

ля. Для пленочных композитов $Ni+W_xMo_{1-x}O_3$, в отличие от никелевых покрытий, в при трении в условиях граничной смазки моторным маслом и контактом давлением 1 МПа устанавливается стационарный режим трения, который характеризуется постоянным значением коэффициентом трения $f=0,28 \pm 0,01$ и минимальным износом пары трения. Суммарный линейный износ пары трения КЭП $Ni+W_xMo_{1-x}O_3$ – сталь при установленном режиме изнашивания (2000–9000 циклов истирания) составляет 0,2 мкм, в то время как суммарный износ пары Ni –сталь – 18,6 мкм.

В паре трения сталь–КЭП при трении без смазки преобладает абразивный механизм изнашивания, в то время как в паре трения сталь–никель, наряду с абразивным, существенный вклад вносит и адгезионный механизмы разрушения. При трении КЭП без смазки с изменением величины контактного давления в зоне трения от 70 до 2,5 МПа, также как и в условиях граничного трения при снижении величины контактного давления в зоне трения от 12 до 1 МПа наблюдается процесс адаптации морфологии покрытия. В условиях граничного трения при давлении порядка 1 МПа происходит переход к равновесным условиям изнашивания. Такое значение величине контактного давления в зоне трения является наиболее оптимальным и связано для этих покрытий с периодом устойчивой эксплуатации.

В заключение подчеркнем, что улучшение механических и триботехнических характеристик никеля при инкорпорировании в его объем оксидных частиц WO_3 , MoO_3 , $W_xMo_{1-x}O_3$ в сочетании с невысокой стоимостью дисперсной фазы, простотой эксплуатации электролитов-суспензий и установленной ранее химической стойкостью композитов Ni -оксид делают изученные КЭП весьма перспективными материалами для практического использования.

Список литературы

1. Сайфуллин Р. С. Физико-химия неорганических, полимерных и композиционных материалов. М., 1990. 240 с.
2. Степанова Л. И., Мозолевская Т. В., Бодрых Т. И., Свиридов В. В. // Докл. НАН Беларуси. 2002. Т. 46, № 4. С. 66-70.
3. Степанова Л.И., Свиридова Т.В., Бодрых Т.И. // Свиридовские чтения. Сб. статей. Вып.2.- Мн.: БГУ, 2005. – С.83-90.
4. Степанова Л.И., Свиридова Т.В., Бодрых Т.И., Казаченко В.П. Тр. Междунар. научно-практ конф. "Нанотехнологии - производству 2004". Россия. Моск. Обл., г. Фрязино. 8-9 декабря 2004 г. Москва. 2004. С. 168-172.
5. Степанова Л.И., Бодрых Т.И., Соболевский А.М., Браницкий Г.А. // Весці НАН Беларусі. Серыя хімічных навук (в печати).

УДК 621.357.7:535.33

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ БОРА И ТЕРМОПРОГРЕВА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ КОБАЛЬТ-БОР

Цыбульская Л. С., Кукареко В. А., Бекиш Ю. Н., Гаевская Т. В., Кононов А. Г.

*НИИ физико-химических проблем Белгосуниверситета,
Минск, Беларусь*

Современный уровень развития машиностроения, радиоэлектронной промышленности и приборостроения требует получения новых покрытий, обладающих комплексом полезных свойств: высокой коррозионной стойкостью и пластичностью, низким

переходным сопротивлением и внутренними напряжениями, хорошей способностью к пайке и ультразвуковой сварке, а также высокой микротвердостью и износостойкостью. Такими свойствами могут обладать покрытия системы «металл–неметалл», где в качестве металлической матрицы используются никель, кобальт, железо, а в качестве неметалла – бор и фосфор. Наиболее изученными и нашедшими практическое применение являются покрытия никель–бор и никель–фосфор, полученные методами химического или электрохимического осаждения из водных растворов [1, 2]. Покрытия кобальт–бор изучены гораздо в меньшей степени, имеющаяся информация касается в основном исследований структуры и структурно-фазовых превращений, протекающих в них при термообработке [3].

Цель настоящего исследования – изучение влияния содержания бора, а также температуры отжига на физико-механические свойства покрытий Co–B: микротвердость, износостойкость, внутренние напряжения, коэффициент трения и установление взаимосвязи между составом, структурой и проявляемыми свойствами.

Методика эксперимента

Электрохимическое осаждение покрытий кобальт–бор на медную или латунную поверхность проводили в гальваностатическом режиме ($i = 2 \text{ А/дм}^2$) при температуре 30°C из раствора состава (моль/л): хлорид кобальта – 0,8, борная кислота – 0,6, борсодержащее соединение – $5,0 \cdot 10^{-4}$ – $1,2 \cdot 10^{-1}$; pH 4. В качестве борсодержащего соединения использовали декагидрокловодекаборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$. Толщина пленок составляла 5–30 мкм в зависимости от требований эксперимента. Количество бора в покрытиях определяли потенциометрическим титрованием в присутствии маннита [4]. Структуру свежесозданных и термообработанных покрытий изучали рентгенодифракционным методом. Съемку рентгенограмм проводили на дифрактометре ДРОН-2.0 в монохроматизированном CoK_α -излучении с использованием режима сканирования (шаг сканирования $0,1^\circ$, время набора импульсов на точку 15 сек). Термообработку аморфных покрытий осуществляли при температурах 250–400 $^\circ\text{C}$ на воздухе с выдержкой в течение 20 мин. Исследование химического состава и структуры поверхности покрытий проводили с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре Q2000 с рентгеновским источником Al K_α , обесчелачивающим энергетическое разрешение по спектру 0,5 эВ. Определение остаточных напряжений проводили рентгеновским методом с использованием способа наклонной съемки [5]. В качестве эталона использовался порошок фазы Ni_3Al . Ошибка определения величины остаточных напряжений составляла 50 МПа.

Триботехнические испытания образцов покрытий проводили на трибометре АТВП, оснащенном устройством для измерения коэффициента трения [6]. Измерение триботехнических характеристик покрытий осуществляли в условиях трения без смазки при удельной нагрузке испытаний $p_n = 1 \text{ МПа}$. В качестве контргела использовалась термообработанная сталь У8 (45 HRC). Микротвердость измеряли при нагрузке 1 Н с выдержкой в течение 10 с на приборе ПМТ-3.

Результаты и их обсуждение

Химический анализ покрытий показал, что при введении декагидрокловодекабората натрия в раствор электролита кобальт соосаждается с бором. С увеличением концентрации $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ в электролите содержание бора в покрытии возрастает и достигает максимального значения ~22 ат.% (рис. 1).

По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для покрытий Co–B с максимальным содержанием бора (22 ат.%) характерно наличие двух пиков, соответствующих кобальту и бору, причем положение первого пика совпадает с энергией связи электронов $\text{Co } 2p_{3/2}$ в металлическом кобальте, в то время как пик B 1s с энергией связи

188,0 эВ сдвинул в область высоких энергий по сравнению с энергией связи электронов в элементарном боре (187,3 – 187,5 эВ по литературным данным [7]), что указывает на образование сплава кобальт–бор.

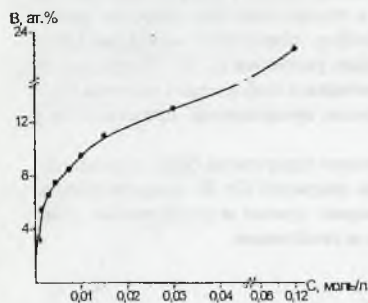


Рис. 1. Зависимость содержания бора в покрытии Co-B от концентрации $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ в растворе электролита

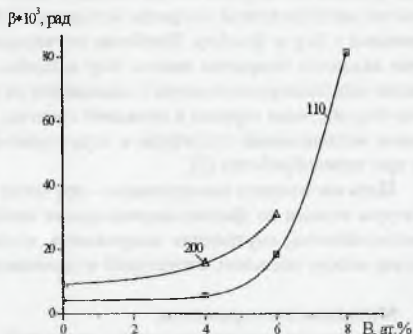


Рис. 2. Зависимость физического уширения дифракционных линий (110) и (200) от содержания бора в покрытии Co-B

Рентгенографическое исследование показало, что при электрохимическом осаждении кобальт кристаллизуется в виде гексагональной α -модификации металла с параметрами элементарной ячейки $a = 2,5052$ и $c = 4,065$ Å (по справочным данным $a = 2,5031$ и $c = 4,0605$ Å). Соосаждение кобальта с бором при концентрации бора 4 ат.% и 6 ат.% приводит к увеличению параметра c и уменьшению параметра a (табл. 1).

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки (a , c , c/a) и объем ячейки V для покрытий Co-B

| Содержание бора, ат.% | Параметры элементарной ячейки, Å | | c/a | Объем ячейки V , Å ³ |
|-----------------------|----------------------------------|-------|-------|-----------------------------------|
| | a | c | | |
| 0 | 2,505 | 4,065 | 1,623 | 22,094 |
| 4 | 2,502 | 4,069 | 1,626 | 22,064 |
| 6 | 2,499 | 4,084 | 1,634 | 22,058 |

газдрических порах ГПУ кристаллической решетки. Необходимо отметить, что большая часть атомов бора замещает атомы кобальта, о чем свидетельствует регистрируемое снижение объема элементарной ячейки сплавов Co-B по мере роста концентрации бора (табл. 1). Образование в решетке кобальта твердого раствора бора может косвенно свидетельствовать о соосаждении его в элементарном виде. Увеличение содержания бора в покрытии приводит к сильным искажениям кристаллической решетки α -Co и сопровождается возрастанием физического уширения β дифракционных линий (рис. 2). Данные рентгеноструктурных исследований свидетельствуют о том, что величина физического уширения пропорциональна тангенсу угла рассеяния ($\beta \sim \text{tg } \theta$), что указывает на присутствие в покрытии дальнедействующих полей атомных смещений, связанных с дефектами кристаллической решетки (дислокациями, вакансиями, примесными атомами).

Такое сложное поведение параметров кристаллической решетки кобальтового покрытия при увеличении в нем концентрации бора связано, по нашему мнению, с образованием твердого раствора внедренно-замещенного типа. При этом уменьшение параметра a элементарной ячейки обусловлено замещением атомов кобальта, имеющих больший атомный радиус ($r_{\text{Co}} = 1,25$ Å), на атомы бора с меньшим атомным радиусом ($r_{\text{B}} = 0,97$ Å), а увеличение параметра c – вызвано размещением части атомов бора в ок-

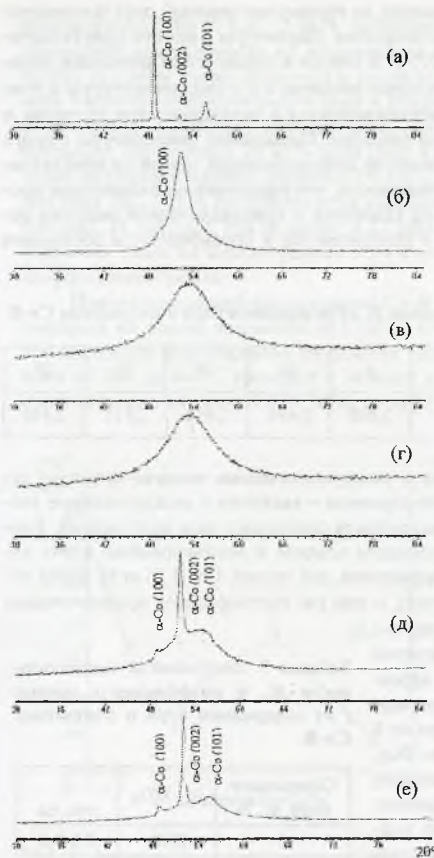


Рис. 3. Фрагменты рентгенограмм покрытий: *a* – покрытие Со; *б* – покрытие Со–8 ат.% В; *в* – покрытие Со–20 ат.% В; *г*, *д*, *е* – покрытие Со–20 ат.% В после термообработки при 300 (*г*), 350 (*д*) и 400°С (*е*).

межатомное расстояние составляет $R_1 = 2,494\text{--}2,496 \text{ \AA}$. Для аморфных покрытий Со–В, содержащих 15 и 20 ат.% В значение R_1 понижается и составляет 2,455 и 2,446 \AA соответственно. Интересно отметить, что с увеличением содержания бора в покрытие величина межатомного расстояния R_1 снижается (табл. 2).

Проведенное исследование показало, что аморфные покрытия Со–В имеют достаточно высокую термическую стойкость. После отжига покрытия Со–20 ат.% В в интервале температур 250–300°С дифракционная картина практически не изменяется и сохраняет вид, характерный для аморфного состояния покрытия (рис. 3 *в*, *г*). Повышение температуры отжига до 350°С приводит к образованию в покрытии кристаллов α -Со с ГПУ кристаллической решеткой (рис. 3 *д*). Следует отметить, что наибольшую интенсивность

При этом наиболее интенсивное увеличение β регистрируется при содержании бора более 6 ат.% и, по-видимому, обусловлено резким возрастанием плотности дефектов кристаллической решетки покрытия Со–В при таких концентрациях металлоида.

Дальнейшее увеличение концентрации бора в покрытиях от 8 до 13 ат.% приводит к образованию в них переходной аморфно-кристаллической структуры. При этом на рентгеновских дифрактограммах регистрируются отдельные размытые дифракционные линии малой интенсивности, а в области малых углов рассеяния формируется мощный дифракционный максимум (рис. 3*б*). Увеличение концентрации бора в покрытии до ≥ 15 ат.% приводит к образованию полностью аморфной структуры и на рентгеновских дифрактограммах регистрируются размытые максимумы (рис. 3*в*), характерные для дифракции от аморфных материалов [5]. Положение дифракционных максимумов позволяет оценить межатомное расстояние R_1 для первой координационной сферы (определение R_1 проводилось по формуле Эренфеста [5] $R_1 = 0,615\lambda/\sin\theta_{1\max}$, где λ – длина волны рентгеновского излучения, $\theta_{1\max}$ – угловое положение первого размытого дифракционного максимума). Проведенные оценки величины R_1 для аморфизированных сплавов Со–В представлены в табл. 2. Можно видеть, что для покрытий с аморфно-кристаллической структурой (содержание В от 8 до 13 ат.%) кратчайшее

имеет дифракционная линия 002. Это указывает на преимущественный рост плоскостей 001 в процессе кристаллизации аморфного покрытия. Параметры решетки кристаллической фазы составляют $a = 2,511 \text{ \AA}$ и $c = 4,075 \text{ \AA}$ и близки к справочным значениям параметров решетки α -Co. Вместе с тем, увеличенные значения a и c свидетельствуют о присутствии в решетке α -Co атомов бора, располагающихся в октаэдрических пустотах и приводящих к искажению кристаллической решетки. Повышение температуры отжига до 400°C приводит к возрастанию интенсивности дифракционных линий от кристаллической фазы и к снижению фоновой интенсивности, что указывает на дальнейшее протекание процесса кристаллизации (рис. 3 е). Параметр c кристаллической решетки сохраняется на уровне $4,072 \text{ \AA}$, а значение a приближается к справочному и составляет $2,506 \text{ \AA}$.

Таблица 2. Зависимость межатомного расстояния R_1 от содержания бора в покрытиях Co-B

| Содержание бора, ат. % | 8 | 10 | 13 | 15 | 20 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|
| Радиус первой координационной сферы R_1 , \AA | 2,496 | 2,494 | 2,494 | 2,455 | 2,446 |

Ответственными за макронапряжения в электролитических осадках зачастую являются точечные дефекты кристаллического строения – вакансии и междоузельные атомы. Превалирующий в структуре осадка тип дефекта определяет знак напряжений. Внедрение атомов приводит к увеличению плотности осадков и возникновению в них напряжений сжатия [8]. Оцененные макронапряжения для сплава Co-B (6 ат. % бора) составляют $\sigma_p = -570 \text{ МПа}$ (напряжения сжатия), и еще раз подтверждают предположение о внедрении бора в кристаллическую решетку α -Co.

Зависимость микротвердости покрытий Co-B от содержания бора имеет сложный характер (табл. 3). Первоначальный рост микротвердости с ростом содержания бора в покрытии от 4 до 8 ат. % связан, по-видимому, с тем, что бор, находящийся в узлах и междоузлиях кристаллической решетки кобальта, приводит к искажению его кристаллической решетки и снижению подвижности дислокаций, что способствует упрочнению электрохимических осадков. Существенное уменьшение микротвердости в покрытиях Co-B с 10 ат. % бора связано, вероятно, с их переходом из кристаллического в аморфно-кристаллическое состояние, которое сопровождается потерей некоторых элементов симметрии. Стабильно высокие значения микротвердости (6100–6500 МПа) наблюдаются у рентгеноаморфных покрытий.

Результаты триботехнических испытаний показали, что легирование бором кобальтовых покрытий приводит к увеличению их износостойкости, однако характер зависимости интенсивности изнашивания от содержания бора достаточно сложный (рис. 4). При увеличении концентрации бора до 4 и 6 ат. % интенсивность изнашивания покрытий уменьшается в 3 и 5 раз (рис. 4), а коэффициент трения увеличивается от 0,6 до 0,8–0,9 (табл. 3). Высокая износостойкость и повышенные значения коэффициента трения свидетельствуют о высоком уровне удельной работы изнашивания покрытий. В интервале

Таблица 3. Зависимость микротвердости H_μ и коэффициента трения f от содержания бора в покрытиях Co-B

| Содержание бора, ат. % | H_μ , МПа | f , отн. ед. |
|------------------------|---------------|----------------|
| 0 | 2300 | 0,5-0,6 |
| 4 | 3400 | 0,7-0,8 |
| 6 | 3800 | 0,8-0,9 |
| 8 | 6300 | 0,7-0,8 |
| 10 | 4700 | 0,5-0,6 |
| 13 | 5200 | 0,3-0,4 |
| 15 | 6100 | 0,8-0,9 |
| 20 | 6500 | 1,0-1,1 |

концентраций бора от 8 до 13 ат.% наблюдается снижение износостойкости покрытий и увеличение интенсивности их изнашивания до $I_q = 1,9 \cdot 10^{-2}$ мг/м (рис. 4). Коэффициент трения при этом также снижается и достигает уровня значений $f = 0,3-0,4$ (табл. 3). По мере увеличения концентрации бора в покрытии до 15 и 20 ат.%, их износостойкость вновь заметно возрастает, интенсивность изнашивания уменьшается до $0,4 \cdot 10^{-2}$ мг/м для покрытий, содержащих 20 ат.% бора (рис. 4). Коэффициент трения при этом вновь выходит на уровень высоких значений $f = 1,0-1,1$ (табл. 3). Таким образом, при концентрации бора 10–13 ат.% регистрируются наиболее низкие значения износостойкости покрытий (рис. 4), которые, тем не менее, в ~2 раза превосходят износостойкость кобальтовых покрытий. Этим же концентрациям бора в покрытии отвечают и самые низкие значения коэффициента трения.

При нагреве аморфных покрытий Co-B в интервале температур 250–300°C микротвердость их плавно возрастает от 6500 до 8000 МПа (рис. 5), что указывает на протекание процессов формирования зародышей кристаллизации. Повышение температуры отжига от 300 до 400°C приводит к резкому увеличению микротвердости и достижению максимального значения 12000 МПа, которое соответствует твердости хрома.

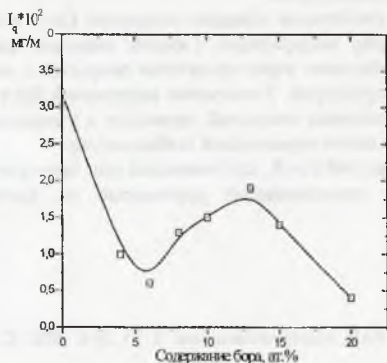


Рис. 4. Зависимость интенсивности изнашивания покрытий Co-B от содержания в них бора

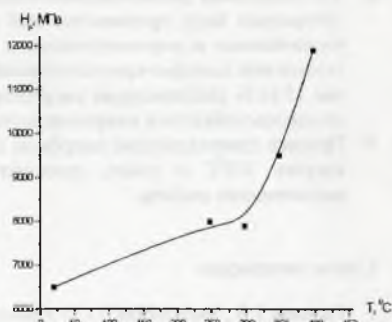


Рис. 5. Зависимость микротвердости аморфных покрытий Co-B от температуры отпуска

Возрастание концентрации бора в аморфных покрытиях, как правило, увеличивает их термическую стабильность. Вместе с тем известно, что наряду с термическим нагревом к кристаллизации аморфных материалов приводит также и их пластическое деформирование. Это явление получило название механической кристаллизации [9]. Можно полагать, что в процессе фрикционного взаимодействия (без смазочного материала) аморфного покрытия с контртелом в областях интенсивного пластического деформирования и разогрева аморфного слоя на его поверхности будет проходить механическая кристаллизация локальных участков. Образование кристаллических участков на аморфной подложке при трении приведет к появлению значительных растягивающих напряжений на межфазовой границе вследствие существенного различия удельных атомных объемов аморфной и кристаллической фаз. Поскольку известно, что межфазовые деформации могут значительно понижать сопротивление материалов разрушению в процессе фрикционного взаимодействия [10], то формирование при трении на аморфной подложке областей с кристаллической структурой будет способствовать снижению из-

носостойкости таких материалов. Напротив, повышение стабильности аморфных структур должно сопровождаться повышением их износостойкости. Таким образом, самой низкой износостойкостью в условиях адгезионного взаимодействия при трении без смазки должны обладать слои с метастабильной аморфно-кристаллической структурой, имеющей повышенную склонность к механической кристаллизации. Указанное заключение полностью подтверждается результатами проведенных исследований. В частности, при достижении в сплавах пороговой концентрации бора, приводящей к потере дальнего порядка в расположении атомов, износостойкость покрытий начинает снижаться. Увеличение содержания бора, стабилизирующего аморфное состояние материалов и повышающего его сопротивление механической кристаллизации, сопровождается повышением износостойкости аморфных сплавов.

Выводы

1. Исследован структурно-фазовый состав покрытий Co–B, содержащих от 4 до 22 ат. % бора. Установлено, что при содержании бора менее 8 ат. % покрытия представляют собой твердый раствор замещенно-внедренного типа бора в гексагональном α -Co, сплавы с 8–13 ат. % бора имеют аморфно-кристаллическую структуру, а осадки с содержанием бора 15 ат. % и более – рентгеноаморфны.
2. Оптимальными физико-механическими свойствами обладают покрытия Co–B с концентрацией бора, предшествующей началу аморфизации. Самыми низкими триботехническими и дюрометрическими свойствами характеризуются покрытия с метастабильной аморфно-кристаллической структурой. Увеличение содержания бора более 15 ат. % стабилизирует аморфное состояние покрытий, приводит к увеличению их износостойкости и микротвердости, а также термической стабильности.
3. Процесс кристаллизации аморфных покрытий Co–B, протекающий при температуре нагрева 350^oC и выше, приводит к существенному улучшению их физико-механических свойств.

Список литературы

1. Гаевская Т.В., Цыбульская Л.С. // Известия РАН. Материаловедение. Т. 51, № 6. 2001. С. 32–39.
2. Свиридов В.В., Воробьева Т.Н., Гаевская Т.В., Степанова Л.И. Химическое осаждение металлов из водных растворов. Мн., 1987. 270 с.
3. Бекин Ю.Н., Гаевская Т.В., Иващевич Л.С., Цыбульская Л.С. // Весні НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2007. №1. С. 36–40.
4. Вальсьюнене Я.И., Норкус П.К. // Тр. АН Лит. ССР. Сер.Б. 1972. Т. 1, Вып. 68. С. 93–96.
5. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М., 1982. 632 с.
6. Караваяев М.Г., Кукарско В.А. // Надежность машин и технических систем. Мн., 2001. Т.1. С. 37–39.
7. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бригса, М.П. Сиха. М., 1987. 600 с.
8. Поветкин В.В., Ковенский И.М., Устиновичков Ю.И. Структура и свойства электролитических сплавов. М., 1992. 255 с.
9. Trudeau M., Shulz R., Dussault D. Van Neste // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 64. P. 99–102.
10. Кукарско В.А. // Трение и износ. 2003. Т.24, № 2. С. 192–202.