

ат% Ni, полученного из слабокислого хлоридного раствора. Введение блескообразующих добавок повышает микротвердость покрытий цинк-никель до 1,2-1,4 ГПа, что обусловлено, с одной стороны, включением добавок в покрытие, с другой стороны, получением более плотных и однородных осадков. Дальнейшее увеличение содержания никеля в сплаве до 52 ат% приводит к росту значений микротвердости до 3,4-3,7 ГПа, которые однако остаются меньше значений микротвердости чисто никелевого покрытия (5,6 ГПа). Цинк-никелевые покрытия, осажденные из аммиакатно-пирофосфатного раствора, характеризуются меньшей микротвердостью: при увеличении содержания никеля в сплаве от 19 до 76 ат% она увеличивается от 1,9 до 2,4 ГПа. Данный факт свидетельствует о том, что не только дисперсность оказывает влияние на твердость покрытий, но и их фазовый состав.

Таким образом в результате проведенного исследования установлено, что самой высокой коррозионной стойкостью и защитной способностью характеризуются покрытия Zn-Ni, полученные из аммиакатно-пирофосфатного электролита и представленные однофазной структурой интерметаллида или твердого раствора. Показано, что микротвердость цинк-никелевых покрытий определяется не только их химическим составом и дисперсностью, но и фазовой структурой, напрямую связанными с составом электролита и условиями осаждения данных покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ваграмян Т. А., Харламов В. И., Кудрявцев В. Н. Защитные покрытия в гальванотехнике // Защита металлов. -1996. -Т. 32, №4. -С. 389-395.
2. Данилов Ф. И., Шевляков И. А., Скнар Т. Е. Электроосаждение сплава Zn-Ni из щелочного электролита // Электрохимия. -1999. -Т. 35, №10. -С. 1178-1183.
3. Brooks I., Erb U. Hardness of electrodeposited microcrystalline and nanocrystalline γ -phase Zn-Ni alloys // Scripta mater. -2001. -Vol. 44, №5. -P. 853-858.
4. Бык Т. В., Цыбульская Л. С., Гаевская Т. В., Свиридов В. В. Исследование состава и структуры электрохимически осажденных сплавов цинк-никель // Вестник БГУ. Сер. 2. -2001. -№ 2. -С. 6-9.

УДК 621.357

Т. В. Гаевская, Л.С. Бабицкая

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ АМОРФНЫХ ПОКРЫТИЙ ЖЕЛЕЗО-БОР

*Научно-исследовательский институт физико-химических проблем
Минск, Беларусь*

В последние годы, в связи с особым интересом специалистов к различным аморфным сплавам, в литературе достаточно много внимания уделяется изучению

особенностей структуры и строения систем переходный металл-неметалл (бор, фосфор), полученных высокотемпературным спеканием исходных компонентов [1-5]. Намного менее исследованы сплавы в виде тонких пленок, осаждаемые из водных растворов, особенно это касается борсодержащих металлических покрытий.

В данной работе нами исследован процесс электрохимического осаждения покрытий железо-бор из борогидридных растворов, выявлены факторы, определяющие их химический и фазовый состав, структуру и термостимулируемые структурно-фазовые превращения, а также некоторые физико-механические свойства.

Установлен характер влияния концентрации борогидрида натрия в растворе, температуры осаждения и величины плотности катодного тока на скорость электрохимического осаждения металлических покрытий и их химический состав. Скорость осаждения железных покрытий из электролита, не содержащего борогидрид натрия, либо при его содержании в растворе менее 0,26 моль/л составляет 2,5 мкм/ч ($T=40^{\circ}\text{C}$, $i_k=2\text{A/дм}^2$). При увеличении концентрации борогидрида натрия в растворе от 0,26 до 0,52 моль/л скорость осаждения возрастает до 5,0 мкм/ч. Следует отметить, что при концентрации борогидрида натрия в растворе более 0,52 моль/л наблюдается частичное восстановление Fe(II) в объеме раствора. Повышение температуры электролита от 20 до 60 $^{\circ}\text{C}$, как и в случае электроосаждения чистого железа, приводит к увеличению скорости осаждения железо-бор от 1,5 до 9 мкм/ч. Скорость процесса также существенно зависит от плотности тока, при которой проводят осаждение, и увеличивается практически линейно с ростом i_k .

Химический анализ полученных покрытий показал, что при введении борогидрида натрия в раствор железо соосаждается с бором, причем с увеличением концентрации NaBH_4 от 0,065 до 0,52 моль \cdot л $^{-1}$ содержание бора в сплаве железо-бор возрастает от 10 до 25 ат. % (рис.1). Повышение температуры осаждения, способствующее частичному разложению NaBH_4 по реакции гидролиза [6], и плотности тока, приводящее к ускорению процесса катодного восстановления железа, вызывают резкое снижение количества бора в покрытии. Использование метода Оже-спектроскопии позволило провести послойный химический анализ состава покрытий Fe и Fe-B и изучить распределение основных компонентов по глубине. Установлено, что исходная поверхность чистого электролитического железа, осажденного из щелочного электролита, и аморфного сплава железо-бор, содержащего по результатам объемного химического анализа 30 ат. % бора, покрыта слоем адсорбированных углеродсодержащих соединений и продуктов взаимодействия основных компонентов с воздушной средой. Соединения, содержащие углерод, полностью удаляются после ионного травления в течение 5-7 минут на глубину до 300 нм. При дальнейшем травлении на глубину до 3000 нм и более качественный состав покрытий остается практически постоянным. Присутствие кислорода в глубине, характерное как для образцов

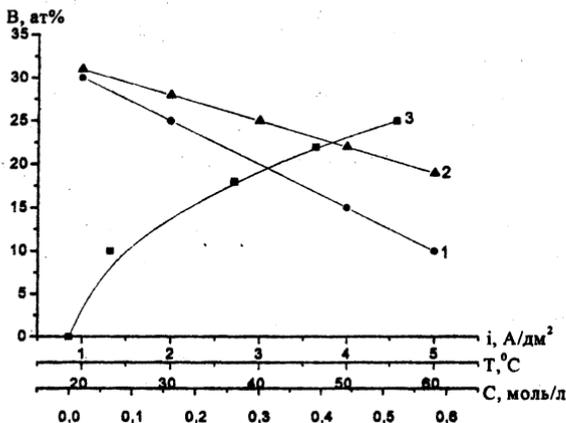


Рис.1. Зависимость содержания бора В (ат.%) в электрохимически осажденных покрытиях железо-бор от концентрации борогидрида натрия С (моль · л⁻¹) (1) (при Т=40°С, i=2 А·дм⁻²); от температуры осаждения Т (°С) (2) (при С=0,52 моль · л⁻¹, i=2 А·дм⁻²); от плотности катодного тока i (3) (при С=0,52 моль · л⁻¹, Т=40°С)

чистого железа, так и для сплава железо-бор, связано с наличием оксидных состояний металла в объеме покрытия, и отмечалось также нами при исследовании электрохимического осаждения никеля, железа и сплава никель-железо.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что при электроосаждении железа из борогидридного электролита в зависимости от содержания бора формируются как кристаллические, так и аморфные сплавы железо-бор. Свежеосажденные покрытия Fe-B, содержащие до 17,5 ат.% бора, имеют кристаллическую структуру, о чем свидетельствует наличие дифракционных пиков, соответствующих отражениям железа 110, 200, 211. Период кубической объемно-центрированной решетки в пределах ошибки определения соответствует литературному ($a = 0,28664$ нм) для всех исследованных кристаллических образцов независимо от их химического состава. Область когерентного рассеяния (ОКР) с увеличением содержания бора в покрытиях уменьшается от 20 нм (железо, не содержащее бор) до 8 нм (17,5 ат.% бора). С учетом низкой растворимости бора в железе (0,31 ат.%), полученные результаты свидетельствуют о том, что часть содержащегося в образцах бора адсорбируется по границам зерен, препятствуя их росту, и не образует кристаллической фазы. Сплавы железо-бор, содержащие 18,5 ат.% бора и более, рентгеноаморфны. Для них характерно

исчезновение на дифрактограммах наиболее интенсивного рефлекса железа 110 и появление широкого гало в интервале углов $2\theta=45-60$ град, причём, с увеличением содержания бора в сплаве интенсивность гало несколько возрастает, а положение максимума сдвигается на 1-2 градуса в сторону больших углов.

Изучение структурно-фазовых превращений в покрытиях железо-бор проводили после их прогрева в течение 60 минут в токе аргона или вакууме для исключения возможности протекания окислительных процессов. Проведенное рентгенографическое исследование показало, что температурная область существования аморфной структуры, последовательность фазовых превращений и состав фаз, выделяющихся при переходе в кристаллическое состояние, зависит от химического состава и условий термообработки сплава Fe-B. Для кристаллических покрытий железо-бор, содержащих до 17,5 ат.% неметалла, прогрев при температурах 350, 550 и 650⁰C не приводит к появлению новых фаз. Наблюдаются лишь процессы укрупнения зерна, что следует из уменьшения на рентгенограммах полуширины дифракционных пиков, соответствующих всем рефлексам железа. Термообработка этих пленок в инертной атмосфере при температуре 910⁰C приводит к распаду твердого раствора бора в железе с образованием новой фазы борида Fe₂B. Для аморфных образцов, содержащих 30 ат.% бора характерна двухступенчатая кристаллизация. В результате отжига при температуре 550⁰C на фоне гало появляются интенсивные дифракционные линии, указывающие на кристаллизацию фаз α -Fe и метастабильного борида железа Fe_{3,3}B (тетрагональная кристаллическая решетка, $a=0,862$ нм), который затем при температуре 910⁰C переходит в устойчивый Fe₂B. Таким образом, переход аморфной фазы в стабильное состояние протекает через ряд промежуточных превращений, соответствующих более низким температурам прогрева 350 и 650⁰C. Различия в характере протекания кристаллизационных процессов в пленках с разным содержанием бора могут быть связаны с различиями в условиях диффузии компонентов в ходе процесса распада исходного твердого раствора. На скорость формирования новой фазы, связанной не только с перераспределением компонентов в системе, но и с перестройкой кристаллической решетки, оказывает влияние характер концентрационных изменений в зоне, граничащей с новой фазой. Следует также иметь в виду, что на процесс распада твердого раствора оказывают влияние и различия во вторичной структуре (дисперсность, слоистость, дефектность решетки и др.).

Микротвердость (H_{50}) железа, не содержащего бора ($T=40^{\circ}\text{C}$, $i=2$ А/дм²), составляет 2 ГПа. С увеличением содержания бора в пленках микротвердость возрастает не более, чем в 1,5 раза, достигая максимального значения при концентрации неметалла в сплаве 17,5 ат.%. При дальнейшем росте содержания бора до 30 ат.% микротвердость пленок уменьшается до 2,4 ГПа. Рост микротвердости при небольшом содержании легирующего компонента, вероятно, связан с тем, что бор, внедряясь в

кристаллическую решетку железа, вызывает при этом локальные ее искажения, приводя к снижению подвижности дислокаций, и, следовательно, способствует упрочнению сплава. Некоторое снижение микротвердости при более высоком содержании бора, по-видимому, связано с более равномерным распределением бора по всему объёму покрытия и, соответственно, с уменьшением разницы концентрации бора в дефектах и совершенных областях решетки, что приводит к ослаблению блокировки дислокаций.

Было изучено влияние прогрева в инертной атмосфере при различных температурах на микротвердость железа и сплава железо-бор. Термическая обработка пленочных покрытий Fe-B, содержащих бора до 17,5 ат.%, приводит к некоторому увеличению H_{50} , что объясняется упорядочением структуры сплавов. Микротвердость покрытий, содержащих 25 и 30 ат.% бора, после прогрева при 550°C повышается от 2,7 до 6,2 и от 2,4 до 7,4 ГПа соответственно. Рост микротвердости в данном случае обусловлен образованием при термообработке при этих условиях фазы боридов железа. Заметим, что после термической обработки исследовавшихся образцов вздутий и отслаиваний покрытия от поверхности стали не наблюдалось, что указывает на высокую прочность сцепления осаждаемых покрытий к материалу основы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Glavec G.N., Klabunde K.J., Sorensen C.M., Hadjipanayis G.C. // *Langmuir*. - 1994. - Vol. 10. - №12. - P. 4726-4730.
2. Fan Y., Hu Z., Shen J., Yan Q., Chen Y. // *J. of Mater. Science*. - 1993. - №12. - P. 596-597.
3. Quintana P., Amono E. // *J. Appl. Phys*. - 1994. - Vol. 75. - P. 6940-6943.
4. Физико-химия аморфных (стеклообразных) металлических материалов. - М.: Наука, 1987. - 205 с.
5. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные материалы. - М.: Металлургия, 1987. - 538 с.
6. Мальцева Н.Н., Хаин В.С. Борогидрид натрия. - М.: Наука, 1985. - 207 с.

УДК 621.793

М.В. Гольцев, Г.К. Ильич, Л.Е. Реут

РАЗВИТИЕ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИХ ОСНОВ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ МОДИФИКАЦИИ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ МАТЕРИАЛОВ

*Белорусский государственный медицинский университет
Белорусский национальный технический университет
Минск, Беларусь*

Важнейшим требованием научно-технического и экономического развития на сегодняшний день является интенсификация приоритетных отраслей народного хо-