

2. Lincot D., Kampmann A., Mokili B. et al. // Appl. Phys. Lett. 1995. V.67. №16. P.2355.
3. Gregory B.W., Stickney J.L. // J. Electroanal. Chem. 1991. V.300. №1–2. P.543.
4. Gregory B.W., Stickney J.L. // J. Electroanal. Soc. 1991. V.138. №5. P.1279.
5. Golan Y., Margulis L., Rubinstein I., Hodes G. // Langmuir. 1992. V.8. P.749.
6. Golan Y., Margulis L., Hodes G. et al. // Surf. Sci. 1994. V.311. P.L633.
7. Switzer J.A., Shane M.J., Phillips R.J. // Science. 1990. V.247. P.444.
8. Switzer J.A., Hung C.J., Breyfogle B.E. et al. // Science. 1994. V.264. P.1573.
9. Switzer J.A., Phillips R.J., Golden T.D. // Appl. Phys. Lett. 1995. V.66. №7. P.819.
10. Switzer J.A. Nanoscale Probes of the Solid/Liquid Interface. (Kluwer Academic Publishers). 1995. P.249.
11. Стрельцов Е.А., Осипович Н.П., Ляхов А.С., Ивашкевич Л.С. // Докл. АН Беларуси. 1997. Т.41. №1–2. С.69.
12. Борисова С.С., Михайлов И.Ф., Палатник Л.С. и др. // Кристаллография. 1989. Т.34. Вып.3. С.716.

Поступила в редакцию 27.02.97.

УДК 621.793

И.Г.НОВОТОРЦЕВА, Т.В.ГАЕВСКАЯ

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ НА ИХ МИКРОТВЕРДОСТЬ

The composite nickel-boron-diamond films microhardness is shown to be 1,5–2 times higher than this one of electrodeposited nickel-boron and nickel-diamond films and 3–4 times higher than microhardness of pure nickel.

Электрохимически осаждаемые пленочные покрытия никель-бор (Ni-B) и композиционные пленочные покрытия (КЭП) никель-ультрадисперсный алмаз (Ni-УДА) зарекомендовали себя в качестве износостойких материалов в приборостроении, машиностроении, при изготовлении прессформ, а также для восстановления изношенных деталей машин и механизмов. Наряду с износостойкостью, одним из определяющих критериев применения данных покрытий является их высокая микротвердость.

Микротвердость металлических покрытий зависит от их химического состава, морфологии, микроструктуры, а также размеров зерна. На эти параметры сложным и теоретически не прогнозируемым в настоящее время образом влияют состав раствора и условия осаждения покрытий. Микротвердость пленочных покрытий Ni-B и влияющие на нее факторы изучены достаточно детально [1–3], но практически отсутствуют данные по микротвердости КЭП Ni-УДА, а также покрытий, содержащих одновременно ультрадисперсный алмаз и бор.

Цель данной работы – исследование влияния химического состава пленок и условий термической обработки на микротвердость пленочных покрытий Ni-B, Ni-УДА и Ni-B-УДА.

Осаждение композиционных покрытий проводили из электролита никелирования состава (г/л): $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 250, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 35, Na_2SO_4 – 35, H_3BO_3 – 35 (рН 4,2) при $T = 50^\circ\text{C}$ и $i_k = 2 \text{ А/дм}^2$ [1]. В качестве подложки использовали алюминиевый сплав Д16-АТ, поверхность которого подвергали специальной обработке для улучшения сцепления осаждаемого покрытия с основой. В качестве дисперсной фазы использовали УДА, являющийся продуктом детонационного превращения взрывчатых веществ, с размером 3–5 нм, развитой удельной поверхностью 200–450 м²/г [5]. УДА вводили в раствор в виде водной суспензии в количестве 0–20 г/л. В качестве борсодержащего соединения использовали декагидроборат натрия, концентрацию которого в растворе изменяли от 0 до 2,0 г/л. Количество бора в осаждаемых пленках определяли методом потенциометрического титрования [6], ультрадисперсного алмаза – сжиганием покрытия в токе кислорода с последующим кулонометрическим определением CO_2 . Прогрев образцов проводили в инертной атмосфере аргона при температурах 300, 400, 500 $^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. Микроструктуру пленок изучали рентгенодифракционным методом. Съемку рентгенограмм осуществляли на дифрактометре HZG 4A на CoK_α -излучении. Микротвердость измеряли на горизонтальной поверхности покрытий толщиной 25–30 мкм на микротвердометре ПМТ-3 при нагрузке на индентор 100 г. На каждом образце проводили не менее 10 измерений. Отклонение отдельных измерений от среднего значения не превышало 2,5%.

При исследовании химического состава пленочных покрытий Ni-B установлено, что содержание бора в пленках никеля, осажденных при $T = 50^\circ\text{C}$ и

$i_k = 2A/\text{дм}^2$, изменяется от 0,5 до 5,4 вес.% при увеличении концентрации декагидробората натрия в растворе от 0,05 до 2,0 г/л.

В случае КЭП Ni-УДА содержание алмаза в сплаве изменяется в пределах 0,4–0,8 вес.% при увеличении концентрации УДА в растворе от 0,5 до 20 г/л.

Проведенное исследование показало, что микротвердость никелевого покрытия, осажденного на поверхность алюминиевого сплава Д16-АТ, составляет 2,8 ГПа. Соосаждение с никелем небольших количеств бора (концентрация декагидробората натрия в растворе 0,05г/л, содержание бора 0,5 вес.%) приводит к возрастанию микротвердости до 6,2–6,3 ГПа, которая практически не изменяет своего значения при более высоких концентрациях бора в покрытии. Рост микротвердости в случае пленочных покрытий никель-бор, вероятно, связан с тем, что бор, внедряясь в кристаллическую решетку никеля, вызывает при этом локальные ее искажения, приводя к снижению подвижности дислокаций и, следовательно, способствует упрочнению осадков. Кроме того, в данном случае следует учитывать и другой фактор – дисперсность пленок, которая, согласно данным рентгенографического исследования [7], возрастает с увеличением содержания бора.

Микротвердость композиционных покрытий Ni-УДА, осажденных в тех же условиях, имеет максимальное значение 5,2 ГПа при концентрации УДА в растворе 5 г/л (содержание УДА в сплаве 0,4 вес.%). При более высоких концентрациях УДА (10–20 г/л) микротвердость пленок снижается соответственно до 4,7–3,7 ГПа, что, по-видимому, связано с повышением неравномерности включения УДА в осаждаемое покрытие. При этом нужно отметить, что перемешивание электролита при всех исследуемых концентрациях УДА (5–20 г/л) практически не оказывает влияния на содержание УДА в сплаве и не сказывается на величине микротвердости.

Вполне понятно, что частицы ультрадисперсного алмаза не могут внедряться в кристаллическую решетку матрицы, а, вероятнее всего, сегрегируют по границам зерен никеля, затрудняя их поперечное скольжение.

На основании экспериментальных данных, показавших, что наиболее высокую микротвердость 5,2 ГПа имеют пленочные покрытия Ni-УДА, осажденные из электролита никелирования, содержащего 5 г/л порошка УДА, покрытия Ni-УДА-В получали из данного раствора, вводя в него борсодержащую добавку – декагидроборат натрия.

Исследование показало, что изменение концентрации декагидробората натрия в растворе от 0,05 до 2,0 г/л приводит к росту содержания бора в пленках от 1 до 4,8 вес.% (содержание УДА в сплаве 0,4 вес.%), при этом микротвердость пленок возрастает соответственно от 5,2 до 13 ГПа (рис.1), что значительно выше микротвердости пленок Ni-В и Ni-УДА.

Было изучено влияние термической обработки на микротвердость пленок Ni-УДА, Ni-В и Ni-В-УДА. Микротвердость покрытий Ni-УДА, осажденных из растворов, содержащих 5–20 г/л УДА, после прогрева при 300°C незначительно повышается соответственно от 5,2–3,7 ГПа до 6,7–4,5 ГПа, что, вероятно, связано с некоторым упорядочением структуры. При более высоких температурах прогрева (400–500°C) значения микротвердости падают практически до исходных значений, что, по-видимому, обусловлено протеканием процессов рекристаллизации никеля (таблица).

Зависимость микротвердости пленочных покрытий Ni-УДА и Ni-В от температуры прогрева (1 ч, атмосфера аргона)

Покрытие	УДА, г/л	В, вес.%	Микротвердость, ГПа				
			Температура, °С				
			исх.	200	300	400	500
Ni-УДА	5	—	5,2	6,2	6,7	6,0	5,0
	10		4,7	5,4	5,5	5,0	4,8
	15		4,2	4,5	5,2	4,3	3,7
	20		3,7	4,2	4,5	3,7	3,6
Ni-В	—	0,5	6,2	8,2	10,8	8,7	6,5
		1,6	6,2	9,8	12,4	9,0	5,6
		2,5	6,3	10,1	12,7	9,0	5,4
		5,4	6,3	8,6	10,4	13,8	6,5

Термическая обработка пленочных покрытий Ni-B в значительной степени оказывает влияние на микротвердость (таблица), которая имеет экстремальные значения 10,8–12,7 ГПа после прогрева при 300°C в случае покрытий, содержащих 0,5–2,5 вес.% бора, и 13,8 ГПа – для покрытий с содержанием бора 5,4 вес.% и прогретых при 400°C. Рост микротвердости в данном случае обусловлен образованием при термообработке фазы борида Ni_3B , количество которой, согласно данным рентгенографического исследования, повышается с увеличением концентрации бора в покрытии.

Для пленочных покрытий Ni-УДА-B, содержащих 0,2–0,8 вес.% бора и 0,4 вес.% УДА, максимальные значения микротвердости 13,2–16,8 ГПа наблюдаются при температуре прогрева 300°C. В случае покрытий с содержанием бора 2–4,8 вес.% максимум микротвердости достигается при 400°C и составляет соответственно 18,4 и 19,6 ГПа (рис.2).

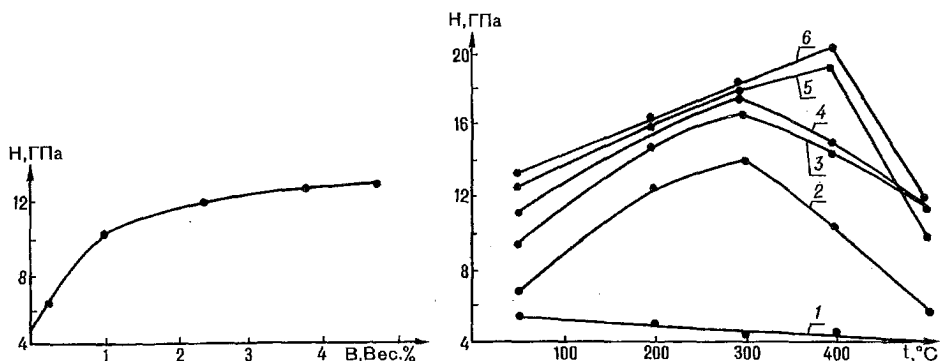


Рис.1. Зависимость микротвердости пленочных покрытий Ni-B-УДА от содержания бора (концентрация УДА 0,4 вес.%)

Рис.2. Зависимость микротвердости от температуры прогрева пленочных покрытий Ni-B-УДА, содержащих бора (вес.%): 1 – 0; 2 – 0,2; 3 – 1,0; 4 – 2,4; 5 – 3,8; 6 – 4,8. (Концентрация УДА в покрытии 0,4 вес.%)

Объяснить столь высокие значения микротвердости после термообработки композиционных пленочных покрытий Ni-УДА-B на основании полученных данных достаточно трудно. Можно лишь предположить, что наряду с образованием фазы борида, зафиксированной рентгенографически, в данном случае возможно образование на границах раздела карбида бора (B_4C).

Заметим, что после термической обработки исследовавшихся образцов в течение 1 ч при температурах от 200 до 500°C вздутий и отслаиваний гальванопокрытий от поверхности алюминиевого сплава Д16-АТ не наблюдалось, что указывает на высокую прочность сцепления осаждаемых покрытий с материалом основы.

Таким образом, исследование показало, что покрытие из сплава никель-бор, содержащее в качестве дисперсной фазы ультрадисперсный алмаз, характеризуется более высокой микротвердостью по сравнению с покрытиями Ni-B и Ni-УДА, которая при термообработке в результате протекания процессов кристаллизации с образованием боридов никеля, а также возможного образования карбида бора возрастает до 18,4–19,6 ГПа.

1. Гаевская Т.В., Новоторцева И.Г., Цыбульская Л.С. // Журн. прикл. химии. 1995. Т.68. Вып.4. С.587.

2. Езикян А.Я., Садаков Г.А., Моисеев В.П. Электрохимические покрытия сплавами. М., 1975. С.154.

3. Дягилев В.А., Плохов В.А., Флеров В.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1983. Т.31. №1. С.77.

4. Гамбург Ю.Д. // Итоги науки и техники. Электрохимия. М., 1989. Т.30. С. 118.

5. Сакович Г.В., Брыляков В.М., Губаревич В.Д. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1990. Т.35. С.600.

6. Вальсунене Я.И., Норкус П.К. // Тр. АН Лит.ССР. Сер.Б. 1972. Т.1(68). С.93.

7. Новоторцева И.Г., Гаевская Т.В., Цыбульская Л.С., Ивашкевич Л.С. // Весці АНБ. Сер. хім. нав. 1995. №2. С.49.