

УДК 621.891.2

А.Г. Кононов, канд. физ.-мат. наук, В.А. Кукареко, д-р физ.-мат. наук,  
И.Ю. Тарасевич

(Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, г. Минск)

Л.С. Цыбульская, канд. хим. наук, В.С. Шендюков,  
(НИИ физико-химических проблем БГУ, г. Минск)

## **ВЛИЯНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОТЖИГА НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ, МИКРОТВЕРДОСТЬ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКРЫТИЙ Ni-B**

Интерес к электрохимическим и химическим покрытиям Ni-B вызван уникальным комплексом присущих этим материалам физико-химических и механических свойств. В частности, покрытия Ni-B характеризуются достаточно высокой твердостью, коррозионной стойкостью и износостойкостью, а также хорошей электропроводностью, магнитными свойствами и способностью экранировать высокочастотные электромагнитные излучения. Вместе с тем влияние отжига на структуру и триботехнические свойства Ni-B покрытий изучены недостаточно. Целью настоящей работы являлось исследование влияния низкотемпературного отжига на структурное состояние, микротвердость и триботехнические свойства Ni-B покрытий.

Покрытия Ni-B были получены методом электрохимического осаждения из электролита, содержащего 240 г/л  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 36 г/л  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 31 г/л  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и 57 г/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и 0,1–20 г/л  $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ . В качестве подложки использовали цилиндрические медные образцы ( $\varnothing 10$  мм, высота 7 мм). Осаждение Ni и Ni-B проводили в термостатируемой ячейке ( $60 \pm 2^\circ\text{C}$ ) при вертикальном колебании катода с частотой 30 мин<sup>-1</sup> и плотности катодного тока 0,02 А/см<sup>2</sup>. Содержание бора в покрытиях Ni-B в пределах 4 – 10 ат. % и определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с помощью лазерного анализатора LEA-S500. Толщина покрытий электроосажденных покрытий Ni и Ni-B составляла 25 – 30 мкм. Отжиг покрытий осуществляли в муфельной печи SNOL 7,2/1100 при 520 К в течение 0,5 – 10 ч с последующим охлаждением на воздухе.

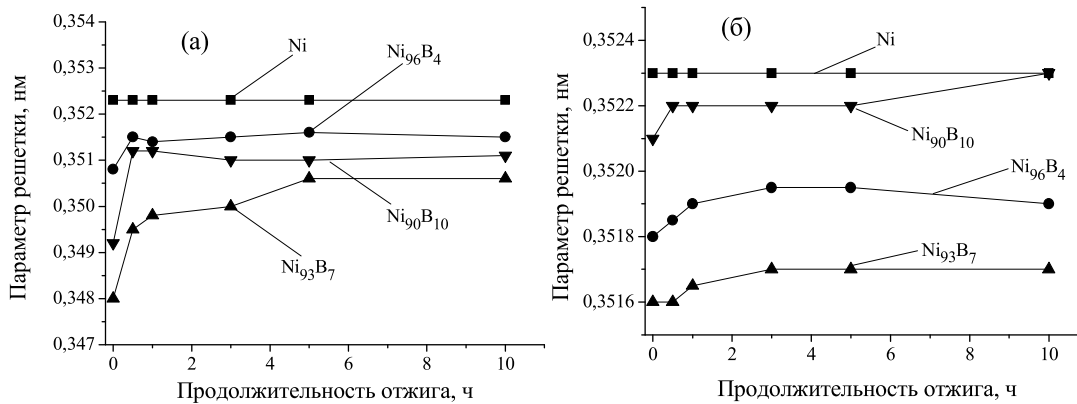
Фазовый состав покрытий изучали методом рентгеноструктурного анализа. Съемку рентгенограмм проводили на дифрактометре ДРОН-3.0 в монохроматизированном  $\text{CoK}\alpha$  излучении. Микротвердость покрытий измеряли на приборе DuraScan 20 при нагрузке 25 г.

Фазовый состав, дюрOMETрические и триботехнические свойства электроосажденных сплавов Ni-B с содержанием бора 1,5 – 23,0 ат. % подробно исследован в работе [1]. Показано, что в исходном неотожженном состоянии покрытия с содержанием бора 1 – 7 ат.% фосфора имеют однофазную кристаллическую структуру твердого раствора замещения бора в никеле с ГЦК решеткой. При повышении содержания бора до 7 – 10 ат.% регистрируется образование покрытий со смешанной аморфно-кристаллической структурой [1]. При высоких концентрациях бора ( $\geq 10$  ат.%) покрытия приобретают аморфную структуру [1]. Покрытия Ni-B в кристаллическом и аморфно-кристаллическом состоянии имеют твердость  $\approx 950$  HV 0,025, тогда как микротвердость аморфных Ni-B покрытий составляет  $\approx 850$  HV 0,025 [1].

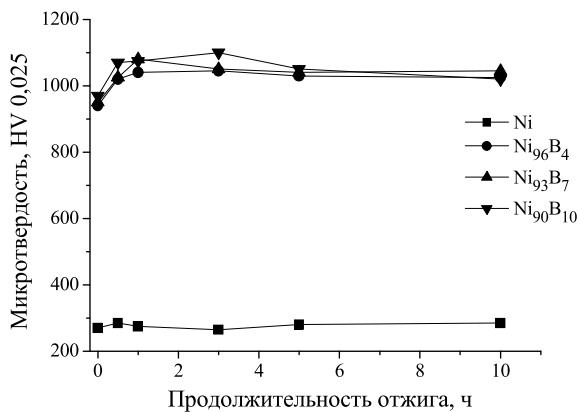
Низкотемпературный отжиг покрытия из чистого никеля при температуре 520 К не приводит к существенным изменениям в значениях параметра кристаллической решетки покрытия (рисунок 1) и его микротвердости (рисунок 2). В случае низкотемпературного отжига Ni-B покрытий с различным содержанием фосфора в них не регистрируется образование новых боридных фаз. При этом, однако, регистрируется увеличение параметра решетки матричного ГЦК твердого раствора (рисунок 4) и твердости покрытий (рисунок 5). Повышение параметра кристаллической решетки матричного твердого раствора и увеличение микротвердости Ni-B покрытий при низкотемпературном отжиге обусловлено переходом атомов бора из позиций замещения в позиции внедрения. Протекание указанного процесса может происходить по механизму квазихимической реакции диссоциации узельного атома примеси  $A_s$  на межузельный атом примеси  $A_i$  и вакансию  $V$  по типу  $A_s \leftrightarrow A_i + V$  [2, 3]. Вместе с тем необходимо отметить, что характер изменения величины параметра решетки ГЦК твердого раствора покрытий Ni-B, рассчитанный по дифракционным линиям с разными индексами, от продолжительности низкотемпературного отжига покрытий Ni-B различен. В частности, прирост значения параметра решетки матричной ГЦК фазы покрытий, определенный по линии 222, существенно ниже, чем прирост величины параметра ГЦК решетки, рассчитанный по линии 220. Указанный факт может свидетельствовать о формировании искажений кристаллической решетки матричного ГЦК твердого раствора в результате перехода атомов бора из позиций замещения в позиции внедрения.

На рисунке 3 приведены зависимости массового износа от пути трения покрытий Ni-B в исходном состоянии и после низкотемпературного отжига при 520 К. Можно видеть, что покрытие из чистого никеля характеризуется высокой интенсивностью изнашивания

( $I_q=0,45$  мг/м) уже на начальных стадиях процесса трения. Модифицирование электроосажденных никелевых покрытий атомами бора приводит к существенному повышению их износостойкости.



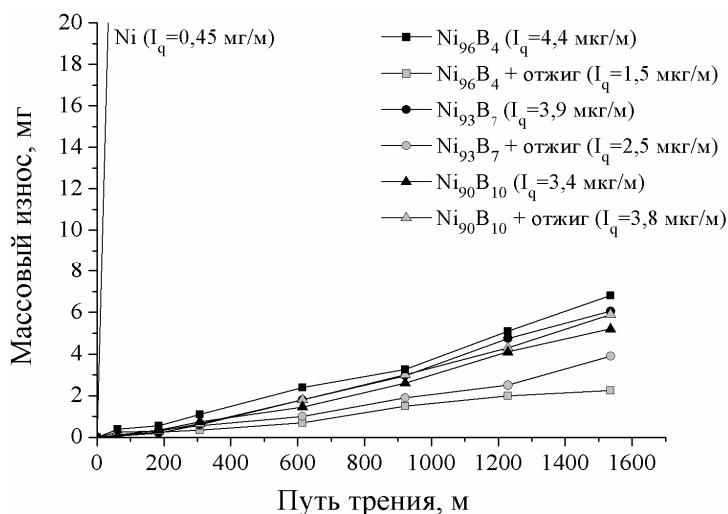
**Рисунок 1 – Зависимость значений параметра кристаллической решетки ГЦК твердого раствора покрытий Ni-B, рассчитанные по угловому положению дифракционных линий 220 (а) и 222 (б), от продолжительности изотермического отжига при 520 К**



**Рисунок 2 – Зависимости микротвердости покрытий Ni-B от продолжительности отжига при 520 К**

При этом с увеличением содержания бора в Ni-B покрытиях регистрируется возрастание их износостойкости. Низкотемпературный отжиг покрытий Ni<sub>96</sub>B<sub>4</sub> и Ni<sub>93</sub>B<sub>7</sub> приводит к дополнительному увеличению их износостойкости в 1,5–3 раза. В результате отжига покрытия Ni<sub>90</sub>B<sub>10</sub> его износостойкость практически не изменяется. Повышение износостойкости покрытий Ni-B с невысоким содержанием в них атомов бора обусловлено образованием прочных ковалентных связей между атомами бора и никеля при переходе атомов металлоида из узлов кристаллической решетки матричного ГЦК твердого раствора в центры тетраэдрических пор, сопровождающегося увеличением микротвердости покрытий.

Для объяснения отсутствия изменения износостойкости покрытия Ni<sub>90</sub>B<sub>10</sub> после низкотемпературного отжига требуется проведение дополнительных экспериментальных исследований.



**Рисунок 3 – Кривые массового износа покрытий Ni-B в исходном состоянии и после отжига при 520 К**

Исследованы структура и свойства электроосажденных Ni-B покрытий с различным содержанием бора после отжига при температуре 520 К. Показано, что низкотемпературный отжиг кристаллических Ni-B покрытий сопровождается существенным увеличением параметра кристаллической решетки матричного ГЦК твердого раствора возрастанием микротвердости и износостойкости покрытий. Сделано заключение, что увеличение твердости, износостойкости и параметра решетки матричной фазы Ni-B покрытий при низкотемпературном отжиге вызвано переходом атомов фосфора из позиций замещения в позиции внедрения, протекающим по диссоциативному механизму Франка-Тарнбалла и сопровождающимся образованием прочных ковалентных связей между атомами бора и никеля.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кукареко, В.А. Структурное состояние и сопротивление разрушению при трении борсодержащих сплавов и покрытий в аморфном состоянии / В.А. Кукареко // ФММ. – 2011. – Т. 111, № 3. – С. 304 – 314.
2. Wilcox, W.R. Mechanism of Gold Diffusion into Silicon / W.R. Wilcox, T.J. La Chapelle // J. Appl. Phys. – 1964. – Vol. 35. – P. 240–246.
3. Mehrer H. Diffusion in Solids. – Springer, 2007. – P. 651.