

Wpływ zawartości fosforu na zwilżalność podłoży z pokryciem Ni-P lutowiem SAC305

Effect of phosphorus content on the wettability of Ni-P coated surfaces by SAC305 alloy

Artur Kudyba¹, Natalia Sobczak^{1,2}, Aleksandra Siewiorek¹, Patrycja Turalska¹, Adam Klasik², Jerzy Bieliński³, Anna Sałacińska⁴, Rafał Kozera⁴

¹Instytut Odlewnictwa, Centrum Badań Wysokotemperaturowych, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków

²Instytut Transportu Samochodowego, ul. Jagiellońska 80, 03-301 Warszawa

³Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

⁴Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa

¹Foundry Research Institute, Centre for High-Temperature Studies, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków

²Motor Transport Institute, ul. Jagiellońska 80, 03-301 Warszawa

³Warsaw University of Technology, Faculty of Chemistry, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

⁴Warsaw University of Technology, Faculty of Materials Science and Engineering, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa

E-mail: artur.kudyba@iod.krakow.pl

Streszczenie

Abstract

Celem badań było określenie wpływu składu chemicznego pokrycia Ni-P na kinetykę zwilżania ciekłego lutowia SAC305 w kontakcie z pokryciem Ni-P. Badania przeprowadzono w próżni w temperaturze 230°C w czasie 5 minut, stosując metodę kropli leżącej w połączeniu z osobnym nagrzewaniem badanej pary materiałów, pozwalającej na eksperymentalne wyznaczenie wartości kąta zwilżania θ . Do badań użyto stop lutowniczy SAC305 (3% wag. Ag, 0,5% wag. Cu, Sn – osnowa) oraz podłoża niklowe (Ni 99,8% wag.), na które naniesione zostało pokrycie Ni-xP o dwóch różnych zawartościach fosforu ($x = 4,3\%$ wag. lub 11,6% wag.). Po badaniach zwilżalności przeprowadzono analizę strukturalną powierzchni próbek metodą skaningowej mikroskopii elektronowej, koncentrując się na obserwacji granicy SAC305/podłoże. W celu określenia wpływu zawartości fosforu w pokryciu Ni-P na wytrzymałość wytworzonych połączeń SAC305/Ni-xP/Ni poprzeczne przekroje próbek poddano testom na ścinanie, stosując udoskonaloną metodę push-off shear test. Stwierdzono, że dla wybranego zakresu $4,3 \leq P \leq 11,6$ wzrost zawartości fosforu w pokryciu poprawia zwilżalność badanych układów ciekłym lutowiem SAC305, lecz jest to efekt pozorny wynikający z penetracji lutowia w nieciągłości strukturalne powstające w warstwie Ni-11,6P na skutek przemian fazowych. Dla próbki SAC305/Ni-11,6P/Ni wartość kąta zwilżania $\theta = 54^\circ$ jest mniejsza

The aim of this study was to determine the effect of the chemical composition of Ni-P coating on the wettability kinetics of SAC305 liquid solder in contact with the Ni-P coating. The study was conducted in vacuum, at 230°C, for 5 minutes, using the sessile drop method in combination with a separate heating of the two test materials, allowing for experimental determination of the contact angle θ . The study used a SAC305 solder (Sn base, Ag 3 wt. %, Cu 0.5 wt. %) and a nickel substrate (Ni 99.8 wt. %) onto which Ni-xP coating of two different levels of phosphorous was applied ($x = 4.3$ wt. %, or 11.6 wt. %). After the tests of wettability were performed, structural analysis of the surface of the samples was performed by scanning electron microscopy, focusing on the observation of the border SAC305/substrate. In order to determine the effect of phosphorus in the Ni-P coating on the strength of the SAC305/Ni-xP/Ni joints formed, cross sections of samples were tested for shear strength using the improved method of the push-off shear test. It was found that, for the selected range of $4.3 \leq P \leq 11.6$, increase in the phosphorus content in the coating improves the wettability of the liquid systems tested with the SAC305 solder, but it is an apparent effect resulting from the solder's penetration of the structural discontinuities formed in the layer of Ni-11.6P, due to phase transitions. For the SAC305/Ni-11.6P/Ni sample, value of the contact angle $\theta = 54^\circ$ is

w porównaniu do próbki SAC305/Ni-4,3P/Ni, dla której $\theta = 75^\circ$, przy tym wytrzymałość na ścinanie wytworzonych połączeń praktycznie nie ulega zmianie, wykazując dla próbki SAC305/Ni-11,6P/Ni $\tau_{\max} = 15,6$ MPa w porównaniu $\tau_{\max} = 14,2$ MPa dla próbki SAC305/Ni-4,3P/Ni.

Słowa kluczowe: SAC305, pokrycie Ni-P, kąt zwilżania, kinetyka zwilżania, lutowanie bezołowiowe

1. Wprowadzenie

Pokrycia Ni-P są szeroko stosowane w przemyśle elektronicznym jako ochronne powłoki funkcjonalne nanoszone na ścieżki miedziane w pakietach elektronicznych. W obwodach drukowanych PCB typu ENIG (*Electroless Nickel Immersion Gold*), ścieżki przewodzące oraz pola lutownicze (tzw. mozaika przewodząca) wykonane są z miedzi (18–35 μm) pokrytej warstwą Ni-P (4–6 μm) zabezpieczoną pokryciem Au (około 0,1 μm), które stanowi barierę ochronną przed utlenianiem warstwy Ni-P [1]. Ze względu na to, że Ni jest mniej reaktywny w stosunku do Sn i ma niski współczynnik dyfuzji w Cu, warstwa Ni-P działa jako bariera dyfuzyjna między Cu a lutowiem, zmniejszając szybkość reakcji pomiędzy Sn i Cu [2–4]. Na lutowalność pokryw Ni-P ma wpływ zawartość fosforu, a także pH i temperatura kąpeli do nanoszenia tych pokryw [5]. Zawartość fosforu w warstwie Ni-P wpływa także na jej strukturę, twardość i naprężenia wewnętrzne [6]. Warstwa Ni-P ma strukturę krystaliczną przy zawartości fosforu P < 9,5% at., natomiast większa zawartość fosforu sprzyja kształtowaniu struktury amorficznej [7]. W pracy [8] stwierdzono, że nanokrystaliczna powłoka Ni-P o zawartości fosforu 2–8% wag. wykazuje znacznie większą odporność na ścieranie w porównaniu z powłokami o wyższej zawartości fosforu.

Obecność fosforu powoduje, że reakcje zachodzące podczas lutowania pomiędzy warstwą Ni-P i lutowiem są bardziej złożone niż w przypadku czystego Ni i skutkują tworzeniem różnych związków międzymetalicznych. Podczas lutowania, w wyniku wysokotemperaturowego oddziaływania pomiędzy ciekłym lutowiem i łączonym materiałem zachodzą przemiany fazowe zarówno na powierzchni, jak i na styku lutowia z łączonym materiałem, co wpływa na strukturę i skład powstającego połączenia. Reakcje międzyfazowe pomiędzy cyną i stałym Ni badano w pracach [9, 10]. Zgodnie z diagramem fazowym Ni-Sn [11] w układzie istnieją trzy związki międzymetaliczne, stabilne termodynamicznie podczas lutowania w stosowanej w badaniach temperaturze 230°C i są to: Ni_3Sn_4 , Ni_3Sn i Ni_3Sn_2 . Jednakże, za pomocą mikroskopii świetlnej i skaningowej udowodniono dotychczas występowanie tylko fazy Ni_3Sn_4 , która tworzy ciągłą warstwę na powierzchni pomiędzy Sn/Ni [9, 10].

W pracach [12, 13] badano wpływ różnej zawartości P (6,1; 8,8 i 12,3% wag.) na właściwości mecha-

smaller, as compared to the SAC305/Ni-4.3P/Ni sample, for which $\theta = 75^\circ$, the shear strength of the joints produced shows virtually no changes, for the SAC305/Ni-11.6P/Ni sample $\tau_{\max} = 15.6$ MPa, as compared to $\tau_{\max} = 14.2$ MPa for the SAC305/Ni-4.3P/Ni sample.

Keywords: SAC305, Ni-P coating, contact angle, wetting angle, wettability kinetics, lead-free soldering

1. Introduction

Ni-P coatings are widely used in the electronics industry as protective functional coatings, applied to copper tracks in electronic packages. In the case of PCB ENIG (Electroless Nickel Immersion Gold) printed circuits, conductive traces and solder fields (i.e. conductivity mosaic) are made of copper (18–35 μm) coated with a layer of Ni-P (4–6 μm), protected with an Au coating (ca. 0.1 μm), which provides a protective barrier against oxidation of the Ni-P layer [1]. Due to the fact that Ni is less reactive with respect to Sn and has a low coefficient of diffusion in Cu, the Ni-P layer acts as a diffusion barrier between copper and solder, reducing the rate of reaction between Sn and Cu [2–4]. Solderability of the Ni-P coating is affected by phosphorus content, as well as pH and the temperature of the bath for the application of coatings [5]. Phosphorus content in the Ni-P layer also influences its structure, hardness and internal stress [6]. The Ni-P layer has a crystalline structure with a content of phosphorus at the level of P < 9.5 at. %, and higher phosphorus content is conducive to the formation of an amorphous structure [7]. In this paper [8], it has been found that the nanocrystalline Ni-P coating containing 2–8 wt. % of phosphorus has a much greater abrasion resistance, as compared to coatings with a higher phosphorus content.

The presence of phosphorous causes that reactions occurring during soldering between the Ni-P layer and the solder are more complex than in the case of pure Ni and result in the formation of various intermetallics. When soldering, as a result of high temperature interaction between liquid solder and the combined material, phase changes occur both on the surface and at the border of the solder and the combined material, which influences the structure and composition of the resulting joint. Interphase reactions between the tin and the solid Ni were studied in the following papers [9, 10]. According to the phase diagram of Ni-Sn [11] there are three intermetallic compounds in the system, thermodynamically stable during soldering used in the tests at 230°C and they are the following: Ni_3Sn_4 , Ni_3Sn and Ni_3Sn_2 . However, by light microscopy and scanning, only the existence of the Ni_3Sn_4 phase was hitherto proved that forms a continuous layer on the surface between Sn/Ni [9, 10].

Papers by [12, 13] investigated the effect of various contents of P (6.1, 8.8 and 12.3 wt. %) on the me-

niczne połączeń Ni-P/lutowie. Chan i in. [12] stwierdzili, że próbki Cu/Ni-P/Sn-3,5Ag z najniższą z badanych zawartością fosforu (6,1% wag.), wykazują największą wytrzymałość na rozciąganie i w zależności od ilości stosowanych cykli (od 1 do 30) w technologii lutowania rozpliwowego (*reflow soldering*), waha się ona w zakresie 23–42 MPa.

W niniejszej pracy przeprowadzono badania zwilżalności oraz badania wytrzymałości na ścinanie wytworzonych połączeń typu bezołowiowy stop SAC305/ podłoża niklowe z powłoką Ni-P o różnej zawartości fosforu (4,3% wag. i 11,6% wag.).

2. Materiały do badań

Do badań stosowano podłoża niklowe o czystości 99,8% wag. w postaci krążków o średnicy $\varphi = 17$ mm i wysokości $h = 5$ mm, dostarczone przez firmę Stalchem (Polska). Podłoża polerowano mechanicznie na pastach diamentowych do chropowatości $R_a \approx 50$ nm, a następnie poddano je metalizacji. Proces metalizacji polegał na naniesieniu na całej powierzchni podłoża pokrycia Ni-P o dwóch różnych zawartościach fosforu 4,3% wag. i 11,6% wag.

Przed metalizacją podłoża były wstępnie oczyszczane i odtłuszczane w acetonie w temperaturze pokojowej przez okres 10 minut. Następnie podłoża umieszczano w roztworze zawierającym 10 g/l NaOH; 20 g/l Na_2CO_3 ; 20 g/l Na_3PO_4 ; 100 mg/l LSS (laurylosulfonian sodu) i podgrzewano do temperatury 80°C przez 30 minut. Tak przygotowane podłoża poddawano aktywacji w 18% HCl w czasie 30 sekund w temperaturze pokojowej, a następnie płukano wodą destylowaną. Bezpośrednio po płukaniu podłoża niklowe poddawane były reaktywacji w roztworze 0,2M NaH_2PO_4 oraz 0,01M NiSO_4 . Proces reaktywacji prowadzono w czasie 5 minut w temperaturze 60°C. Następnie podłoża poddawano metalizacji w roztworze: 0,2M siarczan niklu; 0,2M fosforan (I) sodu jako reduktor; 0,42M kwas aminooctowy jako związek buforująco-kompleksujący; 0,1mM CTAB (bromek cetylotrimetyloamoniowy) jako zwilżacz oraz stabilizator – 0,02M tiomocznik. Metalizacja prowadzona była w objętości 500 ml roztworu o pH = 8,5 (do korekty pH stosowano NaOH) w termostatowanym naczyniu w temperaturze 60°C. Czas prowadzenia procesu 10 minut pozwalał na otrzymanie powłok Ni-P o grubości około 1 μm [14, 15]. Bezpośrednio po metalizacji na powierzchni powłok zaobserwowano liczne pęknięcia powłoki Ni-P. Następnie podłoża były płukane w wodzie destylowanej i suszone na bibule. Tak przygotowane podłoża wykorzystano do badań zwilżalności komercyjnym lutowiem bezołowiowym SAC305 (producent Alpha Metals), którego skład chemiczny zamieszczono w tabeli 1.

chanical properties of Ni-P/solder joints. Chan et al. [12] found that samples of Cu/Ni-P/Sn-3.5Ag with the lowest of the tested phosphorus content (6.1 wt. %), show the greatest tensile strength and, depending on the number of cycles used (1 to 30), in the reflow soldering technology, it varies in the range of 23–42 MPa.

The following paper studies wettability and shear strength tests of lead-free joints of SAC305 solder/nickel Ni-P-coated substrate with varying phosphorus content (4.3 and 11.6 wt. %).

2. Materials

The study used a nickel substrate with a purity of 99.8 wt. %, in the form of discs with a diameter of $\varphi = 17$ mm and a height of $h = 5$ mm, supplied by Stalchem (Poland). The substrates were polished mechanically on diamond pastes to a roughness of $R_a \approx 50$ nm and then subjected to metallization. The process of metallization consisted of applying Ni-P coating with different levels of phosphorous content, 4.3 wt. % and 11.6 wt. %, on the whole surface of the substrate.

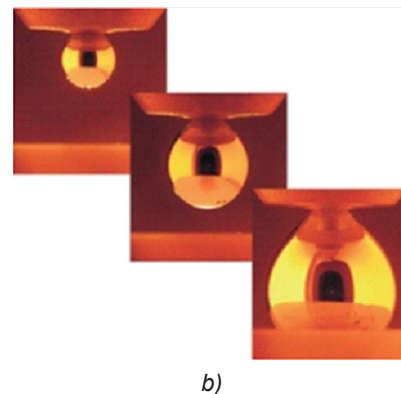
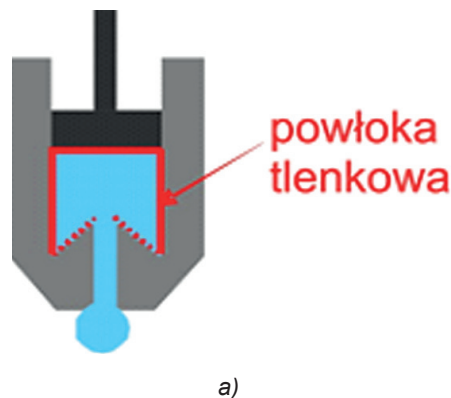
Prior to metallization, substrates were pre-cleaned and degreased in acetone at room temperature for 10 minutes. Then, the substrates were put in a solution containing 10 g/l of NaOH; 20 g/l of Na_2CO_3 ; 20 g/l of Na_3PO_4 ; 100 mg/l of LSS (sodium lauryl sulfate) and heated to 80°C for 30 minutes. Such prepared substrates were activated in 18% HCl for 30 seconds at room temperature and then washed with distilled water. Immediately after rinsing, nickel substrates were subjected to reactivation in a solution of 0.2M NaH_2PO_4 and 0.01M of NiSO_4 . Reactivation was carried out for 5 minutes at 60°C. Then, the substrate was subjected to metallization in solutions: 0.2M nickel sulfate; 0.2M phosphate (I) sulfate as a reducing agent; 0.42M aminobutyric acid as a buffering-complexing compound; 0.1mM CTAB (cetyltrimethylammonium bromide) as a wetting agent and a stabilizer – 0.02M thiourea. Metallization was carried out in a volume of 500 ml of solution at pH = 8.5 (used for pH adjustment, NaOH) in a thermostated vessel at 60°C. The process time, 10 minutes, allowed to obtain Ni-P coatings with a thickness of about 1 μm [14, 15]. Immediately after the metallization of coatings on the surface, cracking was observed of the Ni-P coating. Then, substrates were rinsed in distilled water and dried on paper. Substrates prepared in such a way were used for wettability tests using the commercial lead-free solder SAC305 (manufactured by Alpha Metals), whose chemical composition is given in Table 1.

Tabela 1. Skład chemiczny lutowia SAC305 (% wag.)
Table 1. Chemical composition of the SAC305 solder (wt. %)

Lutowie/ Solder	Sn	Ag	Cu	Pb	Sb	Zn	Fe	As	Ni	Bi	Cd	Al	In
SAC305	osnowa/ base	3,0 ±0,2	0,5 ±0,1	0,05 max.	0,10 max.	0,001 max.	0,02 max.	0,03 max.	0,01 max.	0,10 max.	0,001 max.	0,001 max.	0,05 max.

3. Metodyka i procedury badawcze

Badania zwilżalności metalizowanych podłoży niklowych ciekłym lutowiem SAC305 wykonano w próżniowej aparaturze do badań właściwości powierzchniowych ciekłych metali i stopów autorskiej konstrukcji, której dokładny opis przedstawiono w pracy [16]. Badania wykonano metodą kropli leżącej (*sessile drop method*) z zastosowaniem procedury bezkontaktowego nagrzewania pary materiałów przy jednoczesnym mechanicznym oczyszczaniu metalu z pierwotnej powłoki tlenkowej poprzez wyciskanie kropli z kapilary (rys. 1) [17,18].



Rys. 1. Procedura bezkontaktowego nagrzewania badanej pary materiałów przy jednoczesnym oczyszczaniu kropli metalu z powłoki tlenkowej: a) schemat wyciskania kropli z kapilary, b) przykładowe etapy wyciskania kropli z kapilary zarejestrowane za pomocą aparatu cyfrowego [17,18]

Fig. 1. The procedure of the test pair of non-contact heating materials while cleaning metal droplets of oxide coating: a) scheme of drop being produced by squeezing through a capillary, b) sample stages of a drop being produced by squeezing through a capillary recorded with a digital camera [17,18]

Szczegółowy opis tej procedury wraz z analizą jej zalet przy zastosowaniu do badań lutowi bezołowiowych na bazie cyny przedstawiono w pracach [19,20]. Metoda kropli leżącej polega na rejestracji (w określonych odstępach czasu) obrazu badanego obiektu, to jest próbki kropli metalu umieszczonej na gładkim i płaskim podłożu. Zarejestrowane obrazy służą do wyznaczenia wielkości kąta zwilżania θ w funkcji czasu t . Obrazem zależności wielkości kąta zwilżania θ w funkcji czasu t są krzywe kinetyki zwilżania $\theta = f(t)$.

Bezpośrednio przed badaniami próbkę lutowia czyszczono mechanicznie, a następnie w alkoholu C_3H_8O (izopropanol) przez 5 minut przy użyciu płuczki ultradźwiękowej SONIC 2 firmy Polsonic w celu usu-

A detailed description of this procedure, including an analysis of the advantages of using lead-free solder test using tin, is presented in the work [19,20]. The sessile drop method is to register (at certain intervals) the image of the object, that is, the sample droplet placed on a smooth and flat surface. The recorded images are used to determine the value of the contact angle θ as a function of time t . Wetting kinetics curves $\theta = f(t)$ are the image of the dependence of the value of the contact angle θ as a function of time t .

Immediately prior to testing, the sample solder was mechanically cleaned and then put into the C_3H_8O alcohol (isopropanol) for 5 minutes using the SONIC 2 ultrasonic bath from Polsonic to remove impurities and degrease.

nięcia zanieczyszczeń oraz odłuszczenia. Następnie próbkę lutownia umieszczono w kapilarze położonej nad badaną powierzchnią pokrycia Ni-P na podłożu Ni, znajdującego się w komorze próżniowej i po uzyskaniu próżni rzędu 3×10^{-6} hPa, nagrzewano przez 60 minut z szybkością $3,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, aż do uzyskania temperatury badań 230°C . Po osiągnięciu temperatury 230°C z kapilary wyciskano 5 kropli ciekłego lutownia, osadzając je w to samo miejsce na badanym podłożu. Tak uzyskaną parę materiałów lutownie/podłoże wytrzymywano w temperaturze 230°C przez 5 minut, a następnie chłodzono przez 90 minut do temperatury pokojowej z szybkością $2-3^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

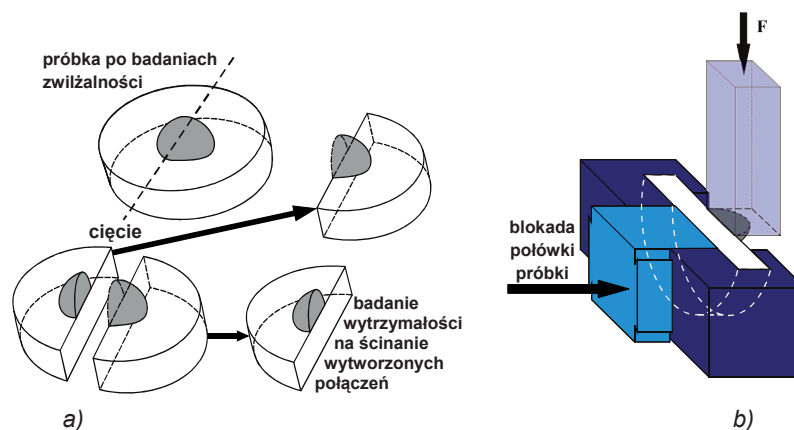
Podczas badań stosowano ciągłą rejestrację obrazu z szybkością 50 klatek na sekundę za pomocą wysokorozdzielczej kamery cyfrowej Microtron 1310. Uzyskane obrazy poddawano analizie komputerowej za pomocą oprogramowania ASTRView© opracowanego przez IENI-CNR, Genua, Włochy [21] i służącego do obliczania wielkości kąta zwilżania θ oraz wyznaczania kinetyki zwilżania $\theta = f(t)$ badanych układów.

Po badaniach zwilżalności przeprowadzono analizę strukturalną powierzchni próbek metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) z wykorzystaniem mikroskopu TM3000 Hitachi, obserwując wytworzone połączenie SAC305/Ni-P. Badania SEM wykonano przy napięciu przyspieszającym 5 kV, stosując obrazowanie metodą elektronów wstecznie rozproszonych (BSE) przy odległości 8,5 mm od spodu kolumny elektronowej do próbki.

The sample solder was then placed in a capillary located over the test Ni-P coating on the Ni substrate, located in the vacuum chamber and, when a vacuum of 3×10^{-6} hPa was achieved, heated for 60 minutes at $3.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ until test temperature of 230°C . When the temperature reaches 230°C with 5 drops of liquid solder were squeezed from the capillary, placed in the same place on the test substrate. The pair of solder/substrate obtained in such a way was held at 230°C for 5 minutes and then cooled for 90 minutes to room temperature at a rate of $2-3^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

During the tests, continuous image recording at 50 frames per second was performed using a high-resolution digital camera Microtron 1310. The resulting images were analyzed using the ASTRView© computer software developed by IENI-CNR, Genoa, Italy, [21] and used for calculating the value of the contact angle θ and the determination of the wettability kinetics $\theta = f(t)$ of the tested systems.

After wettability tests, analysis was performed of the surface of samples by scanning electron microscopy (SEM) using a Hitachi TM3000 microscope, observing the resulting SAC305/Ni-P joint. SEM investigations were performed at an accelerating voltage of 5 kV, imaging using backscattered electrons (BSE) was used at a distance of 8.5 mm from the bottom of the electron column to the sample.



Rys. 2. Schemat procedury badań próbek po testach zwilżalności: a) przecinanie próbki w części centralnej na dwie połówki, b) schemat testu na ścinanie metodą improved push-off shear test [23–25]

Fig. 2. Scheme of the testing procedure of samples after wettability testing: a) cutting the central portion of the sample into two halves, b) shear test using the improved push-off shear test [23–25]

W celu określenia wpływu zawartości fosforu w pokryciu na wytrzymałość wytworzonych połączeń SAC305/Ni-P/Ni poprzeczne przekroje próbek poddano testom wytrzymałości na ścinanie. W tym celu próbki po badaniach zwilżalności przecinano w kierunku prostopadłym do powierzchni podłoża, co schematycznie przedstawiono na rysunku 2a. Następnie jedną poło-

In order to determine the effect of the phosphorus content in the coating on the strength of the SAC305/Ni-P/Ni joints cross sections of samples were tested for shear strength. For this purpose, samples, after wettability testing, were cut in the direction perpendicular to the substrate surface, as schematically shown in Figure 2a. Then, one half of each sample was tested for

wę każdej próbki poddano badaniom wytrzymałości na ścinanie metodą *improved push-off shear test* z wykorzystaniem uchwytu [22] specjalnie opracowanego do tego celu. Testy na ścinanie wykonano na hydraulicznej maszynie wytrzymałościowej INSTRON 8874. Metoda oraz sposób przeprowadzonych badań na ścinanie są szczegółowo opisane w pracach [23–25], natomiast sama zasada zastosowanej procedury badawczej jest schematycznie przedstawiona na [rysunku 2b](#).

4. Wyniki badań

Warunki oraz wyniki przeprowadzonych badań zwilżalności i wytrzymałości badanych układów zestawiono w [tabeli 2](#). [Rysunki 3–4](#) przedstawiają zdjęcia próbek po badaniach zwilżalności wraz z ich prostymi do podłoża przekrojami.

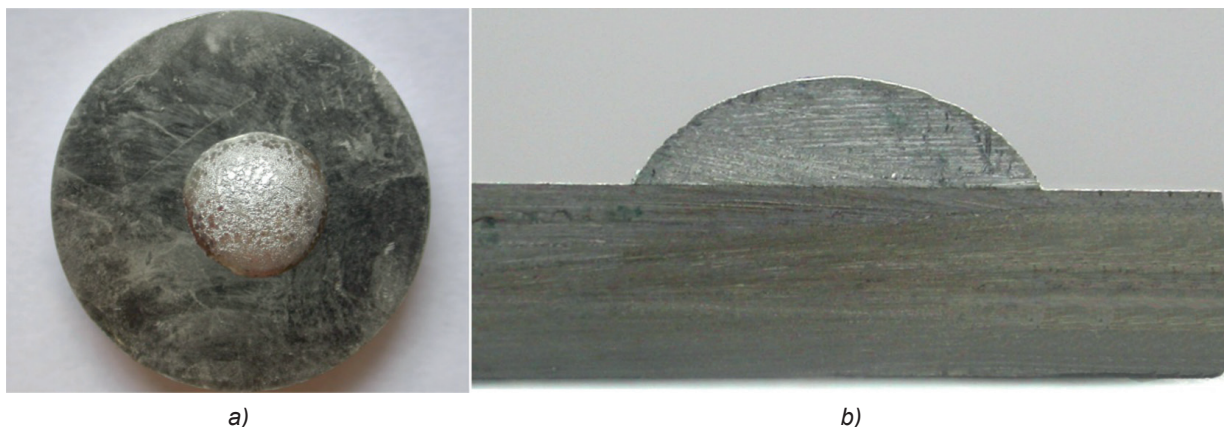
4. Results

The conditions and results of wettability tests and durability of the tested systems are summarized in [Table 2](#). [Figures 3–4](#) show images of samples after testing wettability with their cross sections perpendicular to the substrate.

Tabela 2. Warunki oraz wyniki badań zwilżalności i wytrzymałości połączeń SAC305/Ni-P/Ni
Table 2. Conditions and results of wettability tests and the strength of the SAC305/Ni-P/Ni joints

Zawartość fosforu w pokryciu Ni-P (% wag.) / Phosphorus content in the Ni-P coating (wt. %)	Warunki badań / Test conditions			Wyniki badań / Test conditions		
	Temperatura T, °C / Temperature T, °C	Czas t, min / Time t, min	Ciśnienie p, hPa / Pressure p, hPa	Kąt zwilżania / Wetting angle		Napężenie ścinające τ_{max} , MPa / Shear stress τ_{max} , MPa
				θ , ° po 5 min badań / after 5 min of tests	θ , ° *po 30 min / after 30 min	
4,3	230	5	$2,36 \times 10^{-6} - 2,28 \times 10^{-6}$	75	61	14,2
11,6			$4,57 \times 10^{-6} - 3,92 \times 10^{-6}$	54	51	15,6

* kąt zmierzony z ostatniego zdjęcia próby po 30 minutach chłodzenia / contact angle measured from the last image of the sample after 30 minutes of cooling



Rys. 3. Próbkę SAC305/Ni-4.3P/Ni po badaniach zwilżalności w $T = 230^{\circ}\text{C}$, $t = 5$ min: a) widok z góry, b) widok poprzecznego przekroju próbki

Fig. 3. The SAC305/Ni-4.3P/Ni sample after wettability tests at $T = 230^{\circ}\text{C}$, $t = 5$ min: a) top view, b) cross-sectional view of the sample

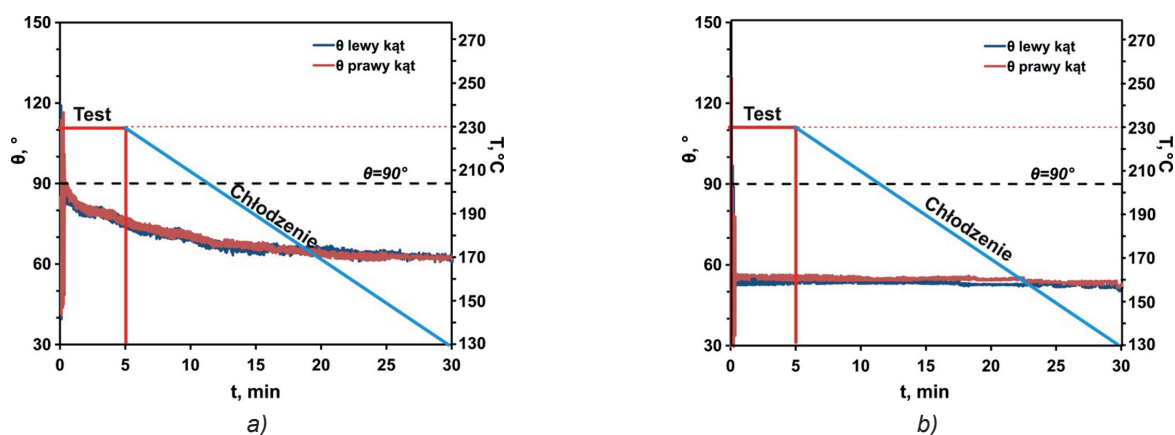


Rys. 4. Próbkę SAC305/Ni-11,6P/Ni po badaniach zwilżalności w $T = 230^{\circ}\text{C}$, $t = 5$ min: a) widok z góry, b) widok poprzecznego przekroju próbki

Fig. 4. The SAC305/Ni-11.6P/Ni sample after wettability tests at $T = 230^{\circ}\text{C}$, $t = 5$ min: a) top view, b) cross-sectional view of the sample

Na rysunku 5 zestawiono krzywe kinetyki zwilżania lutowiem SAC305 podłoża Ni metalizowanego pokryciem Ni-P zawierającego 4,3% wag. P (rys. 5a) i 11,6% wag. P (rys. 5b), zarejestrowane podczas badań zwilżalności w temperaturze 230°C przez 5 min oraz podczas chłodzenia do temperatury krzepnięcia lutowia.

Figure 5 summarizes the kinetic curves of wetting the metallic Ni substrate with the Ni-P coating containing 4.3 wt. % of P (Fig. 5a) and 11.6 wt. % of P (Fig. 5b) with the SAC305 solder, as recorded during wettability tests at a temperature of 230°C for 5 min and cooling to the freezing point of the solder.



Rys. 5. Kinetyki zwilżania lutowiem SAC305 podłoża niklowego z pokryciem Ni-P zawierającego: a) 4,3% wag. P, b) 11,6% wag. P

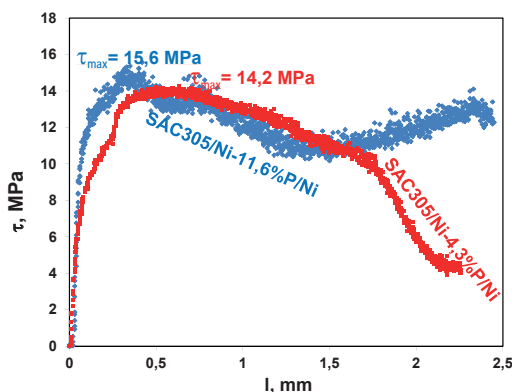
Fig. 5. Wettability kinetics of the SAC305 solder on the nickel substrate with the Ni-P coating containing: a) 4.3 wt. % P, b) 11.6 wt. % P

Wyniki badań wskazują na istotny wpływ fosforu w pokryciach Ni-P na kinetykę zwilżania badanych par materiałów. Stwierdzono, że wzrost zawartości fosforu w pokryciu Ni-P poprawia zwilżalność badanych układów (wartość kąta zwilżania θ maleje). Po 5 minutach badań w temperaturze 230°C podłożę z pokryciem zawierającym 11,6% wag. P wykazało lepszą zwilżalność lutowiem SAC305 (niższą wartość kąta zwilżania $\theta = 54^{\circ}$) niż próbkę z pokryciem Ni-P zawierającym 4,3% wag. P, dla której wartość kąta zwilżania $\theta = 75^{\circ}$ (tabela 1). Podobną sytuację obserwujemy po 25 mi-

The results indicate a significant effect of phosphorus in the Ni-P coatings on the wettability kinetics of the tested pairs of materials. It was found that the increase in phosphorus content in Ni-P coatings improves the wettability of the tested systems (the value of the contact angle θ decreases). After 5 minutes of testing at 230°C , substrates with a coating containing 11.6 wt. % P showed better wettability with the SAC305 solder (lower value of the contact angle $\theta = 54^{\circ}$) than the sample with the Ni-P coating containing 4.3 wt. % P, for which the contact angle value was $\theta = 75^{\circ}$ (Table 1). A similar

nutach chłodzenia (tj. po 30 minutach od początku testu), kiedy wartość kąta zwilżania próbki z pokryciem zawierającym 11,6% wag. P jest mniejsza ($\theta = 51^\circ$) od wartości kąta zwilżania próbki z pokryciem zawierającym 4,3% wag. P ($\theta = 61^\circ$). Ponadto w przypadku warstwy o większej zawartości fosforu, kąt zwilżania ulega stabilizacji w krótkim czasie, a jego wahania wynoszą około $\pm 3^\circ$ zarówno podczas testu zwilżalności, jak i dalszego chłodzenia badanej pary materiałów (rys. 5a). Może to świadczyć, iż układ osiąga równowagę termodynamiczną, a mierzony kąt jest kątem równowagowym. Natomiast próbka o mniejszej zawartości fosforu nie uzyskuje stabilnej wartości kąta zwilżania, a krzywa na wykresie kinetyki zwilżania ma tendencję malejącą przez cały okres trwania testu (5 minut) (rys. 5b). Ponadto dla tej próbki podczas chłodzenia po 5 minutach testu ma miejsce dalsze obniżenie wartości kąta zwilżania. Taki charakter kinetyki zwilżania może sugerować, że układ SAC305/Ni-4,3P/Ni nie osiąga równowagi termodynamicznej podczas testu i proces oddziaływania pomiędzy kontaktującymi się materiałami trwa także podczas chłodzenia badanej pary (rys. 5a). Podobne zjawisko stwierdzono wcześniej dla układu stop Al/Ni (skład chemiczny stopu: AlSi10,75;Cu3,3;Fe0,75;Mn0,215;Mg0,2;Zn0,23, reszta Al, % wag.), który podczas samego testu wykazywał brak zwilżalności ($\theta > 90^\circ$), natomiast zjawisko zwilżalności występowało podczas chłodzenia (*wetting during cooling effect*) [26]. Jedną z przyczyn takiego zachowania może być czas, niewystarczająco długi do osiągnięcia równowagi termodynamicznej w badanej temperaturze, a więc zmierzony kąt θ nie jest kątem równowagowym.

Rysunek 6 przedstawia zmianę naprężenia ścinającego τ (MPa) w funkcji przemieszczenia l (mm) w postaci krzywych ścinania zarejestrowanych podczas badań połączeń SAC305/Ni-P/Ni metodą *improved push-off shear test*.



Badania wytrzymałościowe wykazały, że wzrost zawartości fosforu w pokryciach Ni-P w niewielkim stopniu wpływa na wytrzymałość wytworzonych połączeń SAC305/Ni-P/Ni. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem zawartości fosforu w pokryciu Ni-P wytrzymałość na ścinanie, odpowiadająca maksymalnej wartości naprę-

situation was observed after 25 minutes of cooling (i.e. 30 minutes after the start of the test) when the value of the contact angle of the sample with a coating containing 11.6 wt. % P was smaller ($\theta = 51^\circ$) than the contact angle of the sample with a coating containing 4.3 wt. % P ($\theta = 61^\circ$). Furthermore, in the case of a layer with a higher content of phosphorus, contact angle is stabilized in a short time and its fluctuation is approximately $\pm 3^\circ$ in both the wettability test and further cooling of the tested pairs of materials (Fig. 5a). This may indicate that the system reaches thermodynamic equilibrium and the measured angle is the equilibrium angle. In contrast, the sample with a lower phosphorus content does not reach a stable value of its contact angle and the curve on the graph of wettability kinetics shows a decreasing trend throughout the duration of the test (5 minutes) (Fig. 5b). Moreover, for this sample during cooling after five minutes of the test further reduction of the contact angle takes place. Such a nature of the wettability kinetics may suggest that the SAC305/Ni-4.3P/Ni system does not reach thermodynamic equilibrium during the test, and the process of interaction between materials in contact also takes place during cooling the tested pairs of materials (Fig. 5a). A similar phenomenon has previously been found for the Al/Ni alloy (composition of the alloy: AlSi10.75;Cu3.3;Fe0.75;Mn0.215;Mg0.2;Zn0.23, the remainder Al, wt. %), which showed no wettability during the test ($\theta > 90^\circ$) while the wetting effect occurred during cooling [26]. One reason for this effect can be the time which is not long enough to achieve thermodynamic equilibrium at the test temperature, and thus the measured contact angle θ is apparent contact angles.

Figure 6 shows the change in shear stress τ (MPa) as a function of l movement (mm) as shear curves recorded during the tests of the SAC305/Ni-P/Ni joints using the improved push-off shear test.

Rys. 6. Krzywe ścinania próbek SAC305/Ni-4,3P/Ni i SAC305/Ni-11,6P/Ni

Fig. 6. Shear curves of samples SAC305/Ni-4.3P/Ni and SAC305/Ni-11.6P/Ni

Strength tests show that the increase in the phosphorus content in the Ni-P coatings hardly affects the strength of the SAC305/Ni-P/Ni joints formed. It was found that, with the phosphorus content increase in the Ni-P coating, shear strength corresponding to the maximum value of shear stress (τ_{max}), on the curves of

zenia ścinającego (τ_{\max}) na krzywych ścinania, wzrosła tylko o 1,4 MPa, wykazując $\tau_{\max} = 15,6$ MPa dla próbki SAC305/Ni-11,6P/Ni oraz $\tau_{\max} = 14,2$ MPa dla próbki SAC305/Ni-4,3P/Ni.

Rysunki 7–8 przedstawiają obrazy SEM struktury powierzchni próbek w obszarze granicy kontaktu kropli lutowni SAC305 z pokryciem Ni-P zawierającym 11,6% wag. P (rys. 7) i 4,3% wag. P (rys. 8).

Observacje struktury powierzchni próbki z pokryciem Ni-P zawierającym 11,6% wag. P wykazały, że w zakrzepłej kropli stopu w pobliżu granicy kontaktu lutowni z podłożem występują pęknięcia (rys. 7b, c). Ich lokalizacja sugeruje, że mogły one powstać podczas chłodzenia na skutek skurczu lutowni w momencie przejścia ze stanu ciekłego w stan stały.

Obserwowane na rysunku 8 pęknięcia powłok Ni-P mają inny charakter, sugerujący o innym mechanizmie ich powstawania, prawdopodobnie na skutek generowania naprężeń w badanych materiałach. Wraz z nagrzewaniem podłoży do temperatury, w której były przeprowadzane badania zwilżalności, tj. 230°C (tabela 2) w początkowo amorficznych powłokach Ni-P już po przekroczeniu temperatury 200°C może zachodzić ich krystalizacja, przebiegająca z wydzieleniem kryształów fosforków niklu Ni_3P [27]. Wydzielenia Ni_3P charakteryzują się dużą twardością (1100 HV), co przyczynia się nie tylko do zwiększenia twardości warstwy Ni-P, ale i jej kruchości [28], zwłaszcza w przypadku stosunkowo grubych (1 μm) powłok. Biorąc pod uwagę fakt, że transformacja ze struktury amorficznej do krystalicznej przebiega ze zmniejszeniem udziału objętościowego warstwy Ni-P, wzrost naprężeń, który towarzyszy temu procesowi podczas nagrzewania, powoduje powstawanie licznych pęknięć w powłoce, co odnotowane jest również w literaturze [29]. Powłoki posiadały morfologię z widocznymi na powierzchni hemisferami typowymi dla powłok Ni-P o zawartości 4,3% wag. i 11,6% wag. fosforu [29].

Observacje mikroskopowe wytworzonych struktur sugerują, że powstawanie nieciągłości strukturalnych w warstwie Ni-P o dużej zawartości fosforu ma miejsce podczas badań zwilżalności, a więc zjawisko to może odgrywać istotną rolę nie tylko w przebiegu procesu zwilżania i rozplływania ciekłego lutowni, ale również skutkować kształtowaniem pozornych kątów zwilżania (*apparent contact angles*). W zależności od położenia pęknięć względem ciekłego lutu, brak ciągłości pokrycia może hamować zwilżalność, tworząc barierę dla dalszego rozplwy lutowni (rys. 8b), lub też stanowić kanały, w miejscu których następuje intensyfikacja procesu rozplływania lutowni (rys. 8d). Dlatego też nie można wykluczyć, że poprawa zwilżalności pokryć Ni-P (na skutek zwiększenia zawartości fosforu w pokryciu) ciekłym lutowniem SAC305 ma charakter pozorny, wynikający ze strukturalnej i chemicznej niejednorodności pokrycia.

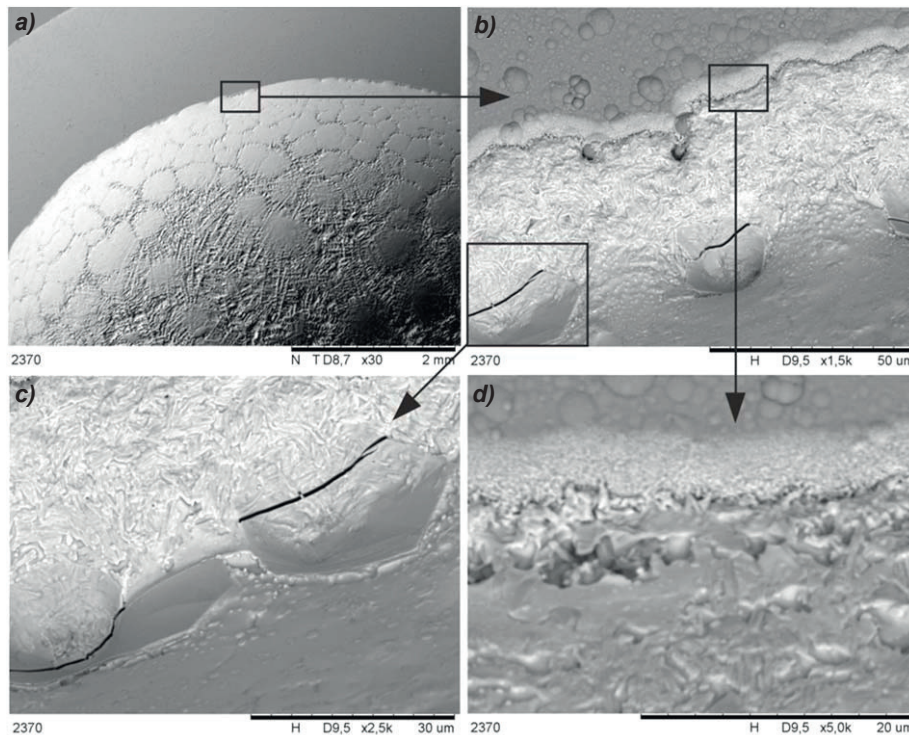
shear, increased by 1.4 MPa, showing $\tau_{\max} = 15.6$ MPa for the SAC305/Ni-11.6P/Ni sample and $\tau_{\max} = 14.2$ MPa for the SAC305/Ni-4.3P/Ni sample.

Figures 7–8 show the SEM images of the surface structure of samples in the boundary area of contact with the SAC305 solder drop with the Ni-P coating containing 11.6 wt. % P (Fig. 7) and 4.3 wt. % P (Fig. 8).

Observations of the surface structure of the sample with the Ni-P coating containing 11.6 wt. % P showed that cracks occurred in the solidified melt drops near the border in contact with the substrate (Fig. 7b, c). Their location suggests that they may have formed during cooling, due to the solder contraction at the time of transition from the liquid to the solid state.

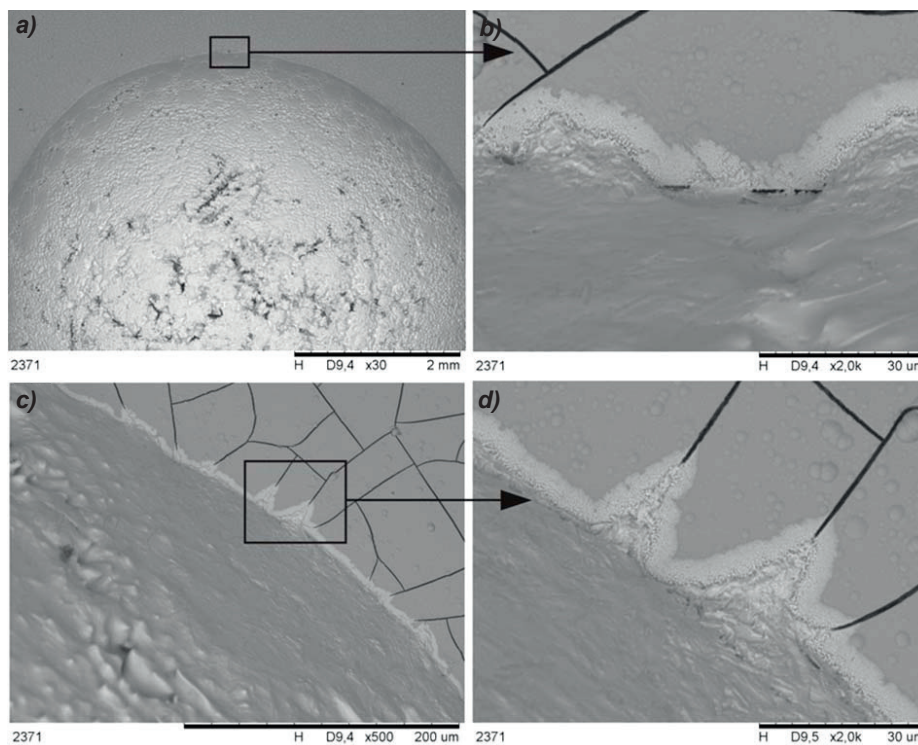
The crackings of the Ni-P coating observed in Figure 8 are of varying nature, suggesting a different mechanism of their formation, probably due to the generation of stresses in the materials tested. When heating the substrates to a temperature at which wettability tests are carried out, i.e. 230°C (Table 2), the initially amorphous Ni-P coatings, when the temperature exceeds 200°C, can be subject to crystallization, with separation of crystals of nickel phosphides Ni_3P [27]. Ni_3P separations are characterized by high hardness (1100 HV), which contributes not only to increased hardness of the Ni-P layer, but its brittleness as well [28], particularly for relatively thick (1 μm) coatings. Given the fact that the transition from the amorphous to the crystalline structure proceeds with a decrease in the volume fraction of the Ni-P layer, an increase in stress during heating causes the formation of numerous cracks in the coating, which is also reported in the literature [29]. Morphology of the coatings was characterized by visible surface hemispheres, typical of Ni-P content of 4.3 wt. % and 11.6 wt. % P [29].

Microscopic observations of the structures formed suggest that the formation of structural discontinuity in the layer of Ni-P with high phosphorus content takes place during wettability tests, and thus the effect may play an important role not only in the wetting process and liquid solder propagation, but also result in apparent contact angles. Depending on the relative position of the liquid solder cracks, no continuity of the coating can inhibit wetting, forming a barrier for further propagation of solder (Fig. 8b), or provide channels where the process of solder propagation is intensified (Fig. 8d). Therefore, it cannot be ruled out that the improvement in wettability of the Ni-P coatings (due to an increase in the phosphorus content) with the liquid SAC305 solder is apparent in nature, resulting from the structural and chemical heterogeneity of the coating.



Rys. 7. Badania SEM powierzchni próbki SAC305/Ni-11,6P/Ni, (po testach zwilżalności w $T = 230^{\circ}\text{C}$, $t = 5 \text{ min}$) przy powiększeniach: a) 30 \times , b) 1500 \times , c) 2500 \times , d) 5000 \times

Fig. 7. SEM tests of the SAC305/Ni-11.6P/Ni sample surface, (after wettability tests at $T = 230^{\circ}\text{C}$, $t = 5 \text{ min}$) at magnifications of: a) 30 \times , b) 1500 \times , c) 2500 \times ; d) 5000 \times



Rys. 8. Badania SEM powierzchni próbki SAC305/Ni-4,3P/Ni (po testach zwilżalności w $T = 230^{\circ}\text{C}$, $t = 5 \text{ min}$), przy powiększeniach: a) 30 \times , b) 500 \times , c) 2500 \times , d) 2000 \times

Fig. 8. SEM tests of the SAC305/Ni-4.3P/Ni sample surface (after wettability tests at $T = 230^{\circ}\text{C}$, $t = 5 \text{ min}$) at magnifications of: a) 30 \times , b) 500 \times , c) 2500 \times , d) 2000 \times

5. Wnioski

1. Wpływ fosforu w pokryciu Ni-P, szeroko stosowanym jako wykończenie w płytkach PCB, na oddziaływanie tych pokryć ze stopami lutowniczymi w procesie lutowania bezołowiowego ma bardziej złożony charakter, niż zakładano na początku badań. Wynika to nie tylko z zawartości fosforu w pokryciu, ale również z innych wzajemnie powiązanych ze sobą czynników termodynamicznych, kinetycznych i strukturalnych. Zawartość fosforu bezpośrednio wpływa na mechanizmy kształtowania struktury pokrycia, jego skład chemiczny i fazowy oraz topografię powierzchni pokrycia, które z kolei są odpowiedzialne za przebieg zjawiska zwilżania i rozplływania lutowia po powierzchni pokrycia.
2. Obecność licznych nieciągłości strukturalnych w pokryciu Ni-P o większej zawartości fosforu 11,6% wag. wynika ze zmian objętościowych pokrycia, które zachodzą podczas nagrzewania i są związane z przemianami fazowymi w warstwie Ni-P.
3. Poprawa zwilżalności pokrycia Ni-P o większej zawartości fosforu 11,6% wag. ciekłym stopem SAC305 ma charakter pozorny, wynikający z penetracji lutowia w nieciągłości strukturalne powstające w warstwie Ni-11,6P. Przy pomiarach metodą kropli leżącej, przyczynia się to do kształtowania pozornie niskich wartości kątów zwilżania.
4. Dla pokryć Ni-P zawierających od 4,3% wag. do 11,6% wag. P, wzrost zawartości fosforu nie wpływa znacząco na wytrzymałość wytworzonych połączeń SAC305/Ni-P/Ni, a wartość maksymalnego naprężenia ścinającego τ_{\max} dla układów SAC305/Ni-11,6P/Ni i SAC305/Ni-4,3P/Ni wynosi odpowiednio 15,6 MPa i 14,2 MPa.

Podziękowania

Pracę wykonano w ramach realizacji projektu strukturalnego nr WND-POIG.01.03.01-00-103/09 pt.: „Poprawa niezawodności bezołowiowych połączeń lutowanych w pakietach elektronicznych”, współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w Ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka 2007–2013 oraz Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

5. Conclusions

1. The effect of phosphorus in Ni-P coatings, widely used as finishes on PCB plates, the impact of these coating reacting with solders during lead-free soldering is more complex than it had been expected at the beginning of the study. This is not only due to the phosphorus content in the coating but also other interrelated, thermodynamic, kinetic and structural factors. Phosphorus content directly affects the mechanisms of formation of coating structure, its chemical and phase composition and surface topography of the coating, which in turn are responsible for the course of the effect of wetting and solder propagation on the surface coating.
2. The presence of numerous structural discontinuities in the Ni-P coating with greater phosphorus content of 11.6 wt. % P is due to changes in volume of the coating, which occur during heating and are related to phase transitions in the Ni-P layer.
3. Improving wettability of the Ni-P coating with a higher phosphorus content of 11.6 wt. % P with liquid SAC305 solder is of apparent nature, due to the penetration of the solder in the structural discontinuities resulting in the Ni-11.6P layer. When testing with the sessile drop method, this contributes to the formation of apparently low values of contact angles.
4. For the Ni-P coatings containing from 4.3 to 11.6 wt. % P, increased phosphorus content does not significantly affect the strength of the SAC305/Ni-P/Ni joints formed, and the value of the maximum shear stress τ_{\max} for the SAC305/Ni-11.6P/Ni and SAC305/Ni-4.3P/Ni systems is, respectively, 15.6 MPa and 14.2 MPa.

Acknowledgements

The work was prepared as part of the structural project no. WND-POIG.01.03.01-00-103/09, entitled: “Improving the reliability of lead-free solder joints in electronic packages”, financed by the European Regional Development Fund in the Framework of the Innovative Economy Operational Programme 2007–2013 and the Ministry of Science and Higher Education.

Literatura/References

1. Bukat K., Hackiewicz H. (2007). *Lutowanie bezołowiowe*. Legionowo: Wydawnictwo BTC.
2. Hwang C.W. et al. (2003). Interfacial microstructure between Sn-3Ag-xBi and Cu substrate with or without electrolytic Ni plating. *J. Electron. Mater.*, 32(1), 52–62.
3. Lin K.S., Huang H.Y., Chou C.P. (2009). Interfacial reaction between Sn–1Ag–0.5Cu(–Co) solder and Cu substrate with Au/Ni surface finish during reflow reaction. *J. Alloy Compd.*, 471(1–2), 291–295.
4. Yoon J.W., Noh B.I., Jung S.B. (2011). Comparative study of ENIG and ENEPIG as surface finishes for Sn-Ag-Cu solder joint. *J. Electron. Mater.*, 40(9), 1950–1955.
5. Alam M.O., Chan Y.C., Hung K.C. (2002). Reliability study of the electroless Ni–P layer against solder alloy. *Microelectron. Reliab.*, 42(7), 1065–1073.
6. Lin C.S. et al. (2005). Structural evolution and internal stress of nickel-phosphorus electrodeposits. *J. Electrochem. Soc.*, 152(6), C370–C375.
7. Allen R.M., Vandersande J.B. (1982). The structure of electroless NiP films as a function of composition. *Scripta Metal. Mater.*, 16(10), 1161–1164.
8. Kreye H., Gutmann R. (1993). Mikrostruktur und Verschleißbeständigkeit von Nickel-Phosphor-Schichten mit niedrigem Phosphorgehalt. *Metalloberfläche*, 47, 378–391.
9. Puttlitz K.J., Stalter K.A. (2004). *Handbook of Lead-Free Solder Technology for Microelectronic Assemblies*. New York-Basel.
10. Hwang S. (2005). *Implementing Environment-Friendly Electronics*. New York: McGraw-Hill.
11. Massalski T.B. (1996). *Binary Alloy Phase Diagrams-CD-ROM*. Materials Park, OH: ASM International.
12. Chen Z., Kumar A., Mona M. (2006). Effect of phosphorus content on Cu/Ni-P/Sn-3.5Ag solder joint strength after multiple reflows, *J. Electron. Mater.*, 35(12), 2126–2134.
13. Chonan Y. et al. (2002). Influence of P content in electroless plated Ni-P alloy film on interfacial structures and strength between Sn-Zn solder and plated Au/Ni-P alloy film. *Mater. Trans.*, 43(8), 1887–1890.
14. Sobczak N. et al. (2014). *Textile reinforced carbon fibre/aluminium matrix composites for lightweight applications*, ed. M. Gude, A. Boczkowska. Cracow: Foundry Research Institute.
15. Kozera R. et al. (2011). Preparation of carbon fibres for aluminium composites. *Adv. Mater. Res.*, 264–265, 1487–1493.
16. Sobczak N., Schmidt J., Kazakov A. *Urządzenie do badania właściwości powierzchniowych ciekłych stopów*, Patent PL-166953, z dn. 26.07.1991.
17. Sobczak N., Singh M., Asthana R. (2006). High-temperature wettability measurements in ceramic-metal systems – some methodological issues. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 9(4–5), 241–253.
18. Asthana R., Sobczak N. (2000). Wettability, spreading, and interfacial phenomena in high-temperature coatings. *JOM-e*, 52(1), 1–19.
19. Sobczak N. et al. (2007). The factors affecting wettability and bond strength of solder joint couples. *Pure App. Chem.*, 78(10), 1755–1769.
20. Siewiorek A. et al. (2013). Effects of PCB Substrate Surface Finish and Flux on Solderability of Lead-Free SAC305 Alloy. *J. Mater. Eng. Perform.*, 21(5), 2247–2252.
21. *ASTRA Reference Book*, IENI, Report, Oct. 2007.
22. Kowalewski Z.L., Kowalewski J., Klasik A., Sobczak N., *Przyrząd do badania wytrzymałości na ścinanie próbek połączenia różnych materiałów*, Patent nr 215374, z dn. 11.05.2009.
23. Sobczak N. et al. (2001). Wetting-bond strength relationship in Al-AlN system. *Trans. JWRI*, 30, 125–130.
24. Sobczak N. et al. (2005). Application of push-off shear test for evaluation of wetting-interface structure-bonding relationship of solder joints. *J. Mater. Sci.*, 40(9–10), 2547–2551.
25. Pietrzak K. et al. (2007). Lutowia bezołowiowe nowej generacji – wytrzymałość na ścinanie wybranych połączeń metal/metal. *Transport Samochodowy*, 5(3), 77–88.
26. Kudyba A. et al. (2013). Wpływ utleniania podłoża niklowego na zwilżanie w układzie: stop przemysłowy 226D/Ni. *Prace Instytutu Odlewnictwa / Transactions of the Foundry Research Institute*, 53(3), 27–44.
27. Lin K.L., Lai P.J. (1989). The crystallization of an electroless Ni₃P deposit. *J. Electrochem. Soc.*, 136(12), 3803–3809.
28. Ashassi-Sorkhabi H., Rafizadeh S.H. (2004). Effect of coating time and heat treatment on structures and corrosion characteristics of electroless Ni-P alloy deposits. *Surf. Coat. Technol.*, 176(3), 318–326.
29. Bai A., Hu C.C. (2003). Effects of annealing temperatures on the physicochemical properties of nickel-phosphorus deposits. *J. Mater. Chem. Phys.*, 79(1), 49–57.