

3. За більших концентрацій бору в системі утворюються B_4C та MgB_2C_2 . Внаслідок вмісту в шихті домішкового оксигену утворюється MgO .

Література

1. Туркевич В. В., Пріхна Т. О., Козирев А. В. Діаграма стану системи $Mg-B$ при тиску 2 ГПа // Фізика и техника высоких давлений. – 2008. – **18**, № 2. – С. 7–14.
2. Шульженко А.А., Игнатъева И.Ю., Осипов А.С и др.; Особенности синтеза алмазов в ростовых системах, содержащих цинк и магний // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: Сб. науч. тр. – К.: Изд-во ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2000. – С. 15–22.

Надійшла 08.07.10

УДК 623.923

А. М. Кузей, д-р техн. наук; И. И. Таран

Физико-технический институт НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь

ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ – БОР – АЗОТ

The methods of X-ray analysis and electron microscopy have been used to study the structure of nitrogen-ion implanted electrochemical Ni-B coatings with the boron concentration of 8,14 and 20 at %. The implantation is shown to increase coating microhardness from 5,1–5,9 GPa to 10,8–11,7 GPa.

The hardness increase of coatings is attributed to decrease of nickel boride particle size and formation of $\gamma-BN$.

Введение

Одним из технологических вариантов изготовления алмазообразивного инструмента является введение частиц абразива в металлическую матрицу, кристаллизующуюся в условиях электрохимического и химического процессов [1, 2]. В качестве матриц используют отдельные металлы, сплавы и композиции из них [3]. Электрохимические покрытия (ЭХП) из сплавов системы никель – бор имеют ряд преимуществ перед металлами и сплавами: высокую твердость, коррозионно стойкие, высокий уровень паяния [4, 5], а также имеют дисперсную (0,5–3 мкм) зеренную структуру, обеспечивающую введение большого количества частиц абразива [5]. Концентрация бора в сплавах ЭХП составляет 20–28 ат.%, что позволяет использовать их в качестве прекурсоров для формирования композиционных покрытий системы никель – бор – нитрид бора. В этих сплавах можно ожидать образование нитрида бора в поверхностном слое ЭХП при насыщении атомами азота, например, методом высокоинтенсивной ионно-лучевой имплантации.

В настоящей работе преследуется цель с помощью рентгеновского фазового анализа и электронной микроскопии изучить эволюцию структуры ЭХП системы никель – бор при ионной имплантации азота.

Материалы и методика эксперимента

Объектами исследования являлись ЭХП из сплавов системы никель – бор с содержанием бора 8, 14, 20 ат.%. Сплавы получали электрохимическим осаждением из электролита на основе сернокислого никеля (200–250 г/л) и хлористого (30–40 г/л), борной кислоты (20–25 г/л), содержащей декагидроборат натрия. Температура электролита составляла 295–315 К. Покрытия наносили на обе стороны пластин из нержавеющей стали толщиной 0,5 мм. Толщина

ЭХП составляла 20–22 мкм. Концентрацию бора в ЭХП варьировали концентрацией декагидробората натрия в электролите. Азотировалось только ЭХП на одной стороне пластины.

Насыщение ЭХП азотом осуществляли низкоэнергетической ионно–лучевой имплантацией с высокой плотностью ионного тока. Такой метод обеспечивает легирование поверхностных слоев глубиной до десятков микрометров благодаря процессам радиационно–стимулированной диффузии при контролируемой температуре. Имплантацию ионов азота в ЭХП осуществляли на установке УВН–2М. Энергия имплантируемых ионов азота составляла 2,5 кэВ, плотность ионного тока – 0,8–1,1 мА/см², поглощенная доза (7–9)·10¹⁹ ион/см². Суммарная длительность имплантации – 5 часов.

Структуру ЭХП выявляли химическим полированием в растворе на основе фосфорной (65–70 мас.%), азотной (15–25 мас.%) и серной кислот при температуре 365–380 К и травлением в растворе царской водки 50 мас.%. Фазовый анализ ЭХП проводили на дифрактометре «ДРОН=3» в CuK_α-излучении.

Результаты эксперимента и их обсуждение

После обработки (имплантации, отжига) ЭХП изменяются состав и структура (см. рис. 1, 2).

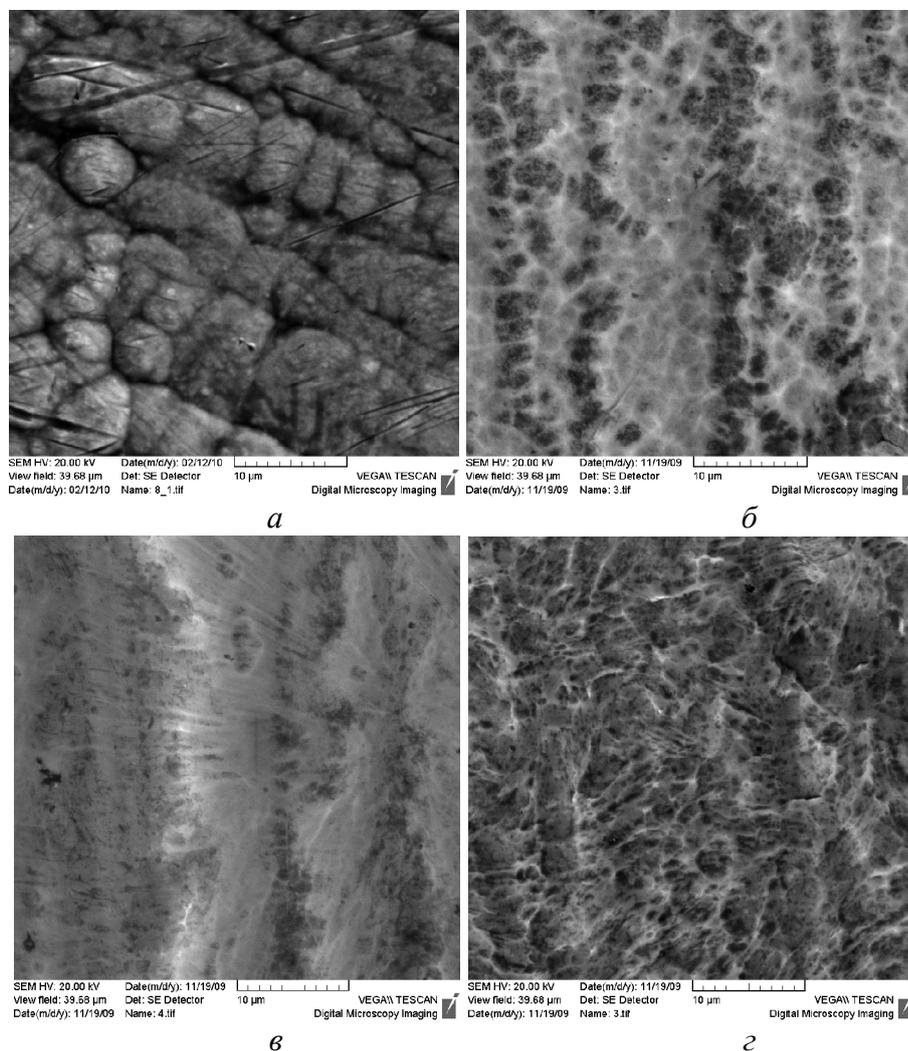


Рис. 1. Общий вид морфологии поверхности ЭХП никель – бор: а – с концентрацией бора 8, 14, 20 ат.%; б– г – 8, 14, 20 ат.% после имплантации в течение 5 ч

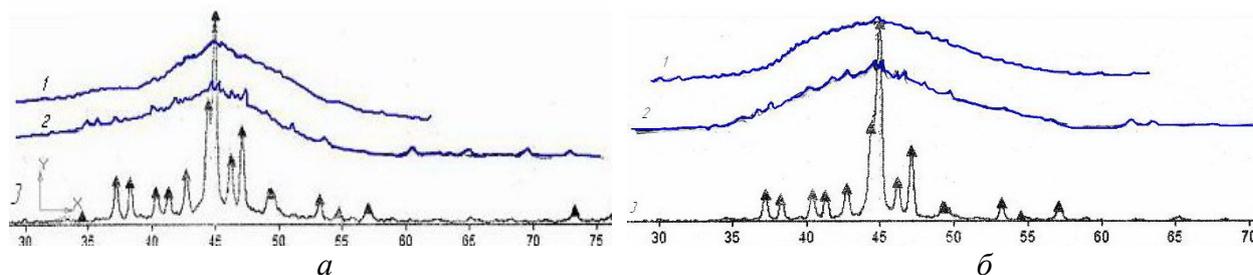


Рис. 2. Фрагменты рентгенограмм ЭХП после имплантации: а – с концентрацией бора 14 ат.%; б – 20 ат.%. (1 – исходное состояние; 2 – после 1 часа имплантации; 3 – после 3 часов имплантации)

В исходном состоянии ЭХП имеют слоисто-блочную структуру, образованную глобулами размером 0,1–0,6 мкм (рис. 1, а).

Сплав с концентрацией бора 8 ат.% микрокристаллический в виде твердого раствора бора в никеле [4]. Параметр решетки сплава – 0,5513 нм, размер областей когерентного рассеяния – 30–50 нм. Сплав с концентрацией бора 14 ат.% аморфизирован и занимает промежуточное положение между кристаллическим и аморфным состояниями (рис. 2). Сплав с концентрацией бора 20 ат.% – рентгеноаморфен.

Микротвердость ЭХП варьируется в зависимости от концентрации бора в сплаве и составляет 5,4–5,9 ГПа (табл. 1).

Влияние имплантации и отжига на микротвердость ЭХП никель – бор

Вид обработки и концентрация бора в ЭХП, ат.%	Твердость, ГПа				
	Длительность обработки, час				
	0	1	3	5	
Имплантация:	8	5,4	9,7	10,4	8,3
	14	5,9	10,3	11,2	9,8
	20	5,9	11,1	11,7	10,1
1	2	3	4	5	
Отжиг:	8	5,4	8,1	7,5	6,3
	14	5,9	8,9	8,1	7,2
	20	5,9	9,0	8,8	7,7

В процессе имплантации азота твердость ЭХП сначала повышается (1 + 2 ч), а затем снижается (см. таблицу). Подобная закономерность отмечается и при отжиге ЭХП на обратной стороне пластины.

После обработки в течение 1 ч на рентгенограммах имплантированных ЭХП с концентрацией бора 14 и 20 ат.% на дифракционных пиках появляются рефлексы новой фазы (0,2489; 0,2412; 0,1966; 0,1930; 0,1716; 0,1681; 0,1835 нм). Эти рефлексы совпадают с рефлексами тетрагональной фазы γ -BN. На рентгенограмме ЭХП с концентрацией бора 8 ат.% появляются рефлексы фаз Ni_2B и NiB. После отжига в течение 1 ч на рентгенограммах ЭХП с концентрацией бора 14 и 20 ат.% появляются рефлексы фаз NiB, Ni, на ЭХП с концентрацией бора 8 ат.% – Ni_3B , Ni_2B . Последующее увеличение длительности отжига приводит к усилению на рентгенограммах ЭХП с концентрацией бора 14 и 20 ат.% рефлексов фаз Ni, NiB, Ni_2B (после отжига в течение 3 ч) и появлению рефлексов фазы Ni_3B после отжига в течение 5 часов (см. рис. 2). На рентгенограммах ЭХП с концентрацией бора 8 ат.% отжига в течение 5 часов усиливаются рефлексы фазы Ni_2B и появляются фазы Ni_3B .

После имплантации в течение 3 ч на рентгенограммах ЭХП с концентрацией бора 8, 14 и 20 ат.% фиксируются рефлексы фаз Ni, NiB, Ni_2B , Ni_3B и после имплантации в течение

5 ч остается фаза Ni_3B . Рефлексы нитридных фаз бора (α , β , γ) идентифицировать не удалось вследствие наложения их рефлексов на рефлексы фаз NiB , Ni_3B (см. рис. 2).

Имплантация азота приводит к изменению морфологии поверхности ЭХП и их микроструктуры (рис. 1, 3, 4).

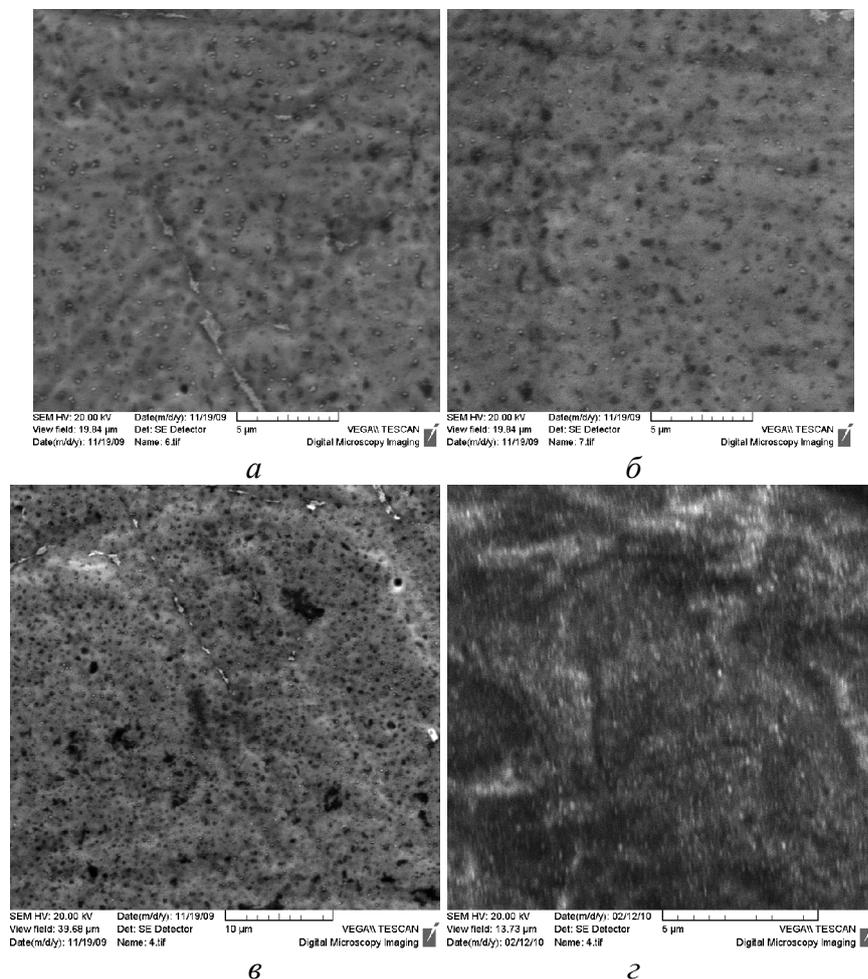
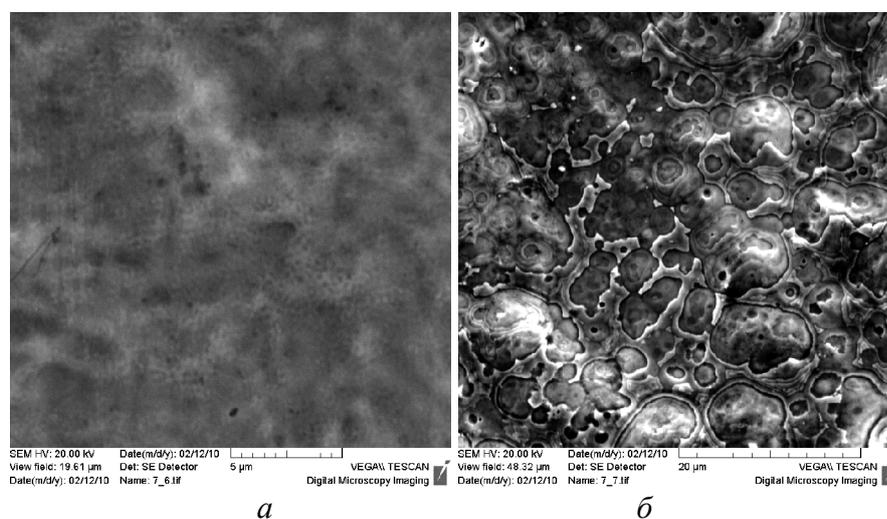


Рис. 3. Общий вид микроструктуры ЭХП никель – бор после имплантации: а, б – при концентрации бора 8 ат.%, и имплантации в течение 3 ч; в, г – при 14 ат.% и 3,5 ч



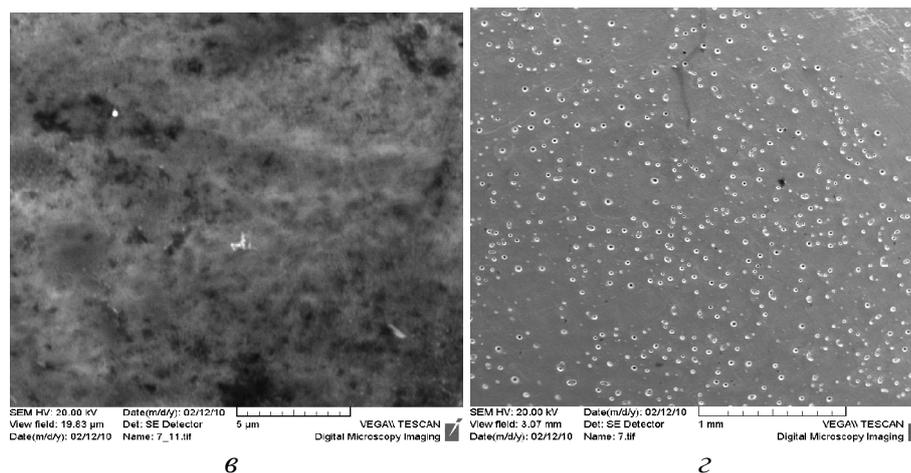


Рис. 4. Общий вид микроструктуры и морфологии поверхности ЭХП никель с концентрацией бора 20 ат.% после имплантации в течение: а – 1 ч; б – 3 ч; в, г – 5 ч (2 – морфология)

Высокоинтенсивная ионная обработка обуславливает сглаживание глобулярного рельефа поверхности вследствие распыления. Увеличение длительности процесса ионно-лучевой обработки приводит к выявлению структуры ЭХП, так как на поверхности имеются области с различными коэффициентами распыления (границы зерен, дислокационные структуры и т. п.). Увеличение длительности имплантации до 3 и 5 ч также сопровождается выявлением структур ЭХП (рис. 1 б, в, г). В зависимости от концентрации бора в ЭХП и длительности процесса имплантации в структурах композиционных материалов выявляются ультрадисперсные частицы фаз, образующиеся вследствие воздействия ионного потока (и связанного с ним нагревания образцов) на ЭХП (рис. 3, 4). Чем выше концентрация бора в ЭХП и длительнее имплантация, тем более четко выявляется структура сплава и в ней больше ультрадисперсных выделений фаз (рис. 2–4). Следует отметить, что при длительности имплантации 1–3 ч на поверхности ЭХП образуется слой состава, отличного от ЭХП (рис. 3 а, 4 б). Размеры частиц образующихся при имплантации фаз – 30–200 нм (рис. 3, 4).

Взаимодействие потока ионов азота с ЭХП сопровождается тепловым эффектом. В условиях эксперимента температура подложки (т. е. температура отжига ЭХП на обратной стороне подложки) составляла 465–485 К. При такой температуре наблюдается распад «твердого раствора» бора в никеле, образование боридов никеля и рекристаллизация никелевой матрицы [4, 5]. Отжиг ЭХП с концентрацией бора 8, 14, 20 ат.% приводит к образованию боридов Ni_3B , Ni_2B [5], что и наблюдали на обратной стороне подложки ЭХП (см. рис. 2). Энергия имплантируемого иона азота на несколько порядков превосходит энергию связи атомов никеля, а скорости диффузионных процессов при имплантации увеличиваются на три – четыре порядка, при одновременном генерировании дефектов упаковки [6]. В этих условиях возможно образование связи азот – бор. Однако результаты рентгеновского анализа показывают, что на обеих сторонах подложки ЭХП, происходит процесс синтеза боридов никеля:



где B_T – твердый раствор бора в никеле; x, y – стехиометрические коэффициенты.

Нитрид бора по реакциям

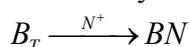


не образуется.

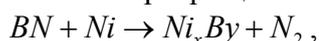
Структуры, формирующиеся при электрохимическом осаждении сплавов никель – бор, не являются в общепринятом представлении классическими твердыми растворами [7]. В условиях электрохимического процесса бор внедряется в никель вследствие каталитического разложения декагидробората натрия и соосаждения бора (и продуктов разложения) на центрах кри-

сталлизации, что приводит к прекращению роста последних. Кристалл никеля увеличивается путем зарождения новых центров кристаллизации на заблокированной бором поверхности никеля [5]. Образующиеся в таких условиях ЭХП представляют собой наноразмерные глобулы никеля с прослойками бора. Внедрение атомов азота в ЭХП с такой структурой должно способствовать взаимодействию их с наноразмерными частицами бора и никелем либо вследствие повышения температуры – к взаимодействию бора с никелем. Имплантированный в ЭХП азот не обуславливает изменение характера взаимодействия при распаде твердого раствора бора в никеле.

Однако, в начальный период имплантации (в течение 1 ч) на рентгенограммах ЭХП с концентрацией бора 14 и 20 ат.% фиксируются рефлексы фазы γ -BN, а рефлексы боридных фаз проявляются частично (см. рис. 2). Помимо этого, косвенные данные (более высокая твердость имплантированных ЭХП по сравнению с отожженными; меньшее снижение их твердости при увеличении длительности отжига; образование множественных пор в ЭХП с концентрацией бора 20 ат.% при имплантации в течение 5 ч; образование на поверхности ЭХП слоя, отличного по составу и структуре от остального сплава) свидетельствует о протекании процесса



Это превращение происходит в начальный период имплантации (в течение 1–2 ч) в ЭХП с концентрацией бора 14 и 20 ат.% (см. рис. 2). Далее, вступает в конкуренцию превращение (1). Образование большого количества пор в ЭХП с концентрацией бора 20 ат.% после имплантации в течение 5 ч обусловлено превращением



что свидетельствует о связывании азота материалом ЭХП, т. е. о взаимодействии в системе бор – азот.

Выводы

Имплантация ионов азота в ЭХП системы никель – бор приводит к двум противоположным эффектам. С одной стороны, на наномасштабном уровне в крайне неравновесных условиях взаимодействие частиц бора с азотом, что приводит к образованию метастабильной, неравновесной фазы γ -BN. С другой стороны, вследствие диссипации кинетической энергии имплантируемых атомов азота в ЭХП повышается температура, обуславливая активизацию взаимодействия в системе бор – никель и смещение ее в равновесное состояние. Однако, факт образования метастабильной фазы γ -BN, свидетельствует о возможности ее стабилизации за счет кинетических эффектов.

Литература

1. Прудников Е. А., Дуда Т. М., Зарицкий А. С. Абразивосодержащие электрохимические покрытия. – К.: Наук. думка, 1976. –143 с.
2. Алмазосодержащие износостойкие покрытия / И. А. Цисарь, Г. Н. Знаменский, Т. И. Ющенко, Л. В. Пачес //Гальванотехника и обработка поверхности. – 1996. – Т. IV. – № 1. – С. 21–28.
3. Антропов Л. И., Лебединский Ю. Н. Композиционные электрохимические покрытия и материалы. – К.: Техника, 1986. –200 с.
4. Звягинцева А. В., Фаличева А. И. Физико–механические свойства никелевых покрытий, легированных бором // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1997. – Т. 5. – № 2. – С. 24–31.
5. Шипило В. Б., Звонарев Е. В., Кузей А. М. Получение свойства и применение порошков алмаза и кубического нитрида бора. – Минск: Бел. наука, 2003. – 335 с.
6. Белый А. В., Кукареко В. А., Патеюк А. Инженерия поверхности конструкционных материалов концентрированными потоками ионов азота. –Минск: Бел. наука, 2007. –244 с.
7. Чуистов К. В. Строение металлических сплавов. – К., 1985. –230 с.

Поступила 09.06.10