

Таким образом, формирование равномерного слоя меди внутри сквозных отверстий печатных плат диаметра 0,4 мм в данных условиях перемешивания достигается при электроосаждении меди из раствора с добавками как в условиях постоянного тока, так и в реверсном режиме. Обнаружено, что реверсирование тока в фоновом растворе с высокой концентрацией серной кислоты также позволяет обеспечить получение равномерного, но несколько шероховатого покрытия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jing Xiang, Shouxu Wang, Ling Li. Electrochemical factors of levelers on plating uniformity of through-holes: simulation and experimentes // Journal of the electrochemical society. 2018. 165 (9). P. 359-365.

1. Wang Z.X., Wang S., Yang Z., Wang Z.L. Influence of additives and pulse parameters on uniformity of through-hole copper plating // Transactions of the Institute of metal finishing. 2010. V. 88. № 5. P. 272-276.

2. Косарев А.А., Калинкина А.А., Ваграмян Т.А., Серов А.Н., Некрасова Н.Е., Кругликов С.С. Исследование влияния параметров импульсного реверсивного тока и состава раствора на рассеивающую способность электролита меднения // Гальванотехника и обработка поверхности. 2017. том 25. № 2. С. 41-47.

3. Кругликов С.С., Некрасова Н.Е. Прогнозирование влияния реверса тока на распределение металла на катодной поверхности. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2015. №23. С.34-38.

Чернышев А.А.^{1,2}, Новиков А.Е.^{1,2}, Шмыгалев А.С.^{1,2},
Исаков А.В.^{1,2}, Зайков Ю.П.^{1,2}

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург,

²Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ РЕНИЕВОГО ПОКРЫТИЯ ИЗ ХЛОРИДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

В настоящее время рениевые покрытия получают исключительно из расплавов солей различного состава [1, 2]. Рений, полученный из расплавов солей, имеет крупнокристаллическую структуру, что негативно влияет на сплошность покрытия сложнопрофилированных изделий. Рений осажденный из водных растворов имеет мелкокристаллическую структуру, кроме того водные растворы имеют большую рассеивающую способность, что

способствует получению более равномерных по толщине осадков. Так же кристаллы металлического рения, полученные из водных растворов, могут выступать центрами кристаллизации для роста осадков рения из расплавов солей. На основании информации, имеющейся в открытых источниках, применение щелочных растворов недопустимо для электроосаждения рения, так как рениевые осадки из данных растворов кристаллизуются в виде оксидов рения. В полной мере это утверждение и справедливо к сульфатным электролитам осаждения рения. Поэтому в качестве раствора электролита была выбрана концентрированная соляная кислота марки ОСЧ. Данные о электрокристаллизации рения из солянокислых растворов отсутствуют в литературе.

Целью работы было показать принципиальную возможность получения мелкокристаллического рениевого осадка из водного раствора на поверхности формообразующей оснастки.

Для экспериментального исследования процесса осаждения рения был использован раствор соляной кислоты с концентрацией 200-350 г/л, содержащий соединения рения в пересчете на металл 0,5-10 г/л. Концентрацию рения в растворе задавали предварительным анодным растворением металлического рения. В качестве анода использовали рениевый штабик марки ШРО, в качестве катода никелевая полоса марки НП-1. Рабочая температура электролита варьировалась в интервале от 25 до 40 °С. Электролиз проводили в гальваностатическом режиме с поддержанием катодная плотность тока в интервале от 0,1 до 1 А/см² в течении 25 – 55 минут. В ходе процесса электроосаждения были получены образцы никеля, покрытые тонким слоем рениевого покрытия, которые были проанализированы методом рентгеновской дифракции, а также SEM. Результаты анализов представлены на рисунках 1-2.

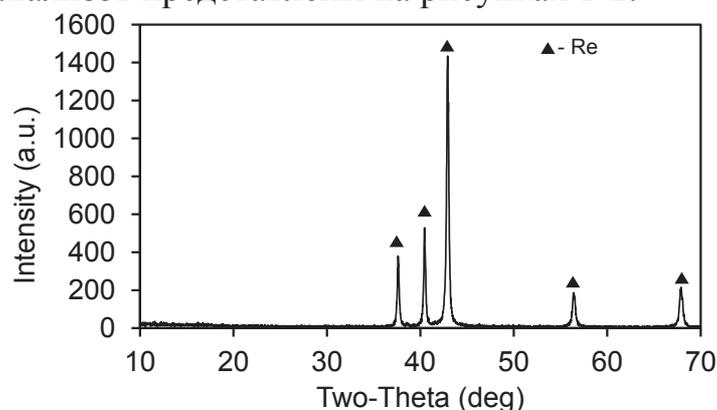


Рисунок 1 – Дифрактограмма рениевого осадка

Данные сканирующей электронной микроскопии показывают, что на поверхности никелевой подложки в результате электролиза формируется пленка. Общий вид пленки характерен для электролитических осадков, сформированных электролизом водных растворов. Пленка равномерно расположена по всей поверхности катода. Выявлены места вторичной кристаллизации (кластеры, Рисунок 2 б). Средний размер кластеров при вторичной кристаллизации на рениевой пленке составил 4 мкм. На рисунке 3 представлена схема перекрытия диффузионных зон кластеров при вторичной кристаллизации.

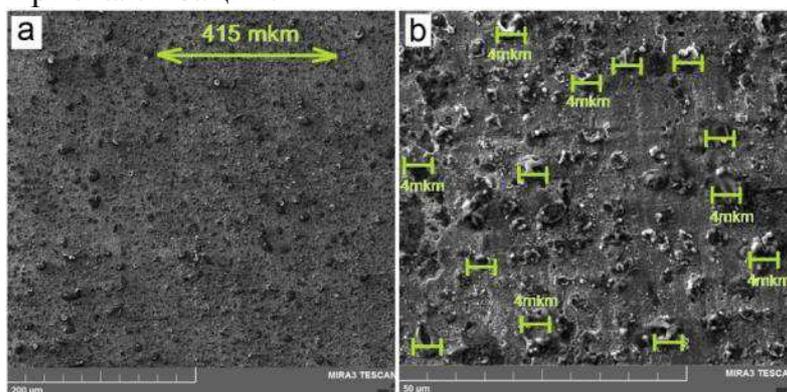
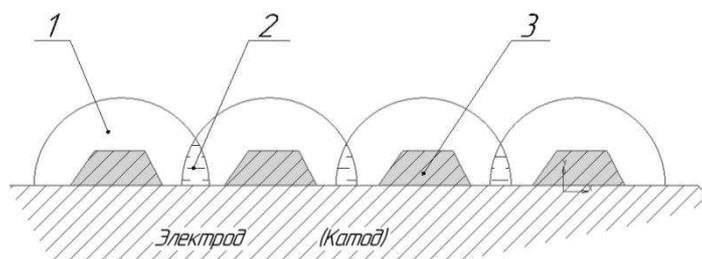


Рисунок 2 – Типичные данные электронной микроскопии электролитического осадка рения на никелевой подложке

Таким образом, условий, при которых протекает образование пленки необходимо и достаточно для реализации процесса нанесения подслоя. Использование подслоя – техническое решение, которое может быть использовано для кристаллизации более толстых слоев в расплавах.



**Рисунок 3 – Схема перекрытия диффузионных зон:
1 – Диффузионная область; 2 – Перекрытие диффузионных областей; 3 – Зародыш новой фазы**

Наличие родственной фазы положительно скажется на структуре и морфологии катодных осадков, выращенных на ней. Однако процесс зародышеобразования в данном случае не исследован электрохимическими методами. Дальнейшее его изучение и

выявление механизма кристаллизации откроет возможность регулировать структуру ренийевого подслоя.

Так же были проведены исследования, направленные на определение аниона, из которого происходит электроосаждение рения. Для чего в электролит для осаждения рения был добавлен раствор насыщенного хлорида цезия. Концентрация хлорида цезия задавалась на пределе растворимости и составила 1500 г/л. В полученном электролите так же было проведено электроосаждение ренийевого осадка, в ходе которого наблюдалось образование солевого осадка на аноде (рисунок 4).



Рисунок 4 – Общий вид ренийевого анода, покрытого солевым осадком

За счет разных выходов по току на аноде и катоде, в прианодном пространстве накапливаются ренийсодержащие ионы, которые взаимодействуют с насыщенным раствором хлорида цезия до образования ренийсодержащей соли по уравнению (1).



При достижении концентрации, соответствующей пределу растворимости данной соли, наблюдается кристаллизация солевой фазы на аноде. Для определения фазового состава, полученного солевого осадка, анод извлекали из раствора и сушили на воздухе. После чего солевой осадок удаляли с анода скальпелем, и измельчали в агатовой ступке. Фазовый состав определяли методом рентгеновской дифракции с использованием автоматического рентгеновского дифрактометра Rigaku D/MAX-2200VL/PC. Полученные дифрактограммы были интерпретированы в программе MDI JADE 6.5 и представлены на рисунке 5.

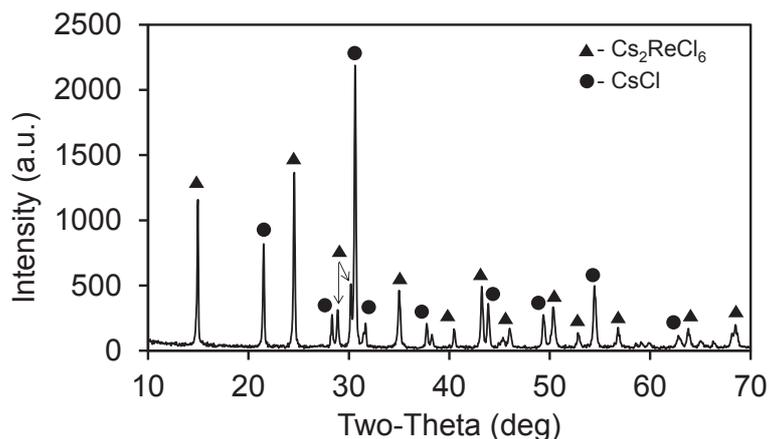


Рисунок 5 – Дифрактограмма солевого осадка

По результатам рентгенофазового анализа было установлено, что полученный солевой осадок не содержит оксидных фаз, следовательно, разряд рения на катоде идет из аниона хлоррената. Данная особенность благоприятно влияет на кристаллизацию рению в металлическом виде, в отличие от других водных растворов.

Таким образом, в совокупности полученных данных можно сделать вывод, о том, что электролитическое осаждение из водного раствора соляной кислоты содержащей соединения рения позволяет формировать равномерный металлический подслоя – рениевую пленку. Полученная рениевая пленка может быть использована для дальнейшего нанесения рения, в том числе из расплавов солей.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы». Соглашение № 14.578.21.0238., уникальный идентификатор Соглашения RFMEFI57817X0238.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chernyshev A.A. // Journal of The Electrochemical Society. 2018. V. 165 (10). P. D427-D431.
2. Молчанов А.М. // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. № 16. С. 78-81.