

нологического тепла наплавки и поверхностной термообработки.

### Литература

1. Артоболевский И.И., Ильинский Д.Я. Основы синтеза машин автоматического действия. - М.: Наука, 1983. 280 с.
2. Ящерицын П.И., Кожуро Л.М., Хейфец М.Л., Чемисов Б.П. Проектирование технологических комплексов высокоэффективной обработки изделий на основе многофакторной оптимизации // Доклады АН Беларуси. 1997. Т.41, 3.- С.121-127.
3. Ящерицын П.И., Кожуро Л.М., Хейфец М.Л. Гибкий производственный модуль для комбинированной электромагнитной и термомеханической обработки изделий // Вестник машиностроения. 1996. 3.- С.33-36.
4. Ящерицын П.И., Чемисов Б.П., Хейфец М.Л. Оптимизация проектирования технологических комплексов механической и физико-технической обработки изделий // Материалы международной научно-технической конференции "Современные проблемы машиноведения". Гомель, ГПИ. 1996. С.112-113.

## ПОЛУЧЕНИЕ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ НИКЕЛЬ-БОР МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ

*Ракович Е.В.*

*НИИ физико-химических проблем Белгосуниверситета, г. Минск*

Композиционные материалы на основе мелкодисперсных порошков тугоплавких соединений нашли широкое применение в толстопленочных проводниковых элементах микросхем и других изделиях электроники. Специфика толстопленочной технологии в микроэлектронике и вычислительной технике обусловила применение в качестве функциональной фазы проводников благородных металлов (золота, платины, палладия, серебра), которые совмещают высокую электропроводность с химической стойкостью. Однако, их высокая стоимость и дефицитность стимулировала разработки заменителей. Для вжигаемых на воздухе толстых пленок перспективными заменителями благородных металлов являются тугоплавкие бориды никеля, т.к. образующийся на начальных этапах термообработки легкоплавкий борный ангидрид  $B_2O_3$  играет роль стеклосвязующего,

связующего, уплотняя проводящие частицы и обеспечивая адгезию к подложке; кроме того, он выполняет защитную функцию, замедляя процесс окисления.

Известны многочисленные способы получения высокодисперсных металлических порошков (плазменно-дуговой, электровзрыв проводников и др.). Наибольший интерес представляет низкотемпературный метод химического восстановления металлов в водных растворах. В настоящей работе рассмотрены результаты исследования условий формирования в водных растворах высокодисперсных порошков никель-бор, полученных восстановлением ионов  $Ni(II)$  борогидридом натрия и различающихся составом, структурой, морфологией и размером частиц.

Порошки никеля, содержащие бор, получали взаимодействием сульфата или хлорида никеля (0,1 моль/л) с борогидридом натрия в кислых (рН 5-6), нейтральных и щелочных (рН 8-12) водных растворах. В основной серии опытов температура осаждения поддерживалась равной  $20^{\circ}C$ , причем использовались различные порядок и скорость сливания растворов, содержащих реагенты. Содержание бора в осадках определяли алкалометрическим титрованием в присутствии маннита с использованием иономера И-130.2М. Ошибка определения бора в образце составляла  $\pm 0,2\%$ . Рентгенограммы полученных осадков снимали на дифрактометре HZG 4A на  $CoK_{\alpha}$ -излучении ( $\lambda=0.1789$  нм) при скорости записи 1град/мин. Морфологию и дисперсность частиц никель-бор изучали методом просвечивающей электронной микроскопии на электронном микроскопе ЭМВ-100 ЛМ. При этом коллоидный раствор, содержащий частицы никель-бор, наносили на медную сетку, предварительно покрытую коллоидной пленкой, затем напыляли угольную пленку толщиной 10-20 нм для фиксации частиц в матрице, чувствительной к электронному лучу.

Химический анализ полученных осадков показал, что в отсутствие лигандов при комнатной температуре ( $20^{\circ}C$ ) из раствора, содержащего только соль никеля (II), осаждаются порошки никеля, содержащие от 11 до 23 ат.-% бора в зависимости от величины отношения  $Ni^{II} : BH_4^{-}$ . Содержание бора в формирующихся из таких растворов осадках увеличивается с ростом концентрации восстановителя и уменьшением температуры осаждения. Причиной резкого уменьшения количества соосаждающегося с никелем бора при увеличении температуры сливания растворов, по-видимому, является ускорение реакции гидролиза восстановителя, приводящей к превращению борогидрид-иона  $BH_4^{-}$  в борат-ион с одновременным выделением водорода.

рошки никель-бор при более высоких значениях рН, причем повышение щелочности раствора с 6,3 до 11,0 увеличивает содержание бора в осадках с 21,6 до 29,5 ат.% при  $Ni^{II} : BH_4^- = 1:1$ . Добавление в раствор второго лиганда - аммиака - позволяет получать порошки с большим содержанием бора. Так увеличение концентрации аммиака в растворе, приводящее к повышению рН реакционной среды от 7 до 11, сопровождается ростом содержания бора в осадках, полученных из цитратно-аммиачных растворов с 22,1 до 33,0 ат.% при  $Ni^{II} : BH_4^- = 1:1$  и с 25,7 до 37,3 ат.% при  $Ni^{II} : BH_4^- = 1:1,4$ . Снижение температуры осаждения до 5°C при более высоком рН цитратно-аммиачного раствора (около 12) и  $Ni^{II} : BH_4^- = 1 : 2,7$  позволило нам получить образцы порошка никель-бор, содержащего 43-45 ат.% бора.

Согласно результатам рентгенографического исследования независимо от состава раствора, условий проведения реакции и содержания бора в продуктах восстановления, формируются рентгеноаморфные осадки. На рентгенограммах полученных порошков в области углов  $2\theta = 45-60$  град. обнаруживается широкое диффузное гало небольшой интенсивности. Для осадков, содержащих 33 и более ат.% бора, других рефлексов на рентгенограмме не имеется, а на дифрактограмме порошков, полученных в условиях недостатка восстановителя и содержащих 22 ат.% бора, регистрируется слабое отражение, которое может быть приписано гидроксиду никеля  $Ni(OH)_2$ .

Для порошков никель-бор, содержащих бора менее 25 ат.%, кристаллизационные процессы начинаются уже при прогреве при 300°C (аргон, 1 час) с выделения кристаллического никеля, что подтверждается появлением на дифрактограмме рефлексов, соответствующих отражениям  $Ni[111]$ ,  $Ni[200]$ . Содержащийся в указанных осадках гидроксид никеля теряет воду и кристаллизуется при прогреве в виде оксида никеля  $NiO$ . Для осадков с высоким содержанием бора (33 и 43 ат.%) дифрактограммы, записанные с непрогретых образцов, и после прогрева при 300°C, не различаются. Прогрев этих осадков при температуре 400°C приводит к выделению фазы кристаллического никеля, причем, при прогреве порошков, содержащих 33 ат.% бора, кристаллизация металла идет с одновременным выделением фазы борида  $Ni_3B$ , а в случае порошков с содержанием бора 43 ат.% - смеси боридов состава  $Ni_3B$  и  $Ni_2B$ . Количество и закристаллизованность боридов  $Ni_3B$  и  $Ni_2B$  повышаются с увеличением содержания бора в осадках. Об этом свидетельствует увеличение числа наблюдаемых рефлексов  $Ni_3B$ , повышение их интенсивности и уменьшение по-

луширины.

Электронно-микроскопическое исследование показало, что при осаждении никеля из растворов, содержащих только соль Ni(II), получают мелкодисперсные порошки, первичные частицы которых имеют размер 50-100 нм и объединены в крупные агрегаты неправильной, близкой к сферической, формы, размеры которых могут достигать 800-900 нм и более. Уменьшению средних размеров частиц способствует введение лигандов в раствор.

Таким образом, в процессе химического осаждения Ni(II) в объеме раствора с использованием борогидрида натрия в качестве восстановителя в зависимости от состава раствора, pH и температуры проведения реакции образуется высокодисперсный никель, содержащий от 11 до 43 ат.% бора, причем, как показал эксперимент, для синтеза индивидуального высокодисперсного вещества в большей степени приемлем процесс формирования никель-бор в щелочной среде (pH 9-12) при избытке восстановителя. Характер кристаллизационных процессов, протекающих при прогреве порошков Ni-B и приводящих к выделению кристаллического никеля и боридов Ni<sub>3</sub>B и Ni<sub>2</sub>B, существенно зависит от содержания в них бора.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ НИКЕЛЬ-БОР ПОКРЫТИЙ - ПУТЬ К ЭКОНОМИИ ДРАГМЕТАЛЛОВ

*Цыбульская Л.С., Новоторцева И.Г., Гаевская Т.В.*

*НИИ физико-химических проблем Белгосуниверситета, г. Минск*

В производстве интегральных схем, печатных плат, корпусов микросборок с целью экономии драгметаллов (золото, палладий, серебро) используется химически осажденное никель-бор (Ni-B) покрытие. Однако процесс химического осаждения Ni-B на каталитическую поверхность протекает при высокой температуре (82+2°C), малой скорости (5-6 мкм/ч), плотности загрузки раствора не более 0,5-1,0 дм<sup>2</sup>/л и максимальной степени эксплуатации раствора с корректировкой по убывшим компонентам не более 5. Более технологичным является процесс получения покрытий никель-бор электрохимическим способом в диапазоне температур от комнатной до 50°C, скорости осаждения 20-40 мкм/ч и выходу по