СiO_i}	Кэ _{V₂}
2	Вi – 300, Cu – 60	0,348	90	82
12	Вi – 50, Cu – 10	0,348	85	78
20	Вi – 30, Cu – 6	0,348	90	80
30	Вi – 20, Cu – 4	0,348	86	88
40	Вi – 15, Cu – 3	0,348	91	76
60	Вi – 10, Cu – 2	0,348	87	91

Испытания показали, что увеличение количества слоев висмута и меди (при сохранении как общей толщины покрытия (360 мкм), так и суммарных толщин висмута (300 мкм) и меди (60 мкм) в каждом покрытии) не оказывает заметного влияния на эффективности экранирования электронов, рассчитанные как по концентрациям дефектов С_iО_i-типа, так и V₂-типа.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Кулаков, В.М. Действие проникающей радиации на изделия электронной техники [Текст] / В. М. Кулаков [и др.] – М.: Сов. радио, 1980. – 224 с.
- 2 Ладыгин, Е.А. Обеспечение надежности электронных компонентов космических аппаратов / Е.А. Ладыгин – М.: МИСиС, 2003. – 111 с.
- 3 Spratt, J.P. Effectiveness of IC shielded packages against space radiation [Text] / J.P. Spratt [et al.] // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 1997. – V. 44. – P. 2018-2025.

УДК 621.357.7

В.С. Шендюков; Л.С. Цыбульская, канд. хим. наук
(НИИ физико-химических проблем БГУ, г. Минск)

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТА И ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ Ni–Fe

Решение проблемы создания новых и совершенствования известных материалов в виде функциональных покрытий является актуальной задачей в ускорении научно-технического прогресса. Большой интерес представляют покрытия на основе металлов подгруппы железа. Так, например, покрытия Ni–Fe обладают ценными магнитными

свойствами для использования в устройствах хранения и обработки информации, СВЧ устройствах, для изготовления трансформаторных пластинок, элементов магнитных записывающих головок. Первоначально покрытие Ni–Fe использовалось для уменьшения искажения сигнала в телекоммуникационных кабелях как компенсатор их распределённой ёмкости. Так же из магнитного покрытия Ni–Fe изготавливают защитные кожухи для микросхем и катушек особо чувствительных к магнитному полю [1].

Однако получить покрытие Ni–Fe постоянного химического состава достаточно трудно из-за нестабильности электролита, которая выражается в переходе Fe(II) в Fe(III), как при хранении раствора, так и его эксплуатации [2]. Очень важным фактором для получения качественных покрытий Ni–Fe является эффективность перемешивания электролита в процессе электрохимического осаждения. С одной стороны, перемешивание способствует интенсификации процесса осаждения и получению равномерных и однородных по химическому составу покрытий, с другой стороны, барботаж воздуха, не пригоден для этих целей, так как он способствует ускорению окисления Fe(II) в Fe(III) с выходом электролита из строя и получению покрытий переменного химического состава. Известен способ получения покрытий Ni–Fe в атмосфере аргона, что позволяет избежать окисления Fe(II) кислородом воздуха, однако данный способ требует постоянного расхода аргона и трудоемок в конструкционном исполнении [3].

Целью данной работы является модифицирование раствора и оптимизация условий электрохимического осаждения покрытий Ni–Fe для получения плотных равномерных покрытий, без следов питтинга, постоянного химического состава.

Покрытия Ni–Fe осаждали в термостатируемой ячейке на пластины фольгированного медью стеклотекстолита толщиной 20-25 мкм из электролита состава, г/л: NiSO₄·7H₂O – 210, NiCl₂·6H₂O – 20, FeSO₄·7H₂O – 5-25, MgSO₄ – 60, H₃BO₃ – 30, KNaC₄H₄O₆·4H₂O – 30, сахарин – 2, pH 2,1. Режимы осаждения: катодная плотность тока 20-25 мА/см², температура 30-40 °С, в отсутствие и в присутствии перемешивания: с помощью магнитной мешалки RH basic 2 IKAMAG при частоте вращения 1330 об./мин; с использованием вертикального колебания катода с частотой 30 мин⁻¹; с помощью ультразвука с частотой 35 Гц в ванне Bandelin Sonorex.

Катодные поляризационные кривые осаждения покрытия Ni–Fe снимали с помощью потенциостата-гальваностата ПИ–50 Pro, как в отсутствие перемешивания, так и в его присутствии. Для качественной оценки появления Fe(III) в электролите использовали раствор

сульфосалициловой кислоты, так как последняя с Fe(III) образует прочный комплекс тёмно-красного цвета. Для этого к аликвотной части электролита (1 мл) добавляли 1 мл 10 % раствора сульфосалициловой кислоты и фиксировали изменение цвета раствора во времени. Химический состав покрытия Ni-Fe определяли рентгенофлуоресцентным методом с использованием энергодисперсионного спектрометра Aztec Energy Advanced X-Max 80 (Oxford Instruments Великобритания).

На рисунке 1 приведены поляризационные кривые осаждения покрытия Ni-Fe в отсутствие и в присутствии перемешивания. При потенциале ~ -650 мВ начинается процесс совместного осаждения никеля и железа на поверхности электрода, протекающий первоначально в кинетическом режиме.

В диапазоне потенциалов от -820 до -960 мВ в отсутствие перемешивания данный процесс реализуется в диффузионном режиме, что подтверждается заметным ростом плотности тока при перемешивании раствора магнитной мешалкой и наложением ультразвукового поля (рис. 1, кривые 2 и 3). Рост тока при потенциале отрицательнее -960 мВ обусловлен интенсификацией сопутствующего процессу осаждения сплава выделению водорода.

Следует отметить, что при осаждении покрытия при $E_{кр} < -1040$ мВ образуется рыхлый осадок, легко осыпавшийся с поверхности катода, что, по-видимому, связано с интенсивным выделением водорода в этой области потенциалов. В связи с этим были выбраны рабочие плотности тока, при которых потенциал электрода был несколько менее $E_{кр}$ ($i_{раб.} = 20-40$ мА/см²). Для получения плотных равномерных покрытий, без следов питтинга, мы использовали вертикальное колебание катода с частотой 30 мин⁻¹, позволяющее интенсивно удалять с поверхности катода пузырьки выделяющегося водорода.

Вследствие аномального соосаждения железа с никелем, механизм которого в настоящее время до конца не изучен, при получении покрытий Ni-Fe концентрация Ni(II) в растворе, как правило, в 10-30 раз превышает концентрацию Fe(II) [4].

Из рисунка 2 видно, что увеличение концентрации FeSO₄ в электролите от 5 до 25 г/л приводит к росту содержания железа в покрытии от 22,4 до 44,6 ат. %. (рис. 2). Fe(II) эффективно окисляется кислородом, изначально присутствующим в растворе, и может также окисляться на аноде. Появление Fe(III) снижает выход сплава по току и обеспечивает неконтролируемый состав покрытия. Химическое окисление Fe(II) в Fe(III) можно предотвратить добавлением в раствор слабых восстановителей: аскорбиновой или янтарной кислоты.

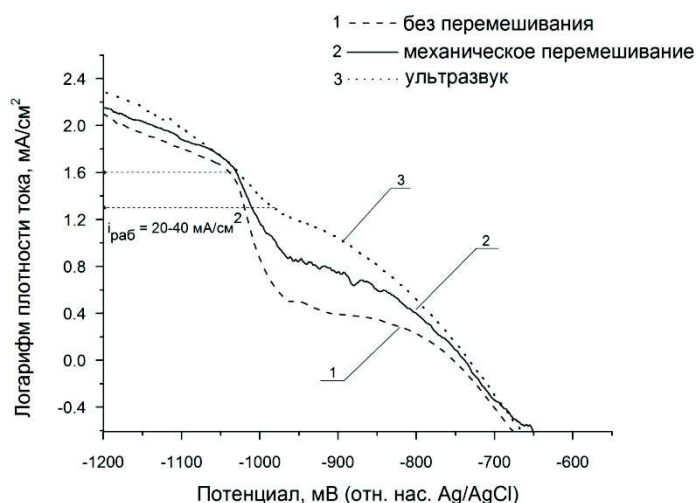


Рисунок 1 – Катодные поляризационные кривые осаждения покрытия Ni–Fe в отсутствие перемешивания (1), при механическом перемешивании (2), в ультразвуковом поле (3)

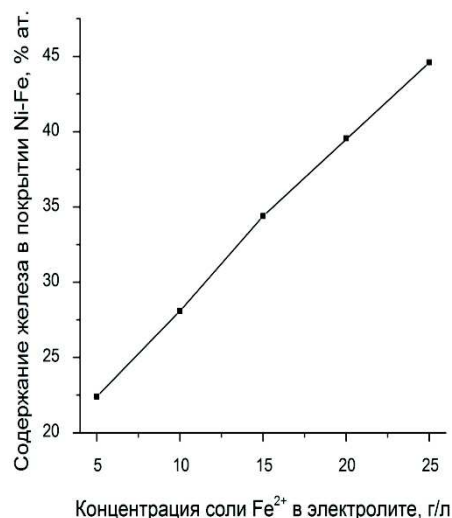


Рисунок 2 – Зависимость содержания железа в покрытии Ni–Fe от концентрации Fe(II) в электролите

Присутствие этих кислот в электролите не оказывает заметного влияния на общий вид поляризационных кривых в области электролитического осаждения покрытия Ni–Fe (рис. 3). Однако присутствие в электролите вышеуказанных кислот приводит к существенному понижению диффузионного тока в области потенциалов -100 – -550 мВ, который может быть связан с восстановлением Fe(III), присутствующим в электролите в малых концентрациях. Причем это снижение заметно выше в присутствии аскорбиновой кислоты, которая является более эффективным восстановителем Fe(III), по сравнению с янтарной кислотой (рис. 3). Что касается стабильности электролита при его хранении и эксплуатации, то проведенное исследование показало, что в отсутствие слабых восстановителей появление Fe(III) было зафиксировано на 2-ые сутки, в присутствии янтарной кислоты – на 10 сутки, в присутствии аскорбиновой кислоты даже по истечении 60 суток соединений Fe(III) зафиксировано не было.

Итак, для увеличения работоспособности электролита за счет снижения гидратообразования и появления мелкодисперсных частиц фаз Fe(OH)₂ и Fe(OH)₃ в объеме раствора, необходимо дополнительное введение в электролит аскорбиновой кислоты.

Таким образом, в результате проведенного исследования показано, что перемешивание электролита с помощью ультразвукового поля обеспечивает получение плотных равномерных покрытий Ni–Fe без следов питтинга в диапазоне катодных плотностей тока 20 – 40 мА/см². Такой же эффект по качеству получаемого покрытия достигается при использовании вертикального колебания катода с частотой 30 мин⁻¹.

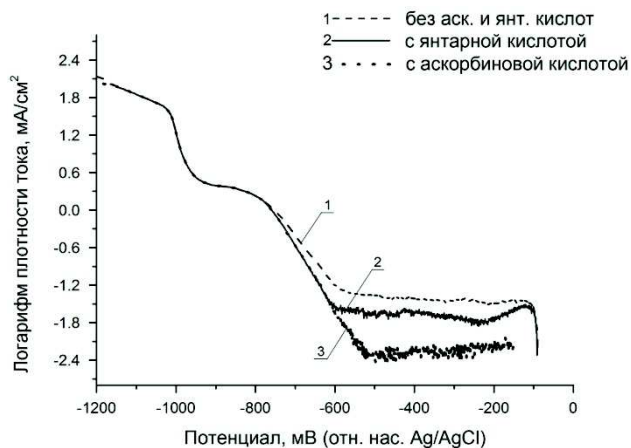


Рисунок 3 – Катодные поляризационные кривые осаждения покрытия Ni–Fe без перемешивания в отсутствие (1) и в присутствии янтарной (2) и аскорбиновой (3) кислот в концентрации 2 г/л

Это позволяет отказаться от наиболее часто применяемого на практике перемешивания электролита при помощи барботажа воздухом, приводящего к существенному ухудшению качества покрытия. Установлено, что введение аскорбиновой кислоты в электролит в концентрации 2 г/л не оказывает влияния на скорость осаждения покрытия Ni–Fe, однако приводит к увеличению стабильности электролита при его хранении и эксплуатации и обеспечивает получение плотных равномерных покрытий Ni–Fe без следов питтинга, постоянного химического состава.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Электролитически осажденные магнитные плёнки. Л. Ф. Ильющенко, М. У. Шелег, А. В. Болтушкин. – Минск: Наука и техника. – 1979. – С. 119.
- 2 J. Bielinski, J. Przulski. Modification of solution composition in the electro-chemical deposition of Ni–Fe alloy films // Surface Technology. – 1979. – Vol. 9. – P. 65–75.
- 3 Сплавы никеля, железа и кобальта // Электролитическое осаждение сплавов. П. М. Вячеславов. – Л.: Машиностроение, 1977. – С. 48 – 64.
- 4 J. Bielinski, J. Przulski. Selected problems in the continuous electrodeposition of Ni-Fe alloys // Surface Technology. – 1979. Vol. 9. – P. 53–64.