

6. Богоявленский А. Ф., Добротворский Г. Н.//Анодная защита металлов: Докл. I межвуз. конф. М., 1964. С. 233.
7. Белов В. Г., Богоявленский А. Ф., Ишмуратова А. С.//Изв. вузов: Химия и хим. технология. 1971. Т. 14. Вып. 1. С. 72.
8. Белов В. Г., Богоявленский А. Ф., Ишмуратова А. С.//Там же. Вып. 4. С. 639.
9. Кочергина В. А., Ишмуратова А. С., Тагирова С. П.//Анодное окисление металлов: Межвуз. сб. Казань, 1982. С. 17.
10. А. с. 452630 СССР//БИ. 1974. № 45.
11. Yoshimura С., Nogushi Н.//Journ. Metal Finish Soc. Jap. 1979. V. 30. N 1. P. 27.
12. Yoshimura С., Nogushi Н.//Ibid. V. 29. № 8. P. 414.
13. Аверьянов Е. Е. Справочник по анодированию. М., 1988.

УДК 621.793.3

В. П. БОБРОВСКАЯ, В. Г. СОКОЛОВ, В. В. ЮРКЕВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ Bi (III) НА ПРОЦЕСС ХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ

Известно [1], что никелевые покрытия, получаемые химическим осаждением из растворов, широко используются при изготовлении устройств радиотехники и микроэлектроники, в частности контактных систем, волноводов, токопроводящих покрытий и др. Одним из возможных путей улучшения эксплуатационных свойств таких покрытий является введение в состав растворов химического никелирования некоторых добавок, соосаждение которых с никелем приводит к образованию сплавов, отличающихся от исходных покрытий лучшей паяемостью, коррозионной стойкостью, микротвердостью и др. [2].

В настоящем сообщении представлены результаты исследования особенностей формирования и свойств никелевых покрытий при добавке в раствор соли висмута.

Сведения о возможности использования солей висмута в качестве добавок в растворы химического никелирования весьма ограничены [3]. Ранее нами было показано положительное воздействие висмута на адгезионную прочность и износостойкость тонких никелевых покрытий, получаемых химическим осаждением из растворов. Однако влияние висмута на другие весьма важные эксплуатационные характеристики никелевых покрытий (в частности, паяемость, пластичность) нами не изучалось.

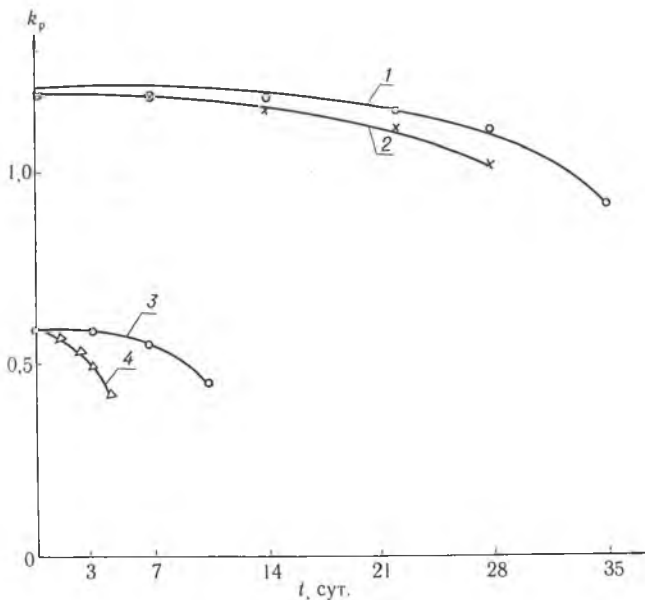
В данной работе добавку соли висмута вводили в раствор, содержащий в качестве восстановителя гипофосфит натрия, состав которого обоснован нами ранее [4] и который хорошо зарекомендовал себя при использовании в технологии изготовления никелевых маскирующих покрытий для фотошаблонов и контактных систем в технологии изготовления силовых кремниевых диодов. В качестве соли висмута использовали нитрат, концентрацию которого в растворе никелирования варьировали в интервале $4 \cdot 10^{-6}$ – $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. В качестве подложек использовали кремниевые пластинки.

Содержание в сплавах соосаждаемых металлов анализировали атомно-эмиссионным методом с помощью кварцевого спектрометра ИСП-28. Контроль за изменением фазового состава покрытий, исходных и термообработанных до $400^\circ C$ в атмосфере аргона в течение 30 мин, осуществляли с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре «ДРОН-3». Исследование морфологии покрытий проводили методом трансмиссионной микроскопии с помощью микроскопа ЭМВ-100ЛМ. Паяемость оценивали по коэффициенту растекания (K_p) припоя ПОС-60 в спирто-канифольном флюсе при температуре $260^\circ C$. K_p определяли из соотношения площади растекания припоя к его исходной площади. Паяемость считалась удовлетворительной при $K_p \geq 1$ [6].

Зависимость скорости осаждения никеля от концентрации добавки соли висмута в растворе никелирования носит экстремальный характер с максимумом (повышение скорости осаждения составляет ~ 25%) при содержании добавки в интервале $0,5$ – $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л. При концентрации соли висмута выше $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л наблюдается снижение скорости осаждения никелевого покрытия до практически полного прекращения процесса при концентрации добавки свыше $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Согласно данным атомно-эмиссионного анализа, содержание соосаждаемых с никелем висмута и фосфора при максимальной скорости осаждения покрытия составляет 1,0 и 8,2 вес. % соответственно.

Соосаждение висмута с никелем и фосфором способствует не только значительному увеличению адгезионной прочности и износостойкости покрытий после их термообработки, но и улучшению их паяемости (рисунок). Согласно полученным результатам, никель-фосфорные покрытия, не содержащие примеси висмута, быстро (в течение нескольких суток) теряют способность к пайке при их хранении на воздухе и термообработке. При введении в раствор никелирования соли висмута ($1-4 \cdot 10^{-5}$ моль/л) паяемость покрытий значительно улучшается (K_p увеличивается с 0,6 до 1,25), причем как свежесаждаемых, так и прогретых при 400°C в атмосфере аргона.



Изменение коэффициента растекания (K_p) припоя от времени хранения Ni—Bi—P (1,2) и Ni—P (3,4) покрытий: 1,3 — без термообработки; 2,4 — термообработанных в атмосфере аргона при $T = 400^\circ\text{C}$ в течение 30 мин

Результаты рентгенофазового анализа показали, что свежесаждаемые покрытия, содержащие и не содержащие примеси висмута, представляют собой рентгеноаморфный никель. При фазовом анализе термообработанных при 400°C покрытий наряду с фазой кристаллического никеля обнаружены фаза кристаллического фосфида никеля (Ni_3P) и рентгеноаморфная фаза (P), причем в присутствии примесей Bi (III) содержание в осажденных покрытиях кристаллического Ni_3P , как правило, ниже (в ~ 2 раза).

Введение добавки соли висмута в раствор никелирования оказывает влияние и на морфологию получаемых покрытий: средний размер зерен никеля снижается с 50–60 до 20 нм (при концентрации соли висмута $1-4 \cdot 10^{-5}$ моль/л и толщине покрытия 0,5 мкм) и достигается более узкое распределение этих зерен по размерам.

Таким образом, добавки Bi (III), являясь каталитическим ядом (ингибитором) автокаталитического восстановления никеля (II) гипофосфитом, в малых количествах (менее $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л) заметно увеличивают скорость формирования покрытия, вероятно, вследствие облегчения процесса окисления гипофосфита в присутствии металлической примеси висмута, способствуют образованию мелкозернистых, более монодисперсных по микроструктуре покрытий и, соосаждаясь с никелем, значительно улучшают такие свойства покрытий, как паяемость, адгезионная прочность и др.

Список литературы

1. Горбунова К. М., Иванов М. В.//Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. 1988. Т. 33. № 2. С. 157.
2. Свиридов В. В., Воробьева Т. Н., Гаевская Т. В., Степанова Л. И. Химическое осаждение металлов из водных растворов. Мн., 1987.
3. Прусов Ю. В., Макаров В. Ф., Флеров В. Н.//ЖПХ. 1984. № 10. С. 2369.
4. Бобровская В. П., Бирюкова Н. М., Браницкий Г. А., Солов В. Г.//Конф. по теорет. основам техн. нанесения хим. покрытий из металлов и сплавов. Киев, май 1988: Тез. докл. Киев, 1988. С. 14.

УДК. 541.128

*Е. Ю. БАТЯН, В. В. СВИРИДОВ, М. И. ИВАНОВСКАЯ,
Г. А. БРАНИЦКИЙ, Л. С. ИВАШКЕВИЧ*

СВЯЗЬ МЕЖДУ СТРУКТУРНОФАЗОВЫМИ ПРЕВРАЩЕНИЯМИ В СЕРЕБРСОДЕРЖАЩЕЙ АЛЮМОСИЛИКАТНОЙ КЕРАМИКЕ И ЕЕ КАТАЛИТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Ранее [1] было показано, что серебрсодержащая алюмосиликатная керамика, полученная прокаливанием на воздухе при 1350 °С керамической массы на основе оксидов Al_2O_3 и SiO_2 с добавлением $AgNO_3$, обладает высокой каталитической активностью в реакции окисления метанола в формальдегид при невысоком (по сравнению с известными катализаторами) содержании серебра. Существенно, что серебро в таких системах находится в высокодисперсном и частично окисленном состоянии и легко восстанавливается при воздействии различных восстановителей (H_2 , пары метанола и др.) [2]. Одновременно с восстановлением серебра и концентрированием его на поверхности гранул керамики происходят изменения в кристаллической структуре самой керамики [3]. По мнению некоторых исследователей [4], активность и селективность серебряных катализаторов в реакции окисления метанола в формальдегид определяются не только состоянием серебра в катализаторе, но и фазовым составом керамической основы, определяющим ее кислотно-основные свойства.

Цель данной работы – изучить структурнофазовые превращения в алюмосиликатной керамике при высокотемпературном прокаливании и выявить их влияние на эксплуатационные свойства керамического катализатора в реакции окисления метанола в формальдегид (активность, селективность, механическую прочность и др.).

Экспериментальная часть

Исследовались образцы серебряных керамических катализаторов, приготовленных прокаливанием на воздухе при 900–1350 °С смеси, содержащей $AgNO_3$ и керамическую массу на основе природных минералов, содержащих оксиды кремния и алюминия в аморфном и кристаллическом состояниях (каолин, кремниевую кислоту, полевошпат, кварц и др.). Соотношение основных компонентов в системе: $Ag:Al_2O_3:SiO_2 = 0,57 : 1 : 9$ (мол.). Термогравиметрическое исследование процесса термического формирования серебрсодержащей алюмосиликатной керамики осуществлялось на дериватографе ОД-102 в интервале температур 20–1400 °С при скорости нагрева 7,5°/мин. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводился на дифрактометре ХСГ-4А с использованием $CuK\alpha$ -излучения (Ni-фильтр). Каталитическая активность изучалась в проточном реакторе с подвижным слоем катализатора объемом 4–5 см³ при 630–650 °С и $O_2/CH_3OH = 0,38$. Газообразные продукты анализировались хроматографически, формальдегид – титриметрическим методом. Механическая прочность гранул катализатора оценивалась по величине приложенной к стальному клину силы, необходимой для раскалывания гранулы диаметром ~ 3 мм. Удельная поверхность катализаторов определялась по низкотемпературной адсорбции аргона.