

УДК 621.793.3

Академик АН МССР Ю. Н. ПЕТРОВ, В. В. КОВАЛЕВ, М. М. МАРКУС

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ БОР-НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ

В процессе автокаталитического восстановления в боргидридных растворах никелирования получающиеся покрытия (см. (1)) содержат бор. Количество внедряемого в покрытия бора зависит от факторов, определяющих скорость осаждения.

В результате термообработки борникелевые покрытия претерпевают структурно-фазовые превращения и взаимодействуют с кислородом воздуха, от чего в значительной степени меняются их свойства.

Однако особенности этих превращений изучены не полно. Цель настоящей работы заключалась в изучении бор-содержащих никелевых покрытий, полученных в присутствии различных стабилизирующих добавок как в исходном состоянии, так и при различных режимах термообработки (на воздухе и в вакууме).

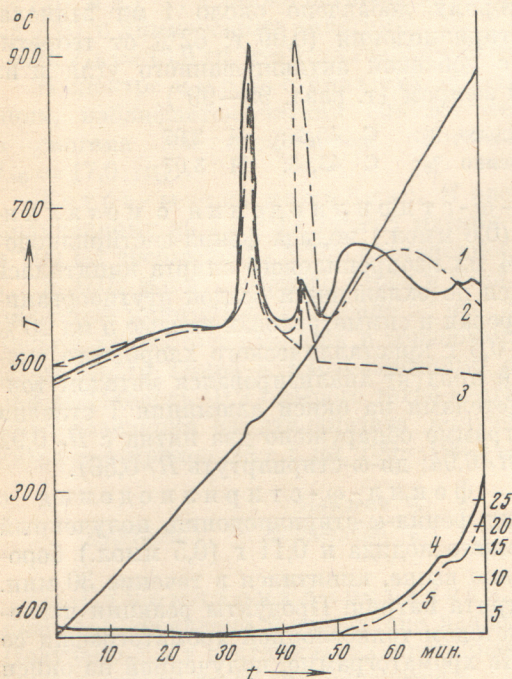


Рис. 1

Рис. 1. Термодериватогаммы покрытий Ni—B: 1, 2, 3 — д.т.а., 4, 5 — т.г.; 1, 4 — 4,3 вес. % B; 2, 5 — 6,2 вес. % B; 3 — 4,3 вес. % B в вакууме

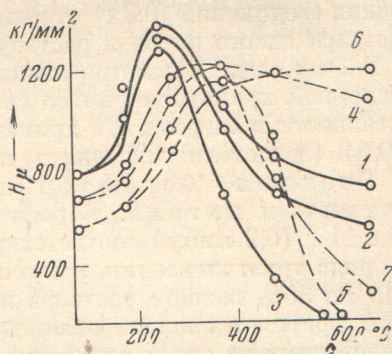


Рис. 2

Рис. 2. Микротвердость покрытий Ni—B, полученных в присутствии различных добавок: 1, 2, 3 —  $\text{TiC}_2\text{H}_3\text{COO}$ ; 4, 5 —  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ; 6, 7 — меркаптофталевая кислота. Режимы термообработки: 1, 4, 6 — 7 час. в вакууме; 2, 5, 7 — 7 час. на воздухе, 3 — 5 мин. на воздухе

На рентгенограммах, полученных с осадков, не подвергшихся термической обработке, обнаруживается размытое «галло», характерное для высокодисперсных кристаллов или аморфных тел. С тонких пленок были сняты электронограммы на прохождении, на которых обнаруживаются 8 уширенных линий кубической модификации никеля, и 2 очень широкие линии, совпадающие по межплоскостным расстояниям с самыми сильными линиями  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  \*. По сравнению ширины первой линии 111 и ближайших линий эталона  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , пренебрегая эффектом внутренних напряжений, мы оценили средний размер кристаллитов; он оказался равным 40 — 60 Å. Линия 200 размыта настолько, что едва заметна; по-видимому, размер кристаллитов в этом направлении не превышает 15—20 Å. Призна-

\* Авторы благодарят И. А. Дьякона за съемки электронограмм.



ков аморфного или кристаллического бора на электронограмме не обнаружено, что объясняется небольшим содержанием и малой (по сравнению с никелем) рассеивающей способностью его атомов.

Термографическим исследованием осадков обнаружено наличие двух быстро протекающих необратимых экзотермических эффектов (рис. 1). Положение острых пиков на обеих термограммах совпадает, но в осадках, полученных в присутствии соли таллия, основная масса вещества участвует в первом превращении, в остальных — во втором. Для выяснения природы этих превращений был произведен 3-минутный отжиг осадков через каждые  $10^\circ$  в интервалах, близких к температурам превращений.

Обнаружено, что до  $310^\circ$  на дебаграммах образцов, полученных в присутствии  $Tl^+$ , наблюдаются слабые диффузные линии кубического никеля на фоне широких полос рентгеноаморфной фазы. При  $310^\circ$  и выше появляются четкие линии кристаллических фаз, которые идентифицированы как принадлежащие  $Ni_3V$  (основная фаза),  $Ni$  и  $Ni_2V$  (<sup>3</sup>). На дебаграммах осадков, полученных в присутствии  $Pb^{2+}$  и серусодержащих соединений, при отжиге до  $400^\circ$  имеются слабые линии фазы  $Ni_3V$  и интенсивный аморфный фон. При более высоких температурах термообработки появляются четкие линии кристаллических фаз, среди которых имеются слабые линии  $Ni_3V$  и  $Ni_2V$ . Линии свободного никеля отсутствуют. Яркие линии другой фазы не удалось идентифицировать с другими соединениями системы  $Ni - V$  ( $Ni_4V_3$  (<sup>4</sup>),  $NiV$  (<sup>2</sup>),  $NiV_2$  (<sup>5</sup>)). Они были проиндицированы как принадлежащие кристаллам гексагональной сингонии с параметрами:  $a = 6,97 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,39 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 0,629$ . Зарегистрированные 30 отражений удовлетворяют только следующему пространственному федоровским группам:  $P6_3/m\bar{3}c$ ,  $P6_3mc$ ,  $P\bar{6}2c$  (<sup>6</sup>).

Среди бинарных соединений есть только 2 группы (<sup>3</sup>), обладающие близкой по размерам гексагональной ячейкой ( $a = 7-8 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,4-5 \text{ \AA}$ ,  $c/a \approx 0,65$ ). В первую входят соединения переходных металлов с элементами II — IV групп периодической таблицы: структурный тип  $Mn_5Si_3$ , федоровская группа симметрии  $P6_3/m\bar{3}c$ . Во вторую группу входят бориды некоторых переходных металлов, структурный тип  $Th_7Fe_3$ , федоровская группа симметрии  $P6_3mc$ . Учитывая, что по погасаниям обнаруженное соединение может принадлежать только ко второму типу, мы

Таблица 1

Размер кристаллитов и содержание фазы свободного никеля при различных режимах термообработки

Размер кристаллитов, $r$ $r_{Ni}/r_{Ni_3V}$ Свободный никель, %	В атмосфере воздуха								В вакууме					
	250°, 7 час.	350°, 5 мин.	350°, 2 час.	350°, 4 час.	500°, 1 мин.	500°, 15 мин.	500°, 4 час.	700°, 1 час.	275°, 7 час.	350°, 200 час.	500°, 7 час.	700°, 1 час.	700°, 6 час.	1000°, 20 час.
	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$	0,2-5	$1,5 \cdot 10^{-2}$	0,2-5	до 80	до 80	$2,2 \cdot 10^{-2}$	0,2-5	0,2-5	0,2-5	5-25	до 180
	0,7 8	0,6 7	1,1 12	2,3 22	0,7 8	3,2 28	5,1 38	19,7 70	0,7 8	0,6 7	2,5 23	1,8 18	— —	— —



предполагаем, что его формула  $Ni_7B_3$ . Эта фаза термически неустойчива и полностью разлагается в течение часа при температуре выше  $400^\circ$ , в связи с чем не может быть получена путем высокотемпературного синтеза.

Итак, первый экзотермический пик на термограммах нужно отнести к образованию фазы  $Ni_3B$ , второй — преимущественно к образованию соединения  $Ni_7B_3$ . Образование фазы  $Ni_2B$ , обнаруживаемой на рентгенограммах в виде слабых линий, также происходит при этой температуре; однако этот термоэффект, по-видимому, перекрывается более сильным

Таблица 2  
Сравнительная интенсивность линий фаз в зависимости от режимов термообработки

Т-ра, °С (мин.)	Ni (200)	$Ni_3B$ (211)	$Ni_7B_3$ (102)	$Ni_2B$ (211)	$NiO$ (200)
450 (3)	Нет	1,8	5,8	2,4	Нет
500 (30)	»	2,0	1,9	6,1	»
500 (60)	»	5,3	Нет	4,7	»
500 (420 вак.)	»	5	»	5	»
700 (10)	»	1,3	6,0	2,7	»
700 (30)	4,1	2,9	Нет	3	»
700 (120)	3,4	1,2	»	0,8	4,6
700 (240)	5,6	1,1	»	0,2	3,1
700 (420)	8,6	1,4	»	Нет	Нет
700 (420 вак.)	Нет	4	»	6	»

эффектом образования фазы  $Ni_7B_3$ . Обнаружено, что образование фазы  $Ni_7B_3$  может происходить и при более низких температурах, но при длительной выдержке. Следует отметить небольшое изменение параметров решетки  $Ni_3B$  в зависимости от температуры отжига. Уточнение параметров производилось по рентгенограммам, снятым в камере РКУ-114 с использованием меди как эталона. При термообработке в течение часа при  $350^\circ$  параметры  $Ni_3B$  составили (в Å):  $a = 4,389$ ,  $b = 5,118$ ,  $c = 6,628$ ; при  $700^\circ$  —  $a = 4,394$ ,  $b = 5,227$ ,  $c = 6,616$ . Это изменение хорошо заметно по линиям 122 и 113, которые соприкасаются на дебаеграммах образцов, термообработанных при  $350^\circ$ , и расходятся при  $700^\circ$ . По-видимому, это объясняется небольшим изменением состава фазы  $Ni_3B$ .

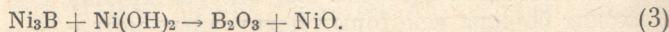
Длительная термообработка покрытий, полученных в присутствии  $TL^+$ , приводит к увеличению содержания свободного никеля и росту его зерна (табл. 1). Относительное количество фаз  $Ni_3B$  и  $Ni$  рассчитывалось по отношению интенсивностей линий 200 и 212  $Ni_3B$  с учетом структурного фактора и кратности отражений (7).

В осадках с повышенным содержанием бора процессы более сложны. Образование фазы  $Ni_7B_3$  также может происходить при более низкой температуре, но при более продолжительном времени термообработки. При  $500^\circ$  и выше как на воздухе, так и в вакууме интенсивность линий  $Ni_7B_3$  резко снижается и одновременно возрастает интенсивность линий  $Ni_3B$  и особенно  $Ni_2B$ . Можно предположить реакцию:



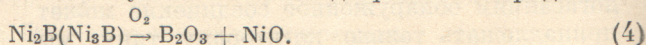
При дальнейшей термообработке на воздухе интенсивность линий  $Ni_2B$  уменьшается быстрее, чем  $Ni_3B$ ; появляются линии фазы свободного никеля (табл. 2). В вакууме выделения свободного никеля не происходит.

Обнаруженные фазовые превращения дают основание предположить, что присутствие небольшого количества гидроокиси никеля, которая включается в покрытие при осаждении в присутствии ацетата галлия, приводит к следующим взаимодействиям даже при термообработке в вакууме:



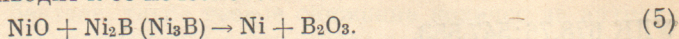
$B_2O_3$  обнаружен при отжиге в вакууме в возгоне на стенках ампулы.

На воздухе преимущественному окислению подвергаются бориды:

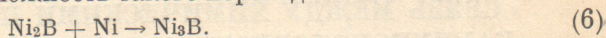




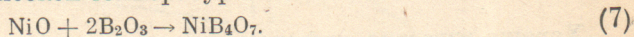
Окись никеля существует, по-видимому, как промежуточное соединение, так как при большинстве режимов термообработки она вообще не обнаруживается, а там, где она образуется в заметном количестве (табл. 2), дальнейший отжиг приводит к ее исчезновению:



Тот факт, что интенсивность линий фазы  $\text{Ni}_2\text{B}$  уменьшается быстрее, чем  $\text{Ni}_3\text{B}$ , можно отнести к ее более высокой окислительной способности. Однако авторы (8) отмечают возможность такого перехода:



Согласно данным (9), борный ангидрид может взаимодействовать с окислами соответствующих металлов с образованием боратов. В связи с этим конечными продуктами окисления могут быть стеклообразные бораты преимущественно пироборной кислоты, как наиболее устойчивой из всех борных кислот при высокой температуре.



Образование этого соединения косвенно подтверждается значительным увеличением веса осадка, регистрируемое на дериватографических кривых (рис. 1, 3); окись никеля рентгенографически не обнаружена, а борный ангидрид при этих температурах летуч.

Термообработка покрытий приводит к значительному изменению их микротвердости (рис. 2). Максимум твердости при термообработке бор-никелевых покрытий, полученных в присутствии ацетата галлия (кривые 1, 2, 3), объясняется дисперсионным твердением и образованием соединения  $\text{Ni}_3\text{B}$ . Уменьшение твердости при более высоких температурах термообработки связано с уменьшением содержания фазы  $\text{Ni}_3\text{B}$ , ростом общей массы и величины зерен свободного никеля. В вакууме в этом процессе участвует, по-видимому, гидроокись никеля, а на воздухе процесс ускоряется кислородом. В вакууме окислительно-восстановительные процессы лимитируются количеством  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  в осадках, на воздухе — они ничем не ограничены.

Достижение максимальной твердости покрытий, получаемых из растворов со стабилизирующими добавками ацетата свинца и серосодержащих веществ (кривые 4, 5), объясняется распадом пересыщенного твердого раствора и частичным образованием фазы  $\text{Ni}_3\text{B}$ . Сохранение этого значения твердости при температуре от 320 до 450° объясняется образованием новой фазы  $\text{Ni}_7\text{B}_3$ . Более длительный нагрев (до 1—2 час.) приводит к ее разложению на фазы  $\text{Ni}_2\text{B}$  и  $\text{Ni}_3\text{B}$ , при этом значение микротвердости не претерпевает заметных изменений.

Снижение микротвердости при термообработке на воздухе связано с интенсивно протекающими окислительно-восстановительными процессами, которые приводят к восстановлению свободного никеля и росту его зерна. В вакууме этот процесс не идет и даже длительная термообработка при 700° не изменяет ни фазового состава покрытий, ни величины их микротвердости.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность К. М. Горбуновой и В. П. Моисееву за обсуждение результатов.

Институт прикладной физики  
Академии наук МССР  
Кишинев

Поступило  
4 XII 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> K. Lang, *Galvanotechnik*, 56, 347 (1965). <sup>2</sup> К. И. Блок, М. П. Козлов и др., *ДАН*, 113, № 4, 811 (1957). <sup>3</sup> Н. Н. Матюшенко, Кристаллические структуры двойных соединений, М., 1969. <sup>4</sup> S. Rundqvist, *Acta chem. scand.*, 12, 658 (1958). <sup>5</sup> К. И. Портной, В. М. Чубаров и др., *ДАН*, 169, № 5, 1104 (1966). <sup>6</sup> *International Tables for X-ray Crystallogr.*, 1, 1952. <sup>7</sup> Л. М. Ковба, В. К. Трунов, Рентгенофазовый анализ, М., 1969. <sup>8</sup> L. Andersson, R. Kiessling, *Acta chem. scand.*, 4, 460 (1950). <sup>9</sup> Г. В. Самсонов, К. И. Портной, Сплавы на основе тугоплавких соединений, 1961.