

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ Co, C₆₀, B, УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЕ АЛМАЗЫ (УДА)

Кудин В.Г., Макара В.А., Судавацова В.С.

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
ул. Владимирская 60, Киев, 01033 Украина

E-mail: vsudavtsova@univ.kiev.ua

Введение

В настоящее время особый интерес представляют покрытия, содержащие частицы-кластеры, размеры которых составляют лишь несколько единиц или сотен нанометров. Введение кластеров, размеры которых соизмеримы с величиной зародышей металла, оказывают влияние на процесс формирования и роста кристаллитов, текстуру осадков. Известно, что количество включенных субмикронных частиц УДА в металлическую матрицу очень мало (≤ 1 масс. %). Но даже эти незначительные добавки приводят к улучшению физико-механических свойств покрытий. В связи с этим цель данной работы – изучить влияние C₆₀ и УДА на процесс гальванического осаждения кобальта и сплавов кобальт-бор; свойства полученных покрытий; выяснение влияния термообработки на функциональные характеристики композиционных гальванических покрытий (КГП).

Результаты и обсуждение

КГП осаждали на стальные образцы из раствора, содержащего (моль/л): сульфат кобальта – 0,7; хлорид кобальта – 0,1; борная кислота – 0,6; сульфат натрия – 0,2; тетрагидроборат натрия – 0,005-0,01. NaBH₄ растворяли в 5 мл 1н гидроксида натрия (для предотвращения гидролиза). Электролиз раствора проводили при pH $\approx$ 3-5 и 290-292 К. pH электролита регулировали введением серной кислоты или гидроксида натрия. Мелкодисперсные частицы C₆₀ растворяли в толуоле и доливали в электролит. Частицы УДА вводили в электролит в количестве 0-10 г/л. Их размеры 3-6 нм, а удельная поверхность 200-350 м²/г. Количество бора в покрытии определяли потенциометрическим титрованием, а УДА – сжиганием КГП в токе кислорода с последующим кулонометрическим титрованием CO₂. Фазовый состав и концентрацию C₆₀ определяли дифракционным методом на ДРОН-3 с Fe-K α -излучением. Расчет параметров кристаллической решетки, размеров области когерентного рассеяния (ОКР) выполняли для кристаллографического направления Co (111) с использованием

аппроксимирующей функции Коше. Распределение элементов по глубине КГП проводили с помощью Оже-спектрометра Rabin при заданной скорости ионного травления, определенной по эталонным образцам.

Установлено, что введение C₆₀ и УДА практически не оказывает влияния на скорость осаждения кобальта (20 мкм/ч), однако позволяет увеличить предельную плотность тока от 2 А/дм² (при отсутствии дисперсной фазы) до 4 А/дм² (в ее присутствии). Это можно объяснить высокой степенью дисперсности C₆₀ и УДА, а также их строением. Известно, что частицы УДА отрицательно заряжены, а ζ -потенциал водной суспензии УДА равен -5 мВ. Это обусловлено тем, что поверхность частиц наноалмаза содержит кислород-содержащие функциональные группы, способные взаимодействовать с выделяющимся на катоде водородом. Из-за малого размера частиц C₆₀ и УДА, соизмеримого с толщиной двойного электрического слоя, они способны попадать в зону его влияния и перемешивать электролит в прикатодном слое, тем самым препятствуя увеличению pH электролита. Поэтому десорбция водорода на катоде увеличивается, а на освободившейся активированной поверхности разряжаются ионы кобальта (II). Этим можно объяснить уменьшение степени наводораживания изученных КГП и снижением уровня внутренних напряжений в них.

Методом рентгенофазового анализа установили, что частицы УДА, включенные в кобальтовое покрытие, представляют собой кристаллический алмаз с небольшими примесями углерода. Причем, увеличение содержанием УДА в электролите до 5 г/л приводит к прямо пропорциональному увеличению его количества в покрытии. Дальнейшее увеличение концентрации УДА (до 10 г/л) обуславливает уменьшение скорости их включения. При содержании 20 г/л достигается его максимальное значение 1масс. %.

Наибольшее влияние на содержание УДА и C₆₀ в кобальтовом покрытии оказывает увеличение плотности катодного тока $i_{\text{кат}}$. Так, увеличение $i_{\text{кат}}$ с 0,5 до 3 А/дм² обуславливает

увеличение концентрации УДА и C_{60} до 1 и 0,5 масс. %. Введение же $NaBH_4$ в водную суспензию, а также увеличение его концентрации с 0,1 до 2 г/л приводит к возрастанию содержания УДА и C_{60} до 0,4 и 0,3 масс. %, соответственно. Концентрация бора также возрастает до 4 масс. %. При введении $NaBH_4$ в водную суспензию изменяется ζ -потенциал частиц УДА (от -5 до -10 мВ) и C_{60} (от -8 до -20 мВ). Это, вероятнее всего, обусловлено взаимодействием между частицами и BH_4^- , что влияет на процесс формирования КГП.

Подтверждением этого есть то, что любое перемешивание суспензии приводит к ухудшению качества покрытий. Показано, что качественные покрытия получаются при легком периодическом взмучивании электролита-суспензии. Это обусловлено тем, что очень мелкие частицы остаются в объеме, а крупные агломераты – на дне.

Из данных рентгеновского анализа показано, что при включении наноалмаза или C_{60} в малых концентрациях (до 0,3 %) параметр кристаллической решетки не изменяется (табл.). При дальнейшем увеличении содержания частиц в КГП параметр решетки незначительно возрастает. По-видимому, включение наиболее активных частиц наноалмаза или C_{60} происходит на поверхности растущих кристаллов Со на межзеренных границах. Наоборот, при внедрении бора в покрытие до 2,8 % уменьшается параметр кристаллической решетки и размер зерен. Эти покрытия представляют собой твердый раствор бора в кобальте с достаточно сформированной кристаллической структурой, о чем свидетельствуют острые дифракционные пики, соответствующие плоскостям отражения Со (111), (200), (220), (311). Осадки с концентрацией бора более 2,8 % - рентгеноаморфны. Самый интенсивный рефлекс Со(111) исчезает и появляется широкое гало в области углов 2θ , равных $45-60^\circ$. Вероятнее всего, включение бора происходит при адсорбции $NaBH_4$ с его последующим распадом до элементарного бора. Внедрение частиц УДА до 0,5 % в покрытие Со-В приводит к уменьшению размера зерна до 7 нм и параметра кристаллической решетки до $a=3,5069$ Å. Это может быть обусловлено взаимодействием между бором и УДА, внедренным в решетку Со. При концентрации УДА 0,5 % и бора более 3,5 % КГП получают рентгеноаморфными.

Таблица. Фазовый состав, периоды решетки и размеры зерен

УДА, масс. %	Конц. бора, масс. %	Фазовый состав	ОКР, нм	a, Å
0	0	крист. Со	24	3,5122
0,3-0,8	0	крист. Со	24	3,5122
1,0	0	крист. Со	29	3,5122
0	1,5	Твердый р-р В в Со	17	3,5105
0	2,9	рентгено-аморфный	10	3,5101
0,4	0,7	Твердый р-р В в Со	18	3,5080
0,5	2,3	Твердый р-р В в Со	7,2	3,5010
0,6	3,2	рентгено-аморфный	-	-

Измерения микротвердости H_{10} покрытия показали, что увеличение содержания наноалмаза приводит к ее возрастанию. Микротвердость КГП кобальт-алмаз на 35 % превышает микротвердость кобальтовых покрытий. Дальнейшее увеличение микротвердости с введением ультрадисперсных частиц бора, возможно, связано с внедрением твердых частиц в матрицу кобальта, а также с ее дисперсионным твердением, которое наблюдается в присутствии субмикронных частиц, препятствующих рекристаллизации и образованию грубых зерен. Согласно рентгенофазовому анализу, его атомы внедряются в решетку кобальта и уменьшают его зерно. Микротвердость Со-УДА-покрытий на 30 % превышает таковую для кобальтовых. Этот эффект связан с внедрением твердых наночастиц в Со-матрицу и ее дисперсионным затвердеванием. Для покрытий с бором H_{10} возрастает в 2-3 раза по сравнению с кобальтовыми. Согласно РФА, внедрение атомов бора в решетку Со приводит к уменьшению зерна. Внедрение C_{60} в Со-покрытие практически не влияет на его H_{10} , но существенно увеличивает их коррозионную стойкость к растворам 20 % гидроксида натрия и серной кислоты.

Мы также проводили термообработку изученных покрытий при 350°C в течение 1-2 часов в атмосфере аргона или в вакууме. Микротвердость таких покрытий возрастает на 20 %, что обусловлено распадом твердого раствора кобальта с образованием Co_3B и упорядочением строения этих покрытий.

Выводы

Определены оптимальные условия получения КГП на основе Со. Установлено, что микротвердость изученных покрытий возрастает в ряду: Со- C_{60} →Со-УДА→Со-В→Со-В-УДА.