

На представленных графиках (см. рисунок 2) наибольшие продольные перемещения труб обоих ярусов относительно платформы одинаковы, различие наблюдается лишь в остаточных перемещениях, что вполне согласуется с результатами натурных испытаний.

Сравнительный анализ полученных результатов позволяет сделать заключение, что при повторных соударениях вагонов будет наблюдаться увеличение остаточных перемещений труб в случае малого сопротивления на блоке натяжного устройства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Технические условия погрузки и крепления грузов. М.: Транспорт 1990. — 408 с.
2. Соколов М.М., Хусидов В.Д., Минкин Ю.Г. Динамическая нагруженность вагона. М.: Транспорт 1981. — 207 с.
3. Вершинский С.В., Данилов В.Н., Челноков И.И. Динамика вагонов. М.: Транспорт 1978. — 352 с.

УДК 621.357.7

Т.В. Гаевская, Л.С. Цыбульская

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ И МИКРОСТРУКТУРА АМОРФНЫХ СПЛАВОВ КОБАЛЬТ-БОР

*НИИ физико-химических проблем Белгосуниверситета
Минск, Беларусь*

Интерес к аморфным сплавам металлов подгруппы железа с неметаллами значительно возрос в последнее время в связи с возможностью формирования на их основе нанокристаллических структур, высокотвердых коррозионно-стойких материалов и катализаторов [1]. В основном для их получения используют высокотемпературные методы, такие как закалка расплава [2], вакуумное осаждение [3], компактирование [4], термическое борирование поверхности. Известно, что аморфные сплавы на основе металлов подгруппы железа [5, 6] могут быть получены методами низкотемпературного химического и электрохимического осаждения из водных растворов.

В данной работе рассмотрены особенности электроосаждения сплавов кобальт-бор, выявления факторов, определяющих содержание бора, исследования их фазового состава и структуры в зависимости от содержания неметаллического компонента и условий термообработки.

Бор является известным элементом аморфизатором, поскольку он эффективно измельчает структуру основного металла и довольно легко включается в его кристаллическую решетку. Такое влияние бора на структуру осаждаемых сплавов, в част-

ности сплавов на основе металлов подгруппы железа, объясняется высокой адсорбционной способностью бора к этим металлам, большой разницей в размерах атомов осаждаемых элементов ($r_B = 0,088$ нм, $r_{Ni} = 0,1246$ нм, $r_{Co} = 0,125$ нм, $r_{Fe} = 0,126$ нм) и невозможностью выделения самостоятельной фазы неметалла на катоде / 6 /. Наиболее изучены системы Fe-B [7] и Ni-B [8], в которых образуются типичные аморфные металлические сплавы металл-неметалл. О системе Co-B информации значительно меньше и в основном она касается исследований структуры сплавов, полученных высокотемпературными методами, в жидком и аморфном состояниях.

Экспериментальная часть

Используемый в работе раствор представлял собой стандартный хлоридный электролит кобальтирования (рН 6,3), содержащий помимо соли металла, аммоний хлористый для повышения буферной ёмкости раствора и его электропроводности, и уротропин — в качестве блескообразующей добавки [9]. Электрохимическое осаждение кобальт-бор проводили из хлоридного электролита, содержащего стабильное в водных растворах производное гидрида бора — декагидридоклозодекаборат натрия $Na_2B_{10}H_{10}$ (ДГКДБ), который ранее уже использовался нами в электролитах никелирования [8]. Было установлено [8], что из растворов электрохимического осаждения никеля в присутствии $Na_2B_{10}H_{10}$ никель соосаждается с бором — продуктом каталитического разложения появляющихся во время реакции промежуточных нестойких гидридных соединений бора, что позволяет получать покрытия никель-бор, содержащие до 30 ат. % неметалла. Следует отметить, что введение $Na_2B_{10}H_{10}$ в растворы электрохимического осаждения железа независимо от состава электролита и условий проведения электролиза не приводит к соосаждению бора с железом. Покрытия железо-бор формируются только из растворов с восстановителем борогидридом натрия [7]. Количество бора в сплаве определяли алкалиметрическим титрованием в присутствии маннита с использованием иономера И-130.2М. Ошибка определения бора в образце составляла $\pm 2\%$. Фазовый состав и структуру покрытий изучали рентгенодифракционным методом. Съёмку рентгенограмм полученных сплавов проводили на дифрактометре ДРОН-3 на $CoK\alpha$ -излучении ($\lambda = 0,1789$ нм) при скорости записи 1 град/мин в интервале углов $2\theta = 20$ –115 град. Прогрев проводили на воздухе при температуре 500–900°C в течение 1 часа.

Проведенное исследование показало, что скорость электрохимического осаждения и выход по току практически не зависят от температуры, концентрации $Na_2B_{10}H_{10}$ в растворе и составляют при $i_k = 2$ А/дм² 18–20 мкм/ч и 75% соответственно, однако существенно зависят от катодной плотности тока. Увеличение плотности тока от 1 до 5 А/дм² приводит к линейному увеличению скорости осаждения покрытий от 9 до 48 мкм/ч, выход по току при этом снижается от 75 до 71%. Снижение выхода по току с увеличением катодной плотности тока обусловлено протеканием наряду с процессом электровосстановления Со(II) побочной реакции выделения водорода.

Химический анализ полученных образцов показал, что при введении в хлоридный электролит декагидридокобальтата натрия бор соосаждается с кобальтом в значительных количествах, причем с увеличением концентрации $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ в электролите от $1,57 \cdot 10^{-5}$ до $1,27 \cdot 10^{-2}$ моль/л содержание бора возрастает от 2 до 16 ат. % (рис. 1). Увеличение температуры осаждения от 20 до 50°C приводит к незначительному уменьшению содержания бора в покрытии от 10 до 8 ат.%. С ростом плотности тока от 1 до 5 A/дм^2 содержание бора в покрытиях одинаковой толщины (10 мкм) уменьшается от 13 до 8 ат.%. По-видимому, в этом случае причиной уменьшения содержания бора в катодном осадке является увеличение соотношения скоростей реакций катодного восстановления Co(II) и каталитического разложения $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ при росте плотности тока электроосаждения. Полученные данные по химическому составу электрохимически осажденных в присутствии $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ сплавов Co-B в совокупности с результатами проведенных нами ранее исследований [7,8] позволяют сделать вывод о том, что в ряду Ni-Co-Fe ослабевает каталитическая активность металла в реакции разложения $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ на поверхности осаждаемого металла и соответственно уменьшается количество соосаждаемого бора.

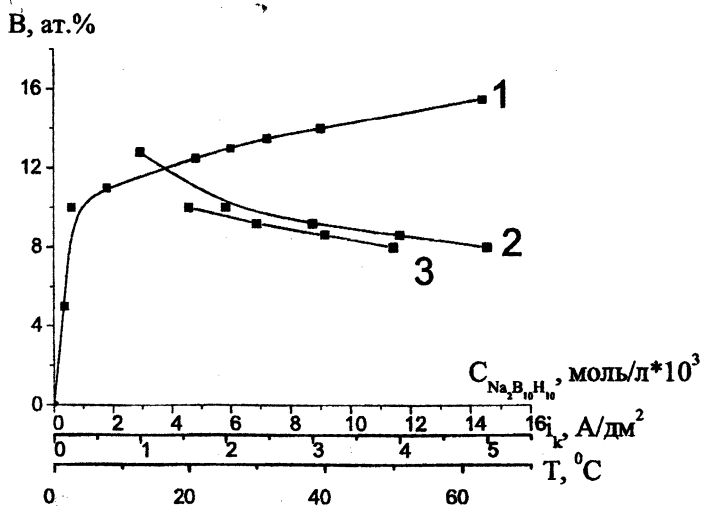


Рис. 1. Зависимость содержания бора в покрытии кобальт-бор от концентрации $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ (1) ($T=20^\circ\text{C}$, $\text{pH } 6,3$, $i_k=2 \text{ A/дм}^2$), плотности тока (2) ($C_{\text{дкдс}}=0,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $T=20^\circ\text{C}$, $\text{pH } 6,3$), температуры (3) ($\text{pH } 6,3$, $i_k=2 \text{ A/дм}^2$, $C_{\text{дкдс}}=0,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

Таким образом, можно в достаточно широком диапазоне регулировать содержание бора в сплаве кобальт-бор путем изменения концентрации $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ в электролите

те (от нескольких до 16 ат. %) и в гораздо меньшем (от 8 до 10-12 ат.%) — изменении условий электроосаждения — катодной плотности тока и температуры.

Результаты рентгенографического исследования показали, что при плотности катодного тока 2 A/дм^2 и температуре 20°C из хлоридного электролита кобальтирования в отсутствие $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ осаждаются покрытия с гетерогенной структурой из α - и β -фазы кобальта. На дифрактограмме фиксируются рефлексы ГПУ-Со (100) при $2q=48,9^\circ$, (002) при $2q=52,1^\circ$ и (101) при $2q=55,3^\circ$ и ГЦК-Со(111) при $2q=51,5^\circ$, (200) при $60,58$ и (220) при $91,18^\circ$. Возможность получения на катоде при электрохимическом осаждении металлов и сплавов метастабильных фаз, представляющих собой высокотемпературные модификации металлов, подтверждается многочисленными исследованиями [6, 10, 11]. Высокотемпературная β -модификация кобальта обычно образуется в покрытиях, электроосаждение которых сопровождается интенсивным выделением водорода и включением в осадок неметаллических частиц. Соосаждение бора с кобальтом приводит к измельчению зерна осаждающегося металла по сравнению с гетерогенными покрытиями чистого кобальта, осажденными в аналогичных условиях. Полуширина линий, принадлежащих этой фазе, для образцов с содержанием бора 2 и 5 ат. % бора составляет $\sim 2^\circ$ (в шкале $2q$), что соответствует нанокристаллической структуре. Размер зерна таких пленок, определенный по уширению дифракционных линий, составляет 30–40 нм. Однако рассчитанные по дифрактограммам размеры зерна являются оценочными, поскольку в увеличение полуширины линий вносят вклад как малые размеры зерен и дефекты их структуры, так и химическая неоднородность кристаллов. При более высоком содержании бора в покрытии (от 10 ат. % и более) дисперсность осадка существенно возрастает, неравномерность распределения бора и обусловленные им искажения решетки усиливаются, появляются нарушения дальнего порядка. Указанные факторы приводят к образованию осадка с аморфной структурой, о чем свидетельствует характерный вид рентгенограмм: на дифрактограммах аморфных Со-В пленок имеется только первая дифракционная линия типа «гало», которая соответствует отражениям (002) α -Со и (111) β -Со.

Прогрев на воздухе при температуре 500–700 $^\circ\text{C}$ поликристаллических сплавов Со-В с содержанием бора 2–5 ат. % приводит лишь к перераспределению дифракционных отражений α - и β -Со. При 900 $^\circ\text{C}$ происходит полное окисление кобальта с образованием двух оксидных фаз СоО и Со₃О₄. В аморфных сплавах кобальта с содержанием бора более 10 ат. % прогрев при 500–700 $^\circ\text{C}$ приводит к появлению только одной высокотемпературной модификации β -Со и фазы бориды кобальта Со₃В. В отличие от поликристаллических сплавов, полного окисления аморфных сплавов при температуре прогрева 900 $^\circ\text{C}$ не наблюдается. На рентгенограмме фиксируются рефлексы (111) β -Со и (200) β -Со. Появляется новая фаза Со₃В₂О₆ и следы оксидов кобальта. Борсодержащие покрытия на основе сплавов кобальт-бор после прогрева при температуре 800–900 $^\circ\text{C}$ покрываются с поверхности стеклообразной пленкой бората кобальта, которая, по-ви-

димому, защищает кобальт от термоокисления при высоких температурах прогрева. Борсодержащие покрытия на основе сплавов кобальт-бор, кобальт-никель-бор были испытаны в качестве жаропрочных покрытий при изготовлении холодильных устройств, используемых для получения стеклонитей на Полоцком «ПО Стекловолокно». Установлено, что холодильные устройства с такого рода покрытием выдерживают высокие температуры нагрева до 900 °С в течение года, в то время как ранее используемые на предприятии холодильники выходят из строя через 1–1,5 месяцев.

Выводы

1. Установлена возможность электрохимического осаждения поликристаллических и аморфных покрытий кобальт-бор, содержащих до 16 ат. % бора, из хлоридного электролита кобальтирования в присутствии декагидридоглозодокабората натрия.

2. Показано, что химический состав сплава зависит от концентрации вводимого в электролит $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$, температуры осаждения и величины плотности тока. В ряду металлов подгруппы железа кобальт занимает промежуточное положение по активности в реакции каталитического разложения $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ и по количеству соосаждающегося с ним бора.

3. Соосаждение бора с кобальтом существенно повышает дисперсность осадков и приводит к формированию пленок с нанокристаллической и аморфной структурой. Присутствие бора замедляет процесс окисления кобальта при высоких температурах нагрева (900 °С), что позволяет использовать борсодержащие покрытия в холодильных устройствах при получении стеклонитей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Quintana P., Amono E. // J. Appl. Phys. — 1994. — Vol. 75. — P. 6940–6943.
2. Физико-химия аморфных (стеклообразных) металлических материалов. — М.: Наука, 1987. — 205 с.
3. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные материалы. — М.: Металлургия, 1987. — 538 с.
4. Дураченко А.М., Скворцова И.Б., Щербаков А.И. // Защита металлов. — 1998. — Т. 34. — № 4. — С. 371–375.
5. Химическое осаждение металлов из водных растворов. // Под ред. В.В. Свиридова. — Мн.: Изд-во «Университетское» 1987. — 207 с.
6. Поветкин В.В., Ковенский И.М., Устиновщиков Ю.И. Структура и свойства электролитических сплавов. — М.: Наука. 1992. — 225 с.
7. Гаевская Т.В., Бабицкая Л.С. Машиностроение: Сб. научных Трудов. Вып. 18. Под ред. И.П. Филонова. — Мн.: УП «Технопринт», 2002. — 768 с.
8. Gaevskaya T.V., Novotortseva I.G., Tsybulskaya L.S. // Metal Finishing. — 1996. — V. 94. — № 6. — P. 100–103.
9. Грихилес С.Я., Тихонов. К.И. Электролитические и химические покрытия. Теория и практика. — Л.: Химия, 1990. — 288 с.
10. Тоцицкий Т.А., Болтушкин А.В., Шадров В.Г. // Электрохимия. — 1995. — Т. 31. — № 2. — С. 197.
11. Касютич, О.И. Федосюк В.М., Тоцицкий Т.А. // Поверхность. — 2000. — № 3. — С. 34–37.