

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/см<sup>2</sup>, поглощенная доза (7–9)·10<sup>19</sup> ион/см<sup>2</sup>. 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<sub>α</sub>-излучении.

### Результаты эксперимента и их обсуждение

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

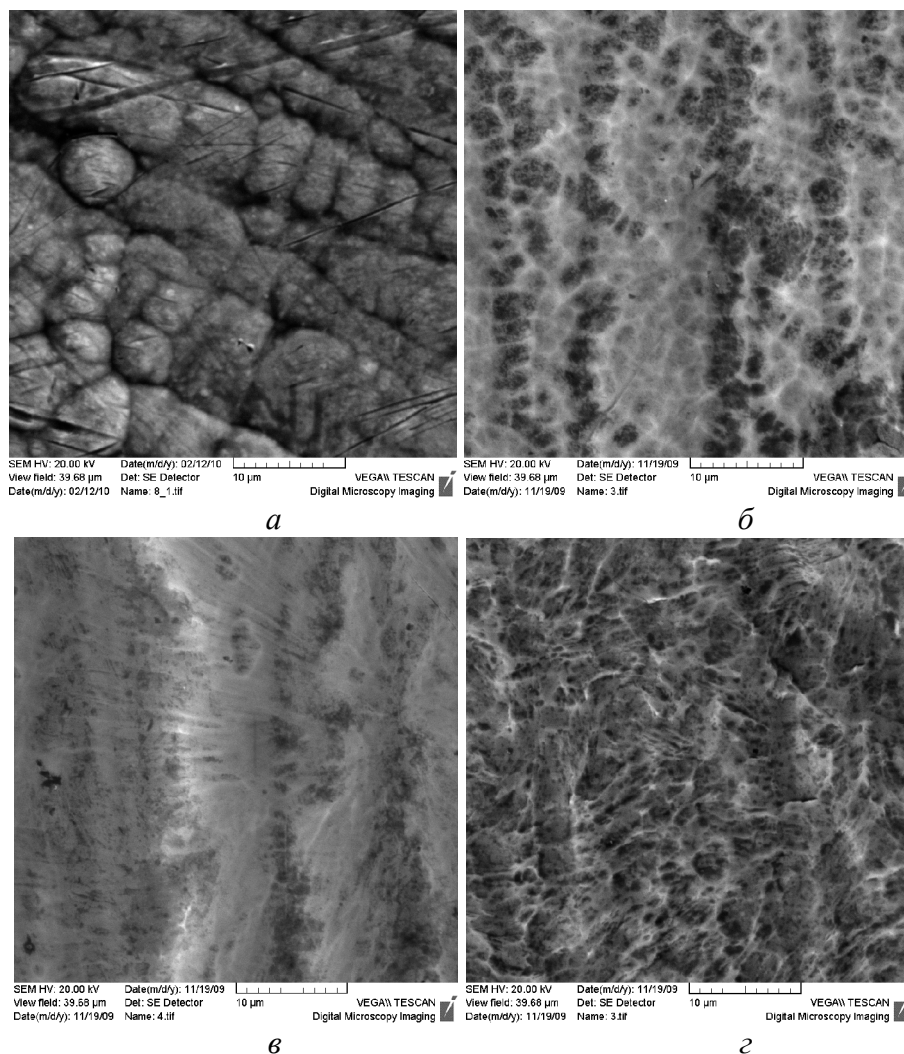


Рис. 1. Общий вид морфологии поверхности ЭХП никель – бор: а – с концентрацией бора 8, 14, 20 ат.%; б– г – 8, 14, 20 ат.% после имплантации в течение 5 ч

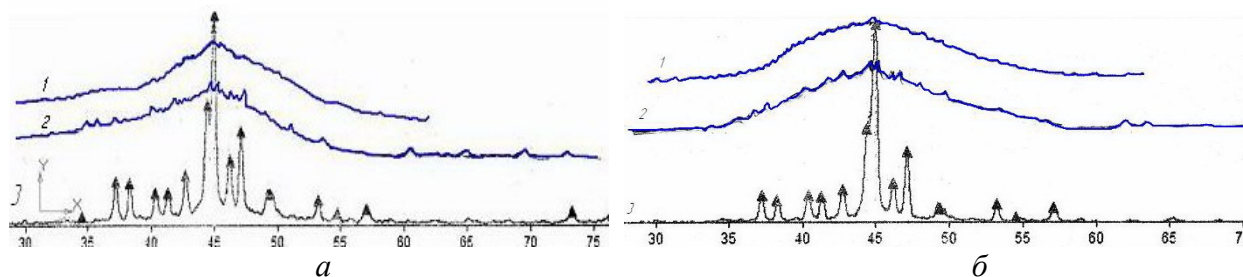


Рис. 2. Фрагменты рентгенограмм ЭХП после имплантации: а – с концентрацией бора 14 ат.%; б – 20 ат.%. (1 – исходное состояние; 2 – после 1 часа имплантации; 3 – после 3 часов имплантации)

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  $\gamma$ -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 ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) 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).

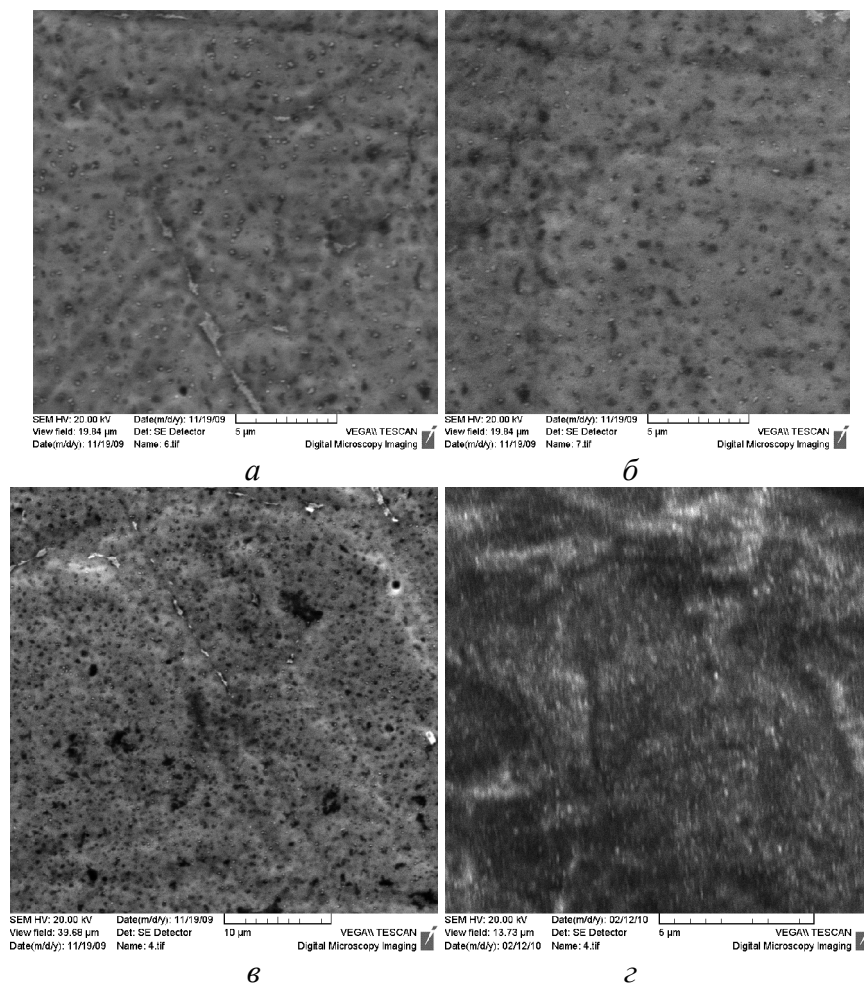
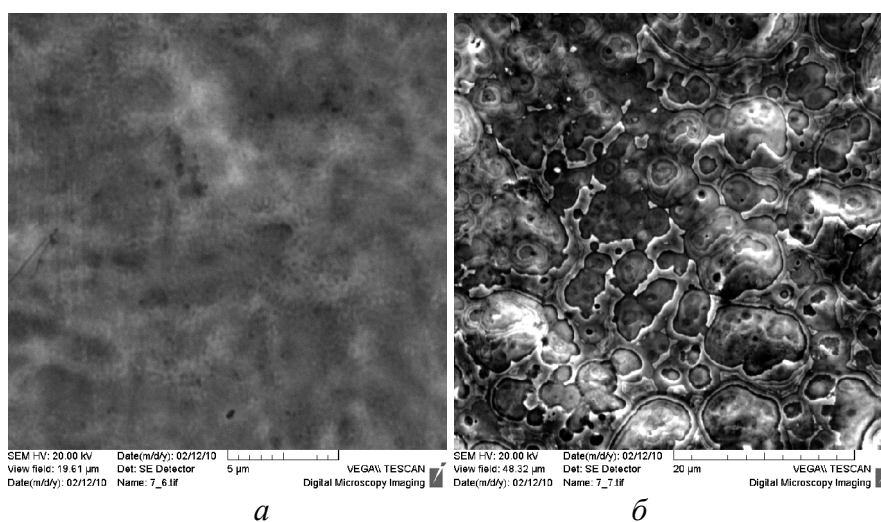


Рис. 3. Общий вид микроструктуры ЭХП никель – бор после имплантации: а, б – при концентрации бора 8 ат.%, и имплантации в течение 3 ч; в, г – при 14 ат.% и 3,5 ч



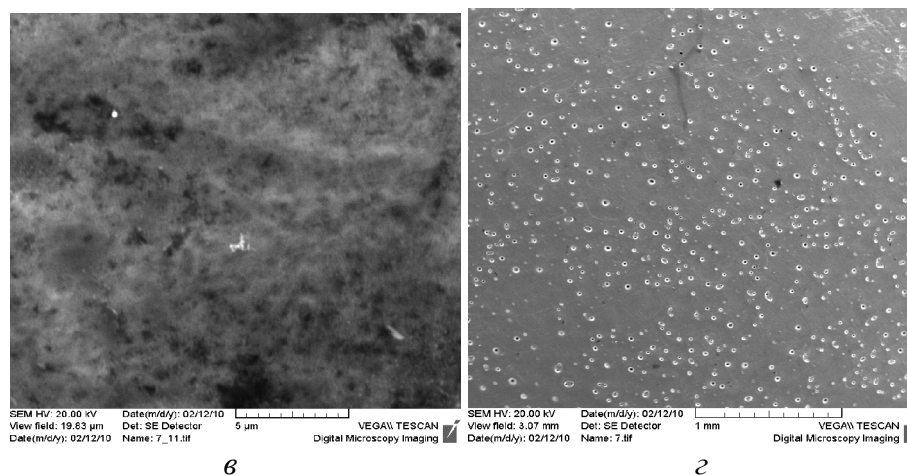


Рис. 4. Общий вид микроструктуры и морфологии поверхности ЭХП никель с концентрацией бора 20 ат.% после имплантации в течение: а – 1 ч; б – 3 ч; в, г – 5 ч (2 – морфология)

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

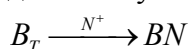


не образуется.

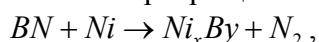
Структуры, формирующиеся при электрохимическом осаждении сплавов никель – бор, не являются в общепринятом представлении классическими твердыми растворами [7]. В условиях электрохимического процесса бор внедряется в никель вследствие каталитического разложения декагидробората натрия и соосаждения бора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