

СОСТАВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ-БОР

Л.С.Цыбульская, Т.В.Гаевская

НИИ физико-химических проблем Белгосуниверситета

г. Минск, ул. Ленинградская, 14,

e-mail: Gaevskaia@fhp.bsu.unibel.by

В производстве печатных плат, интегральных схем, контактов с целью исключения из техпроцесса драгметаллов (золота, палладия, серебра) широко используется покрытие никель-бор. Такая пленочная структура металл-неметалл с высокой степенью однородности взаимного распределения в системе металлического и неметаллического компонентов представляет большой практический интерес, благодаря наличию комплекса полезных свойств и, прежде всего, повышенной коррозионной устойчивости, износостойкости и микротвердости. В данной работе рассмотрены особенности формирования, структура и некоторые физико-химические, механические и электрические свойства покрытия никель-бор, получаемого электрохимическим восстановлением из водных растворов, содержащих стабильное производное гидрида бора – декагидридоклозодекаборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$.

Нами установлено, что изменяя концентрацию $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ в электролите никелирования и условия осаждения можно регулировать содержание бора в покрытии от 0,5 до 30 ат.% [1-3].

Согласно данным рентгенофазового анализа покрытия никель-бор (в зависимости от содержания в нем бора и по его влиянию на микроструктуру) можно условно разделить на три группы. К первой группе относятся покрытия с содержанием бора до 6 ат.%. Они представляют собой поликристаллический твердый раствор бора в никеле. Период гранецентрированной кубической решетки составляет $3,522\text{Å}$ и равен параметру решетки кристаллического никеля. Покрытия этой группы характеризуются достаточно совершенной кристаллической структурой, о чем свидетельствует наличие на рентгенограммах острых дифракционных пиков, соответствующих плоскостям отражения Ni(111), Ni(200), Ni(220), Ni(311), Ni(222). С увеличением содержания бора в этой группе покрытий от 0,5 до 6,0 ат.% микронапряжения кристаллической решетки возрастают от 0.0005 (никель) до 0.0044 (никель с содержанием бора 6 ат. %), а размер кристаллитов уменьшается от 1120 до 35Å (табл.1).

Вторую группу составляют покрытия никеля с содержанием бора от >6.0 до 20.0 ат.%, занимающие по своей структуре промежуточное положение между кристаллическим и аморфным состоянием (табл. 1). Для данных покрытий характерно присутствие на рентгенограмме одного уширенного пика, соответствующего дифракционному отражению Ni(III), который, по сравнению с покрытием никель-бор первой группы, смещен в область больших углов 2θ (от $44,3$ до $44,7^\circ$).

Т а б л и ц а 1. Влияние содержание бора и термообработки на фазовый состав покрытий никель-бор, размер зерен.

Содержание бора, ат.%	Фазовый состав	Размер зерен, А	Фазовый состав покрытия после термообработки		
			300 ⁰ С	400 ⁰ С	500 ⁰ С
-	Никель кристаллический	1400			
0,5 2,5 6,0	Поликристаллический твердый раствор бора в никеле	1120 740 35	Ni _{кр.}	Ni _{кр.}	Ni _{кр.}
12,0	Смесь кристаллической и аморфной фаз	-	Ni _{кр.} , Ni ₃ B	Ni _{кр.} , Ni ₃ B	Ni _{кр.} , Ni ₃ B
20,0 30,0	Аморфный никель	- -	Ni _{кр.} , Ni ₃ B Ni _{аморфный}	Ni ₃ B, Ni _{кр.} Ni ₃ B, Ni _{кр.}	Ni ₃ B, Ni _{кр.} Ni ₂ B, Ni _{кр.}

Покрытие с содержанием бора от 20 до 30 ат.% можно отнести к третьей группе. Они рентгеноаморфны. Самый интенсивный рефлекс Ni(III) на рентгенограммах исчезает, и появляется широкое гало в области углов $2\theta = 40-50^\circ$. Следует отметить, что отсутствует четкая граница перехода поликристаллического состояния в аморфное. Однако с учетом S-образной зависимости полуширины ($h_{1/2}$) наиболее интенсивной линии Ni(III) от концентрации бора, можно предположить, что условная граница приходится на концентрацию бора 16 ат.%.

Металлографическое исследование образцов показало, что поликристаллические никель-бор покрытия имеют слоисто-столбчатую структуру, при появлении аморфной составляющей – слоистую, когда между слоями твердого раствора бора в никеле находятся слои богатые бором, в виде боридов нестехиометрического состава. Аморфные покрытия представляют собой однородную высокодисперсную систему.

Прогрев покрытий никель-бор первой группы (содержащих до 6 ат.% бора), приводит к перераспределению интенсивностей линий дифракционного отражения никеля. Если свежесаждаемые покрытия никель-бор текстурированы в направлении Ni(III), то в результате прогрева при 300⁰С наблюдается выравнивание интенсивностей линий Ni(III) и Ni(200), а дальнейший прогрев при 400 и 500⁰С приводит к преобладанию интенсивности линии Ni(200) над линией Ni(III). По-видимому, это связано с распадом твердого раствора бора в никеле. Данные Оже-спектроскопии свидетельствуют о том, что бор при этом концентрируется в поверхностном слое покрытия (табл. 2). Подобный выход бора происходит и при прогреве покрытий с большим содержанием бора.

Т а б л и ц а 2. Количество бора в поверхностном слое покрытий никель-бор (C_B) с объемным содержанием бора 6 и 30 ат.% при различных температурах прогрева.

Температура прогрева, T, ⁰ С	C_B , ат.%	
	6 ат.% В	30 ат.% В
200	6	16
300	10	21
400	24	44

Данные дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) показали, что тепловых эффектов фазообразования в покрытиях первой группы не обнаружено. Для второй группы покрытий с содержанием бора от > 6 до 20 ат.% на кривых ДСК фиксируется появление пика тепловыделения в области температур 300-350⁰С, который, со-

гласно данным рентгенофазового анализа, соответствует распаду твердого раствора бора в никеле с выделением фазы металлического никеля и образованием новой фазы Ni_3B , кристаллизующейся в орторомбической сингонии (табл.1). Увеличение содержания бора в покрытии приводит к смещению положения максимума на кривых ДСК в сторону более низких температур (от $348^\circ C$ при содержании бора 6 ат.% до $310^\circ C$ при 18 ат.%), что свидетельствует об уменьшении стабильности исходного сплава и облегчении процесса образования фазы Ni_3B . Количество регистрируемых на рентгенограммах рефлексов Ni_3B и их относительная интенсивность меньше интенсивности линий никеля. Это свидетельствует о преобладании фазы кристаллического никеля над фазой Ni_3B . При более высокой температуре прогрева ($500^\circ C$) наблюдается углубление кристаллизационных процессов, приводящих к совершенствованию решетки кристаллического никеля и борида Ni_3B . В результате прогрева при $300^\circ C$ покрытий никеля с 20 ат.% бора, которые относятся к третьей группе, на рентгенограммах на фоне широкого гало появляются рефлексы $Ni(III)$ и небольшой интенсивности рефлексы фазы Ni_3B . Образцы с 30 ат.% бора, прогретые при $300^\circ C$, остаются рентгеноаморфными, и лишь прогрев при $350^\circ C$ приводит к появлению слабых рефлексов $Ni(III)$ и фазы Ni_3B . Увеличение температуры обработки до $400^\circ C$ приводит к перераспределению интенсивностей дифракционных отражений фаз кристаллического никеля и борида. При этом преобладающей фазой для рентгеноаморфных покрытий, в отличие от покрытий второй группы, является фаза борида, а не кристаллического никеля. Дальнейший прогрев ($500^\circ C$) приводит к появлению рефлексов небольшой интенсивности, соответствующих Ni_2B (табл. 1). На термограммах рентгеноаморфных образцов зафиксировано появление одного пика тепловыделения при $410-415^\circ C$. При высоких скоростях нагрева (10 град/мин) зарождающаяся фаза Ni_3B , по-видимому, не успевает полностью сформироваться к моменту возникновения новой фазы Ni_2B , что и вызывает наложение тепловых эффектов образования двух фаз – Ni_3B при температуре $350^\circ C$ и Ni_2B при температуре $450^\circ C$. Об этом также свидетельствует наблюдаемое уширение линии ДСК.

Коррозионно-электрохимическое исследование показало, что соосаждение с никелем бора приводит к изменению вида поляризационных кривых анодного растворения покрытий в среде 1н H_2SO_4 . Для покрытий с содержанием бора от 4 до 12 ат.%, характеризующихся микрокристаллической структурой и представляющих твердый раствор бора в никеле, увеличение содержания бора приводит к сдвигу пика активного растворения на анодных поляризационных кривых в положительную область и уменьшению максимальных токов, что свидетельствует о снижении скорости коррозии в этой области потенциалов (от $3 \cdot 10^{-2} A/m^2$ в случае чистого никеля до $3,5 \cdot 10^{-3} A/m^2$ для покрытий с содержанием бора 12 ат.%). При переходе покрытий в аморфное состояние (содержание бора 18-30 ат.%) также наблюдается сдвиг пиков активного растворения в положительную область потенциалов. С увеличением содержания бора в покрытиях ток коррозии уменьшается, а потенциал коррозии смещается в область положительных значений, что указывает на более высокую химическую стабильность аморфных покрытий в реакции анодного растворения в исследованной агрессивной среде (табл. 3).

Таким образом, коррозионно-электрохимическое поведение исследуемых образцов в 1н H_2SO_4 показало, что скорость анодного растворения в активном состоянии покрытий $Ni-B$ с максимальным содержанием бора 30 ат.% самая низкая по сравнению с никелем, не содержащим бора, который характеризуется самой высокой скоростью растворения в активной области.

Торможение анодного процесса в области потенциалов активного растворения покрытий $Ni-B$ по сравнению с чистым никелем можно связать с особенностями микроструктуры данных покрытий.

Т а б л и ц а 3. Потенциалы коррозии ($E_{корр}$) и токи коррозии ($i_{корр}$) никелевого покрытия и никель-бор с различным содержанием бора в 1н H_2SO_4 .

Содержание бора, ат.%	1н H_2SO_4	
	$E_{корр}$, В	$i_{корр}$, А/м ²
-	-0,22	$3 \cdot 10^{-2}$
4	-0,2	$1,5 \cdot 10^{-2}$
6	-0,19	$9 \cdot 10^{-3}$
12	-0,18	$3,5 \cdot 10^{-3}$
18	-0,17	$2,2 \cdot 10^{-3}$
23	-0,16	$1,5 \cdot 10^{-3}$
30	-0,15	$1 \cdot 10^{-3}$

Результаты исследования методом сканирующей электронной микроскопии показали, что, в отличие от никелевых покрытий, растворение которых идет преимущественно по границам зерен (межкристаллитная коррозия), растворение покрытий никель-бор протекает по механизму питтинговой коррозии, что связано с влиянием бора на морфологию поверхности. Особенность формирования покрытий никель-бор в отличие от чистого никеля, согласно данным электронно-микроскопического исследования, заключается в том, что скорость возникновения зародышей превалирует над скоростью их роста, и образование новых зерен идет непрерывно по мере пассивирования поверхности растущего осадка бором и гидроксидными соединениями никеля. Это вызывает уменьшение размера образующихся кристаллитов и увеличение их концентрации на поверхности, приводя к ее сглаживанию. Установлено, что количество и размер питтинговых углублений уменьшается с увеличением содержания бора.

Термообработка покрытий никель-бор, независимо от содержания в них бора, приводит к ухудшению коррозионной стойкости, что связано с гетерогенностью структуры, возникающей в результате кристаллизационных процессов, которая согласно данным рентгенографического исследования, приводит к образованию фазы кристаллического никеля и фаз боридов (табл. 1). Согласно литературным данным [4], боридные фазы характеризуются устойчивостью к воздействию кислот. Поэтому можно предположить, что процесс растворения после термообработки локализуется главным образом на фазе кристаллического никеля, которая в случае аморфных покрытий, более дефектна. В отличие от инертной атмосферы, термообработка на воздухе значительно повышает коррозионную стойкость покрытий никель-бор, при этом наибольшей устойчивостью к растворению характеризуются покрытия, содержащие 30 ат.% бора и прогретые при $500^{\circ}C$.

Зависимость физико-механических и электрических свойств от содержания бора в сплаве иллюстрируют данные таблицы 5. С ростом содержания неметаллического компонента от 1,0 до 30,0 ат.% прочность микросварных соединений возрастает от 10,5 до 15,5 г. Обусловлено это, согласно данным рентгенофазового анализа и металлографии шлифа, уменьшением размера зерен, увеличением степени однородности покрытия и образованием плотных, высокодисперсных систем.

Переходное электрическое сопротивление поликристаллических покрытий никель-бор мало зависит от содержания в них бора и резко возрастает для аморфных покрытий. Прогрев поликристаллических покрытий до $500^{\circ}C$ в атмосфере аргона практически не влияет на величину их переходного сопротивления и приводит к резкому уменьшению переходного сопротивления аморфных покрытий вследствие протекающей при прогреве кристаллизации никеля.

Т а б л и ц а 4. Потенциалы коррозии ($E_{корр}$) и токи коррозии ($i_{корр}$) никелевых покрытий и никель-бор с различным содержанием бора, прогретых при различной температуре в токе аргона.

Температура прогрева	Ni		Ni-B (6 ат.%B)		Ni-B (30 ат.%B)	
	$i_{корр}, A/m^2$	$E_{корр}, В$	$i_{корр}, A/m^2$	$E_{корр}, В$	$i_{корр}, A/m^2$	$E_{корр}, В$
-	$3,2 \cdot 10^{-2}$	-0,22	$9 \cdot 10^{-3}$	-0,19	$1 \cdot 10^{-3}$	-0,15
200	$4,0 \cdot 10^{-2}$	-0,22	$1,2 \cdot 10^{-2}$	-0,2	$1,3 \cdot 10^{-3}$	-0,16
300	$6,3 \cdot 10^{-2}$	-0,23	$1,4 \cdot 10^{-2}$	-0,21	$3,0 \cdot 10^{-3}$	-0,18
500	$9,5 \cdot 10^{-2}$	-0,24	$4,0 \cdot 10^{-2}$	-0,22	$3,2 \cdot 10^{-3}$	-0,21

Т а б л и ц а 5. Влияние содержание бора на усилие отрыва после сварки (P), переходное электрическое сопротивление (R), микротвердость (H_{100}), износостойкость (W), и коэффициент растекания припоя по поверхности покрытий никель-бор

Содержание бора, ат.%	P, г	R, мОм	$H_{100}, Н/мм^2$	$W \cdot 10^{-7}, мм^3$	K
-	8,4	2,6	2900	0,8	1,0
1	10,5	2,5	8100	0,5	1,0
2,5	11,2	3,3	7100	-	1,1
6,0	13,0	4,5	6500	0,3	1,15
12,0	14,2	5,5	6000	-	1,2
20,0	15,0	10,3	7100	0,25	1,2
30,0	15,5	28,3	8000	0,2	1,2

Микротвердость покрытий никель-бор существенно зависит от содержания в них бора. Включение в покрытие 1 ат.% бора приводит к росту микротвердости с 2900 до 8100 $H/мм^2$. При дальнейшем росте содержания бора до 12 ат.% микротвердость уменьшается до 6000 и затем возрастает до 8000 $H/мм^2$ при концентрации бора в сплаве 30 ат.%. Рост микротвердости у исходных образцов с увеличением содержания бора, по-видимому, связан с наблюдаемым уменьшением размеров зерен и увеличением дефектности структуры за счет внедрения атомов бора в кристаллическую решетку никеля.

Микротвердость покрытий никель-бор независимо, от содержания в них бора, возрастает при прогреве. Максимум микротвердости достигается с увеличением содержания бора в покрытиях при большей температуре прогрева. Покрытия, содержащие 1 ат.% бора, имеют максимальную микротвердость, равную 9000 $H/мм^2$ при температуре прогрева 250 $^{\circ}C$. Такое увеличение, по-видимому, связано с упрочнением структуры и удалением сорбированного водорода. Покрытия с содержанием бора 2-12 ат.% характеризуются максимальной микротвердостью 10000-11000 $H/мм^2$ при температуре прогрева 300 $^{\circ}C$, что соответствует стадии распада твердого раствора и выделения бориды Ni_3B . Покрытия, содержащие 20-30 ат.% бора, достигают максимальной микротвердости при температуре прогрева 450 $^{\circ}C$, когда формируются фазы Ni_3B , Ni_2B и матрицей являются бориды, а не металлический никель, как в предыдущем случае. Наблюдаемое уменьшение микротвердости при температуре выше 350 $^{\circ}C$ для покрытий с содержанием бора 1-12 ат.% и выше 500 $^{\circ}C$ для покрытий с содержанием бора 20-30 ат.% связано, согласно данным сканирующей электронной микроскопии, с перекры-

сталлизацией покрытий и ростом размера зерна. Это уменьшение проявляется в большей степени для сплава с самым низким содержанием бора. Меньшая твердость покрытий с малым содержанием бора, вероятно, обусловлена тем, что для таких сплавов матрицей является металлический никель, а для сплавов с большим содержанием бора – фаза боридов никеля.

Что касается износостойкости, то при наличии неметаллического компонента и с ростом его концентрации до 30 ат.% сопротивление к износу возрастает в 2-2,5 раза. Самую низкую истираемость, а следовательно, и самую высокую износостойкость имеют аморфные покрытия. Термообработка последних приводит к дальнейшему небольшому увеличению износостойкости, а поликристаллических покрытий, наоборот к небольшому (на 20-30%) уменьшению износостойкости и обусловлено это, по видимому, протекающими при прогреве кристаллизационными процессами в осадках.

Паяемость покрытий никель-бор мало зависит от содержания бора в сплаве. Коэффициент растекания (К) припоя ПОС-61 при использовании малоактивного флюса (этиловый спирт, триэтанолламин и присадка слабой органической кислоты – янтарной, салициловой или бензойной) при температуре $235 \pm 5^\circ\text{C}$ составляет 1,0-1,2.

Благодаря невысокому переходному сопротивлению покрытий никель-бор, сопоставимому с переходным сопротивлением покрытий из золота и серебра, удовлетворительной паяемости с использованием малоактивных флюсов и способности к ультразвуковой сварке с алюминиевым проводником (усиление отрыва до 15,5 г), высокой микротвердости, износостойкости и коррозионной стойкости покрытия никель-бор внедрены на ряде предприятий республики Беларусь и стран СНГ при изготовлении печатных плат, интегральных схем, контактов, разъемов.

Выводы

1. Микроструктура электрохимически осажденных покрытий Ni-B определяется содержанием в них бора и условиями термообработки. Показано, что покрытия с содержанием бора до 6 ат.% представляют собой поликристаллический твердый раствор бора в никеле, покрытия с содержанием >6 ат.%, но <20 ат.% занимают промежуточное положение между поликристаллическим и аморфным состоянием, покрытия с содержанием бора 20-30 ат.% - рентгеноаморфны.

2. Установлена взаимосвязь между такими свойствами покрытий Ni-B как коррозионная стабильность, микротвердость, износостойкость, переходное электрическое сопротивление, свариваемость алюминиевым проводником, паяемость и их структурой до и после термической обработки.

Список литературы

1. Свиридов В.В., Гаевская Т.В., Цыбульская Л.С., Новоторцева И.Г. // Гальванотехника и обработка поверхности. 1994. Т.3, №1. С.24-28.
2. Гаевская Т.В., Новоторцева И.Г., Цыбульская Л.С. // Журнал прикладной химии 1995. Т.68, №4. С.587-592
3. Gaevskaya T.V., Novotortseva I.G., Tsybul'skaya L.S. // Metal Finish. 1996. Vol.94, №6. P.100-103
4. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Бориды.-М.: Атомиздат, 1975. –877с.