

ВЗАИМОСВЯЗЬ НАВОДОРОЖИВАНИЯ И СТРУКТУРЫ НИКЕЛЕВЫХ ПЛЁНОК

Звягинцева А.В., Кравцова Ю.Г.*

Воронежский государственный технический университет
ул. Московский пр., 14, Воронеж, 394026, Россия

*E-mail: ushka2004@list.ru

Введение

Гальванические никелевые плёнки толщиной 3 – 8 мкм нашли применение в технологиях радиоэлектронной промышленности и приборостроении. Особенности электрохимического метода получения покрытий на основе никеля являются высокая структурная чувствительность и зависимость свойств от химического состава электролита и режимов электролиза [1, 2, 3]. В связи с этим целью настоящей работы стало изучение влияния режимов электроосаждения на структуру и наводороживание никелевых плёнок толщиной до 4 мкм, полученных из сульфатного электролита [4].

Для определения структуры осадков Ni использовались образцы толщиной 500 – 1000 Å на медной подложке. По фотографиям (увеличение 82000) микроструктур никелевых осадков рассчитывался размер зерна и были построены гистограммы, характеризующие распределение зёрен по размеру. Величина микронапряжений и размер блоков мозаики определяли по линиям (111) α и (200) α . Количественная величина пористости представлена в виде поверхностей пористости (n) – числа пор, приходящихся на 1 см² гальванического покрытия [5]. Наводороживание (V_{H_2} , см³/100 г) определяли методом вакуумной экстракции [6]. Диапазон режимов электролиза: температура $t = 30 - 50$ °C; кислотность среды $pH = 3,5 - 4,5$.

Результаты и обсуждение

Результаты исследования представлены на рис. 1, 2, 3. На рис. 1 изображена гистограмма распределения зёрен по размеру от их количества для никелевой плёнки, полученной при $t = 40$ °C. Можно сделать вывод о том, что в данном режиме преобладающее количество зёрен (68 %) находятся в пределах размеров от 0 до 400 Å, и полученную структуру можно отнести к мелкозернистой, а форму зёрен к равноосной.

Влияние температуры электролита на структуру никелевых плёнок можно проследить из сравнения рис. 1 и рис. 2, 3. Понижение температуры электролита до 30 °C приводит к изменению вида гистограммы. При низкой температуре максимумы сдвигаются вправо, и наблюдается значительная дисперсия зерна по размеру.

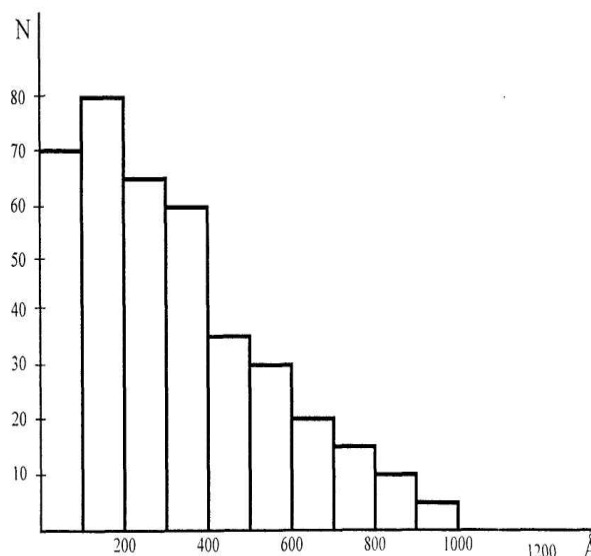


Рис. 1. Гистограмма распределения зёрен по размеру для никелевой плёнки.

Режимы электролиза:
 $i_k = 2 \text{ A/дм}^2$; $pH = 4,0$; $t = 40$ °C

Число мелких зёрен диаметром 100 – 400 Å составляет ~ 66 %, средних – от 400 до 800 Å ~ 40 % и крупных с диаметром более 800 Å ~ 13 % от общего числа зёрен. Это свидетельствует о формировании неравнозернистой структуры. При повышении температуры электролита до 50 °C происходит выравнивание размера зерна (рис. 3). Уменьшается доля мелких зёрен с размером до 400 Å (~ 60 %) и увеличивается число зёрен с размером 800 – 1000 Å (~ 15 %). Начиная с температуры электролита 40 °C, исчезают крупные кристаллиты с размером более 1000 Å (рис. 1, 3).

Интересно влияние температуры электролита на микроискажения и дисперсность блоков мозаики никелевых плёнок. При снижении t от 40 до 30 °C уменьшаются величина микроискажений и размер блоков мозаики D_{HKL} . Это, по-видимому, связано с тем, что при низких температурах выделение водорода происходит интенсивнее, а поскольку одновременно протекает осаждение никеля, то образуется множество пор, несплошностей, макродефектов. Именно возникновение пор и дефектов приводит к частичной релаксации микроискажений в покрытии. Повышение температуры электролита

от 30 до 40 °С вызывает формирование плёнки с меньшей пористостью, от 17,2 до 10,4. Дело в том, что при высоких концентрациях сульфата никеля ($\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$), ~ 500 г/л, понижение температуры электролита увеличивает его вязкость, которая затрудняет отвод молекулярного водорода с поверхности осадка, и пористость покрытия возрастает. Получено, что наибольшее содержание водорода (V_{H_2}) при $t = 30^\circ\text{C}$ составляет $117 \text{ см}^3/100 \text{ г}$.

Изменение содержания водорода в никелевом покрытии в зависимости от температуры представлено в таблице.

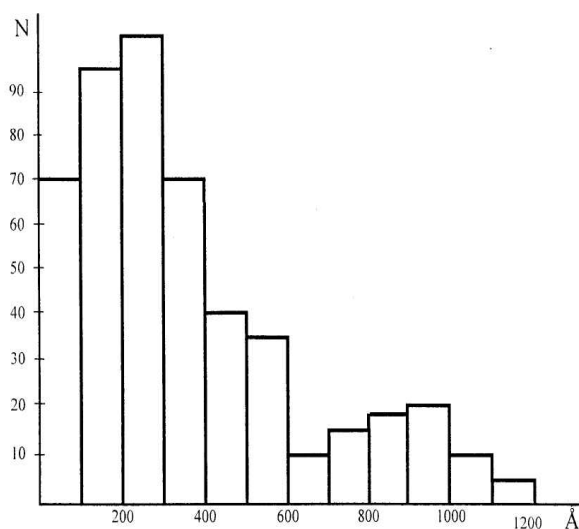


Рис. 2. Гистограмма распределения зерен по размеру для никелевой пленки.

Режимы электролиза:
 $t = 30^\circ\text{C}$; $i_k = 2 \text{ А/дм}^2$; $\text{pH} = 4,0$

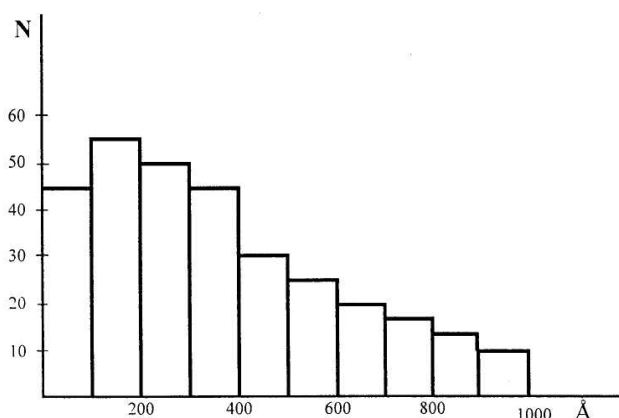


Рис. 3. Гистограмма распределения зерен по размеру для никелевой пленки.

Режимы электролиза:
 $t = 50^\circ\text{C}$; $i_k = 2 \text{ А/дм}^2$; $\text{pH} = 4,0$

Таблица
Влияние температуры электролита на пористость и наводороживание никелевых плёнок (толщина покрытия $d = 4 \text{ мкм}$).

Режимы электролиза: $\text{pH} = 4,0$; $i_k = 2 \text{ А/дм}^2$

$t, ^\circ\text{C}$	Пористость n , пор/ см^2	Наводороживание V_{H_2} , $\text{см}^3/100 \text{ г}$
30	17,2	117
40	10,4	104
50	11,1	88,4

Выводы

Покрyтия, полученные в режиме электроосаждения: $i_k = 2 \text{ А/дм}^2$, $\text{pH} = 4,0$, $t = 40^\circ\text{C}$, характеризуются меньшей дефектностью и пористостью, большим размером блоков мозаики, что приводит к росту микроискажений и формированию более напряжённого покрытия. Напряжённость и D_{HKL} покрытий, осаждённых при данном режиме, наибольшие.

Увеличение t от 40 до 50 °С вызывает сокращение числа пор и уменьшение содержания водорода в никелевом осадке. При $t = 50^\circ\text{C}$ $V_{\text{H}_2} = 88,4 \text{ см}^3/100 \text{ г}$. С повышением t до 50 °С микроискажения кристаллической решётки снижаются. Вместе с тем снижение количества выделяющегося на катоде водорода приводит к уменьшению блокировки активных центров кристаллизации, в результате чего их число возрастает, а структура осадка становится более равнозернистой. Покрытие формируется менее напряжённым.

Повышение температуры электролита уменьшает его вязкость. Тем самым облегчается десорбция водорода с поверхности катода, и снижается пористость покрытия.

Литература

1. Садаков Г.А. Гальванопластика. М.: Машиностроение, 1987. – 288 с.
2. Поветкин В.В. Структура электролитических покрытий / В.В. Поветкин, И.М. Ковенский. - М.: Металлургия, 1989. – 136 с.
3. Hammond R.A.F. // Metal finishing Journal. – 1970. – Vol. 16, № 188. – P. 234 – 243.
4. Звягинцева А.В. Сравнительная характеристика наводороживания никелевых и никель-бор плёнок, полученных электролитическим способом/ А.В. Звягинцева, Ю.Г. Кравцова// Водородная обработка материалов: Тез. докл. четв. Междунар. конф. ВОР-2004. - Донецк, 2004. С. 415 – 420.
5. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронооптический анализ. М.: МИСИС, 1994. – 327 с.