

УДК 546.3-19

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. В. ИВАНОВ, В. П. МОИСЕЕВ, К. М. ГОРБУНОВА

СТРУКТУРА И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА Ni — В-ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ СПОСОБОМ ХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 21 I 1970)

В последние годы все большее внимание исследователей привлекает способ получения Ni — В-покрытий с использованием в качестве восстановителя различных боросодержащих соединений (борогидридов щелочных металлов, боразанов, боразенов и др.) ⁽¹⁻³⁾. Большой интерес представляют структура и свойства этих покрытий. Однако в имеющейся к настоящему времени литературе содержатся лишь отдельные краткие сведения по этому вопросу ⁽⁴⁻⁶⁾.

Данная работа посвящена исследованию структуры и некоторых свойств (твердости и магнитных характеристик) Ni — В-покрытий, а также рассмотрению фазовых превращений, происходящих под влиянием термической обработки. Изучению подвергались покрытия толщиной ~ 30 м, получаемые из трех различных растворов. Первый раствор имел состав (г/л): $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 30, NaOH 40, этилендиамин (70%) — 86 мл/л, NaBH_4 — 1,2. Дополнительно, во второй раствор вводился TiNO_3 (0,1 г/л), а в третий добавлялись PbCl_2 ($4 \cdot 10^{-2}$ г/л) и 2-меркаптобензтиазол ($5 \cdot 10^{-3}$ г/л). При отсутствии указанных соединений, как было показано ранее, приводит к значительному повышению стабильности раствора и увеличению скорости осаждения покрытий. Осаждение велось при pH 13—14 и температуре 95° С; отношение открываемой поверхности образцов к объему раствора составляло 1 дм²/л. Скорость нанесения покрытий равнялась соответственно 10,27 и 15 м/час.

Анализ сплавов на содержание в них бора проводился фотометрическим способом по специально разработанной методике ⁽⁷⁾ с использованием ацетилхинализарина. Количество бора в покрытиях, осажденных из растворов, содержащих TiNO_3 , не содержащих стабилизатора и содержащих PbCl_2 с 2-меркаптобензтиазолом, составляло соответственно 4,3 (образцы А), 5,7 (образцы В) и 6,4 (образцы В) вес. %.

Для термографических исследований использовались порошки, полученные путем измельчения покрытия, нанесенного на образцы из плексигласа $30 \times 30 \times 0,3$ (мм). Дифференциальные термограммы были получены на установке, состоящей из приборов Ф-116/2 и ПДС-021, регистрировавших термо-э.д.с. как функцию температуры образца, и программно-нагревательного устройства ПРТ-1000 м, обеспечивавшего нагревание образцов с постоянной скоростью (10 град/мин) в атмосфере гелия при давлении в 1 атм. Навески образца и эталона равнялись 0,2 г. Структура Ni — В-покрытий как в исходном состоянии, так и после термообработки изучалась рентгеновским методом на медном излучении с никелевым фильтром. Термообработка проводилась в вакууме $5 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. в течение одного часа. После охлаждения и соответствующих исследований свойств и структуры при комнатной температуре они отжигались вновь при температуре, превышающей предыдущую на 50° и т. д. в интервале 150—700° С. Определение твердости осуществлялось с помощью микротвердометра ПМТ-3 на покрытиях, полученных на медных пластинках.

20 × 25 (мм). Магнитные характеристики покрытий, нанесенных на медные стержни диаметром 3 и длиной 50 мм, измерялись на баллистической установке (*).

Термографические исследования показали, что во всех образцах при нагревании протекают необратимые структурно-фазовые превращения,

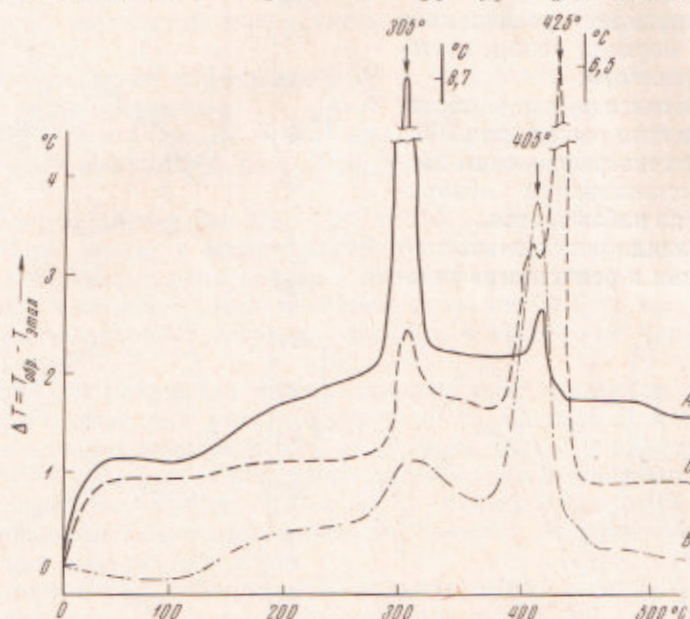


Рис. 1. Дифференциальные термограммы Ni-B-покрытий. (А, В и В — образцы, содержащие соответственно 4,3; 5,7 и 6,4 вес.% В)

сопровождающиеся, как это видно из рис. 1, экзотермическими эффектами в области температур 300 и 400—425°. Следует отметить, что величина этих эффектов для образцов А резко отличается от величин соответствующих эффектов для образцов В и В.

Рентгенографическое изучение структуры образцов выявило наличие в них ряда фаз: аморфной фазы, по-видимому, твердого раствора бора в ГЦК β-никеле и боридов Ni₃B и Ni₂B. Температуры отжига, после которых были зафиксированы соответствующие фазы, полученные для плоских и цилиндрических образцов, приведены в табл. 1.

Аналогичные результаты были получены для образцов в виде порошка, за исключением того, что фаза Ni₃B фиксировалась независимо от их состава после отжига при 150°.

Таблица 1

Стабилизатор раствора	Образцы	Количество В		Температуры отжига, °C				
		вес. %	ат. %	твердый раствор В в Ni		Ni + Ni ₃ B	Ni + Ni ₂ B + Ni ₃ B	Ni ₂ B + Ni ₃ B
				аморфн.	крист.			
TiNO ₂	А	4,3	19,6	95 *	95 *	150—700	—	—
Отсутствует	В	5,7	24,7	95 *—150	—	200—250	300—550	600—700
PbCl ₂ и 2-меркаптобензтиазол	В	6,4	27,1	95 *—200	—	250—300	350—400	450—700

* Без отжига.

Из данных табл. 1 видно, что только в случае образцов А, не подвергнутых отжигу, кроме аморфной фазы, присутствует кристаллический твердый раствор бора в ГЦК β -никеле. Искаженность его решетки, а также совпадение многих отражений от Ni_3B и Ni_2B в отожженных покрытиях затрудняет прецизионное определение периода решетки этого твердого раствора.

Следует отметить, что в образцах, подвергнутых отжигу при 700° , согласно рентгенографическим данным, рекристаллизации обнаруженных фаз не наблюдается.

Сопоставление результатов термографических и рентгенографических

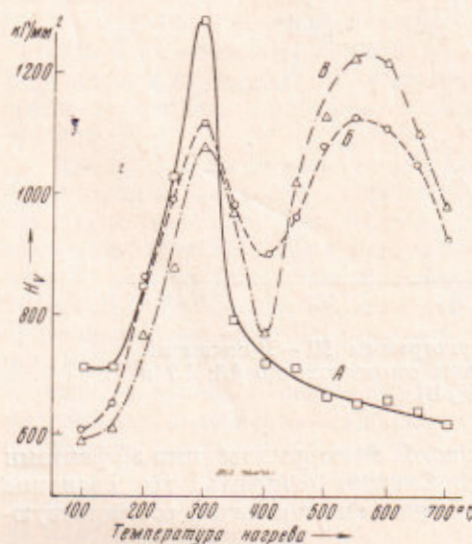


Рис. 2

Рис. 2. Твердость $Ni-B$ -покрытий после термообработки (обозначения те же, что на рис. 1)

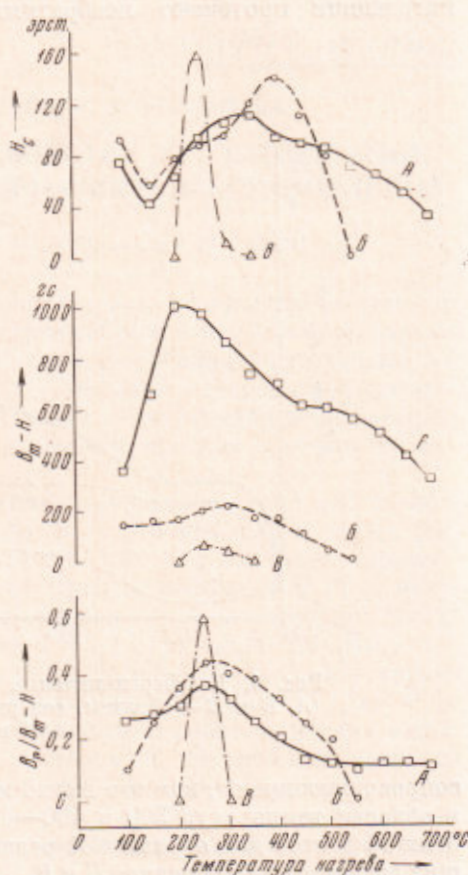


Рис. 3

Рис. 3. Коэрцитивная сила H_c , максимальная индукция $B_m - H$ и величины $B_m - H / B_m$ $Ni-B$ -покрытий после термообработки (обозначения те же, что на рис. 1)

ских исследований приводит к заключению, что экзотермический эффект при 300° (рис. 1) соответствует выделению фазы Ni_3B , имеющей, согласно работе (*), орторомбическую решетку с периодами $a = 4,392 \text{ \AA}$, $b = 5,223 \text{ \AA}$, $c = 6,615 \text{ \AA}$. Скорость выделения и количество этой фазы, как видно из термограмм, находятся в обратной зависимости от содержания бора в покрытии. В согласии с этим находятся и данные табл. 1, указывающие на то, что в покрытиях с более высоким содержанием бора выделение фазы Ni_3B начинается при более высокой температуре.

Различия в интенсивности протекания процесса выделения фазы Ni_3B в покрытиях 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. Знак этих изменений — различный для исходных систем твердого раствора с содержанием бора выше

или ниже, чем в фазе Ni_3B (25 ат. %). В первом случае условия роста зародышей этой фазы менее благоприятны и со временем ухудшаются, тогда как во втором случае — наоборот.

Не исключено, что существенное влияние на течение процесса распада твердого раствора оказывают и различия во вторичной структуре покрытий (слоистость, внутренние напряжения, дисперсность, дефектность решетки и т. д.)⁽¹⁰⁾.

Экзотермический эффект при 400—425° отвечает выделению фазы Ni_2B , которая, согласно данным⁽¹¹⁾, имеет тетрагональную решетку с периодами $a = 4,980 \text{ \AA}$ и $c = 4,236 \text{ \AA}$. Как видно из рис. 1, чем меньше в ходе процесса отжига выделилось фазы Ni_3B , тем больше в конечной системе фазы Ni_2B .

Начало выделения фаз Ni_3B (265 и 150°) и Ni_2B (350 и 300°) по термографическим (отжиг в неизотермическом режиме) и рентгенографическим (отжиг в изотермическом режиме) данным не совпадает; это следует связать с установленным ранее влиянием скорости нагрева на кинетику распада перенасыщенного твердого раствора и выделения соответствующих фаз⁽¹²⁾.

Результаты измерений микротвердости, представленные на рис. 2, согласуются с выводами рентгеноструктурного анализа. Отмечаемое на рисунке увеличение твердости покрытий после отжига в области температур 150—300° и 400—550° обусловлено дисперсионным твердением при выделении соответственно фаз Ni_3B и Ni_2B ; снижение твердости после максимумов является следствием снятия внутренних напряжений и частичной коагуляции выделившихся фаз.

Магнитные характеристики $\text{Ni} - \text{B}$ -покрытий (рис. 3) указывают на то, что включение бора в никель приводит к резкому уменьшению значений максимальной и остаточной индукций. Образцы с 4,3 вес. % бора, независимо от температуры отжига, оставались ферромагнитными, в то время как покрытия с 6,4 вес. % бора оказывались ферромагнитными лишь в результате отжига в температурном интервале от 200 до 300°. Из анализа зависимости магнитных свойств от температуры отжига следует, что фаза Ni_2B неферромагнитна, а фаза Ni_3B характеризуется низкими значениями ферромагнитных характеристик.

Таким образом, проведенное исследование позволило показать, что в процессе отжига покрытий из сплава $\text{Ni} - \text{B}$ возникает не только фаза Ni_3B , установленная в работе⁽⁴⁾, но и фаза Ni_2B . Количество и природа этих фаз, естественно, определяют и свойства подвергнутых отжигу покрытий. Подлежит дальнейшему количественному анализу выявленный в исследовании своеобразный характер зависимости кинетики процесса выделения фаз Ni_3B и Ni_2B от соотношения концентраций компонентов в исходном твердом растворе и этих фазах.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
19 I 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ K. Lang, *Galvanotechnik*, 56, № 6, 347 (1965). ² H. Narcus, *Plating*, 54, № 4, 380 (1967). ³ H. Niederprüm, *Galvanotechnik und Oberflächenschutz*, 8, № 12, 255 (1967). ⁴ Kanbe Tokuzo, *J. Met. Finish. Soc. Japan*, 20, № 6, 279 (1969). ⁵ T. Berzins, U. S. Pat., 3 045 334, 1962; U. S. Pat. 3 338 726, 1967. ⁶ H. Kuri, K. Lang, H.-G. Klein, *Pat. German*, № 1 247 115, 1968. ⁷ М. В. Иванов, А. А. Немодрук, А. А. Никифорова, Каталог депониров. рукописей ВИНТИ, № 1322—70 (1970). ⁸ Ю. М. Полукаров, *Тр. Моск. Инст. цвет. мет. и золота, Физика и физ.-хим. анализ*, в. 1, № 30, 342 (1957). ⁹ R. Fruchart, *Ann. Chim.*, 4, № 11—12, 1247 (1959). ¹⁰ В. П. Моисеев, Г. А. Садаков, К. М. Горбунова, *ЖФХ*, 42, № 11, 2751 (1968). ¹¹ T. Bjurström, *Arkiv Kemi, Mineralogi Geologi*, 11A, 5, 1 (1933). ¹² В. П. Моисеев, Структура и некоторые свойства химически восстановленного никеля, Зап. Уральск. Центр. бюро технич. информации, Хим. пром., № 19, 301 (1966).