

pressing technique under 1-1.5 GPa pressure with the use of diamonds APK-4 2000/1600 and a nickel-chromium diboride binder with a hardness of 30 HRC.

Key words: *diamond, high pressure, diamond tools, hot pressing.*

Литература

1. Tonshoff H. K., Asche J. Wear of metal-bond diamond tools in the machining of stone. // *Industr. diamond rev.* – 1997. – N 1. – P. 7–13.
2. Reed J. R. Applying metal bond diamond blades – art or science? // *Industr. diamond rev.* – 1973. – N 8. – P. 291–296.
3. Бугаков В. И. Разработка процессов и технологии получения высокоэффективного алмазного инструмента методом спекания при высоких давлениях с применением новых алмазных материалов и порошковых композиций: Дисс... д-ра техн. наук. М., 2005. – С. 323.
4. Разработка припоя для пайки алмазосодержащего слоя к стальному корпусу при изготовлении алмазного породоразрушающего инструмента/ В. И. Бугаков, А. В. Елютин, А. И. Лаптев и др. // *Материаловедение.* – 2003. – № 3. – С. 48–52.
5. Новый тип связок на основе никеля, легированного диборидами титана и хрома, для алмазного камнеразрушающего инструмента / В. И. Бугаков, А. В. Елютин, К. М. Караваев и др. // *Изв. ВУЗов. Цветная металлургия.* – 1998. № 5. – С.61–68.

Поступила 20.06.11

УДК.541.12.012.5

Н. А. Щур, Е. А. Пашенко, д-р техн. наук

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ, ОСАЖДАЕМЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ НЕСТАЦИОНАРНЫХ РЕЖИМОВ ЭЛЕКТРОЛИЗА

С помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) исследованы никелевые покрытия, образованные в условиях нестационарного электролиза из электролита типа Уоттса во внешнем магнитном поле и при отсутствии его влияния. Установлено, что размер зерен и ориентация кристаллов в никелевых осадках, полученных в магнитном поле, зависели от комбинации токовых параметров полупериодов асимметричного тока.

Ключевые слова: *магнитное поле, асимметричный ток.*

Эксплуатационные характеристики алмазно-абразивного инструмента на гальванической никелевой связке во многом определяются макро- и микроструктурой, прочностью, твердостью электролитического никелевого осадка, способностью удерживать частицы алмаза до максимально возможного использования их полезных режущих свойств. Применение нестационарного электролиза позволяет существенно расширить диапазон технологических факторов, дополнительно влияющих на условия электрокристаллизации металлов из растворов их солей, обеспечивает возможность нанесения покрытий с необходимым улучшенным комплексом заданных ценных свойств [1]. Известно, что электроосаждение на асимметричном синусоидальном токе частотой 50 Гц способствует получению гальванических осадков никеля, характеризующихся меньшей пористостью и внутренними напряжениями по сравнению с осадками, формируемыми на постоянном токе, отличается простотой и незначительными энергетическими затратами [2]. В то же время исследователи отмечают перспективность использования периодических и реверсивных токов с частотой, приближенной к промышленной [3]. Значительный интерес представляет изучение воздействия внешних магнитных полей на морфологию, структуру, физико-механические свойства гальванических и алмазно-гальванических покрытий.

Цель настоящей работы – исследовать влияние внешнего магнитного поля с регулируемым направлением и продолжительностью воздействия относительно поверхности кристаллизации на структуру никеля, осаждаемого электрохимическим способом на реверсном токе.

Методика эксперимента

Нанесение гальванических никелевых покрытий осуществляли на асимметричном синусоидальном токе частотой 50 Гц из сернокислого электролита типа Уоттса. Состав электролита следующий, г/л: NiSO₄ – 300; NiCl₂ – 30; H₃BO₃ – 30; ПАВ. Электролиз проводили с наложением и без наложения внешнего магнитного поля с регулируемым направлением и продолжительностью воздействия на поверхность осаждения. Температура раствора – 18–20 °С; pH = 4,2–4,7. Перемешивание электролита исключили. В качестве катода использовали металлические образцы в виде таблеток (Ст 45) высотой $h = 3$ мм с предварительно отшлифованной и отполированной до зеркального блеска поверхностью. Рабочий электрод размещали относительно анода горизонтально. Анодом служил никель марки НА, в чехле из специальной ткани.

Электроформирование проводили на специальной установке, разработанной в ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины. Установка предусматривала схему, которая обеспечивала преобразование переменного промышленного синусоидального тока в асимметричный той же частоты; возможность установки и контроля средних токовых значений в катодный (I_0^-) и анодный (I_0^+) полупериоды синусоиды, реле регулирования продолжительности воздействия магнитного поля на поверхность рабочего электрода. Магнитное поле генерировали с помощью пар электромагнитов, размещенных параллельно поверхности образца, где непосредственно наращивали электролитический никель. Упрощенной системой параметров для количественной оценки процессов осаждения покрытий в условиях нестационарного электролиза служили коэффициент асимметрии β , который контролировали по показателям миллиамперметров, фиксирующих среднюю силу тока в каждый из полупериодов синусоиды и средняя сила асимметричного тока на выходе I_0 , которую измеряли миллиамперметром магнитоэлектрической системы. Согласно [4] формулы взаимосвязи указанных величин имеют вид

$$\beta = \frac{I_0^-}{I_0^+}; \quad \beta = \frac{I_0}{I_0^+} + 1;$$
$$I_0^+ = \frac{I_0}{\beta - 1}; \quad I_0^- = \frac{\beta I_0}{\beta - 1}.$$

Используя вышеприведенные выражения и формулу для определения плотности тока $i = I/S$, где I – сила тока, А; S – площадь поверхности нанесения, дм², рассчитали средние плотности асимметричного тока каждого из полупериодов:

$$i_{a_{cp.}} = \frac{i_{cp.}}{\beta - 1}; \quad i_{k_{cp.}} = \frac{\beta i_{cp.}}{\beta - 1},$$

где $i_{cp.}$ – средняя плотность асимметричного тока, $i_{k_{cp.}}$, $i_{a_{cp.}}$ – средние плотности асимметричного катодного и анодного тока.

Серию экспериментов по электроосаждению никелевых покрытий проводили на следующих режимах: $i_{cp.} = 1,2\text{--}5,5$ А/дм², $i_{a_{cp.}} = 0,4; 0,8; 1,2$ А/дм². Диапазон коэффициентов асимметрии β составлял 2÷14. Морфологию и микроструктуру осадков выявляли на никелевых покрытиях толщиной 20–40 мкм. Шлифы подготавливали непосредственно перед исследованием структурных особенностей гальванических осадков по стандартным методикам, принятым в металлографии. Фотографии шлифов получили с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ).

Результаты и их обсуждение

В условиях стационарного электролиза анизотропию свойств поликристаллических осадков определить сложно, поскольку она может быть вызвана не только ориентацией кристаллов по какойто одной совместной для всех зерен кристаллографической оси, но и наличием в осадках посторонних включений, раковин, трещин, зерен разной формы, в том числе вытянутой [5]. Преимущественная ориентация формируется в процессе, как зарождения новой фазы, так и роста кристаллов. Оба эти процесса существенно зависят от энергетической и структурной поверхности катода, что также усложняет исследование механизма образования текстуры. На сегодняшний день не существует единой теории преимущественной ориентации при электрокристаллизации металлов. Одни исследователи предполагают [6], что ось, по которой наблюдается максимальная скорость

роста структурных единиц текстурированного осадка, совпадает с направлением подвода ионов к поверхности катода. Другие связывают возникновение текстуры с величиной работы образования зародышей в разных направлениях (hkl) или со смещениями, возникающими под воздействием деформирующих сил в развивающемся осадке.

Для электролитического никеля, нанесенного из серноокислого электролита типа Уоттса на постоянном токе, характерна столбчатая структура, ориентированная перпендикулярно к площади поверхности осаждения. В неоднородном внешнем магнитном поле пары постоянных магнитов, силовые линии которых были направлены противоположно или совпадали с направлением миграции заряженных частиц, наблюдалось отклонение фронта кристаллизующегося осадка от вертикального, причем в направлении, обусловленном искривлением силовых линий [7]. При электролизе на асимметричном синусоидальном токе процесс кристаллизации протекает в условиях, предусматривающих наличие обратного тока и кратковременных периодических перерывов во времени. Изменение направленности катодного и анодного тока относительно поверхности осаждения в полупериоды реверсного тока должно влиять не только на распределение материального потока заряженных частиц в растворе, но и на закономерности формирования и роста фронта осадка в неоднородном электрическом поле, поэтому следует ожидать изменения морфологии, текстуры и микроструктуры гальванических покрытий.

Влияние магнитного поля на поверхность, где непосредственно осуществляется рост электролитического осадка, ещё более усложняет процессы, протекающие в электрохимической системе, и вносит отдельный вклад в закономерности формирования исследуемых покрытий. Предполагается, что использование магнитного поля с регулируемым направлением и продолжительностью воздействия на поверхность катода в качестве дополнительного технологического параметра процесса электролиза может обеспечивать возможность управления направлением роста осадка никеля и его структурных единиц. Исследовать такое воздействие необходимо в целях повышения твердости и прочности электролитического металла, используемого в качестве материала-связки при получении алмазно-гальванических никелевых покрытий.

Результаты анализа микроструктуры осадков никеля, образованных в нестационарных условиях электролиза, показали, что для покрытий, полученных на режимах с $\beta = 6, 8, 10$ для $ia_{cp.} = 0,4 \text{ А/дм}^2$ (Рис. 1), путем увеличения доли тока, идущей непосредственно на формирование электролитического металла при повышении плотности тока в отрицательный полупериод синусоидального тока достигается измельчение структурных единиц.

Как видим на рис. 1, наблюдается высокая хаотичность ориентации зерен, направление роста которых отклоняется от вертикального. Для покрытий, полученных при идентичных режимах и одинаковых прочих технологических параметрах электролиза, установлено, что большинство сформированных на реверсном токе кристаллов имеют вытянутую вдоль одной оси форму, а образованные в магнитном поле с продолжительностью воздействия на поверхность кристаллизации в заданном направлении 4 с – более правильную изометрически зернистую. Средний размер структурных единиц, сформированных в условиях, исключаяющих воздействие магнитного поля, составляет 0,57 мкм для режима с $\beta = 6$ (рис. 1, б) и 0,32 мкм для режима с $\beta = 8$.

С увеличением силы катодного тока для $\beta = 10$ (Рис. 1, е) наблюдался рост поликристаллических осадков никеля, состоящих из неориентированных структурных единиц с наиболее вероятным размером 0,1 мкм.

Проявляющаяся тенденция к образованию изометрически зернистых кристаллов, имеющих близкие размеры во всем объеме никелевых покрытий, а также уменьшение их плотности, вероятнее всего, связаны с ростом внутренних напряжений, возникающих в процессе кристаллизации. Такие особенности кристаллического строения гальванического никеля указывают на то, что процесс образования зародышей кристаллов наиболее энергетически выгодный. Интенсивность зарождения значительно превышала скорость их роста.

При увеличении плотности анодного тока до $ia_{cp.} = 0,8 \text{ А/дм}^2$ (рис. 2), доля тока, которая идет на образование катодного покрытия, должна уменьшаться. Формирование покрытий может усложняться процессом растворения в анодный полупериод, особенно при низких средних плотностях асимметричного катодного тока. Это влияет также на структурные особенности строения электролитических осадков. Кристаллы при этом увеличиваются, они приобретают более правильную форму. Для режима с $\beta = 3,5$ в магнитном поле размер структурных единиц составляет в среднем 1,4 мкм.

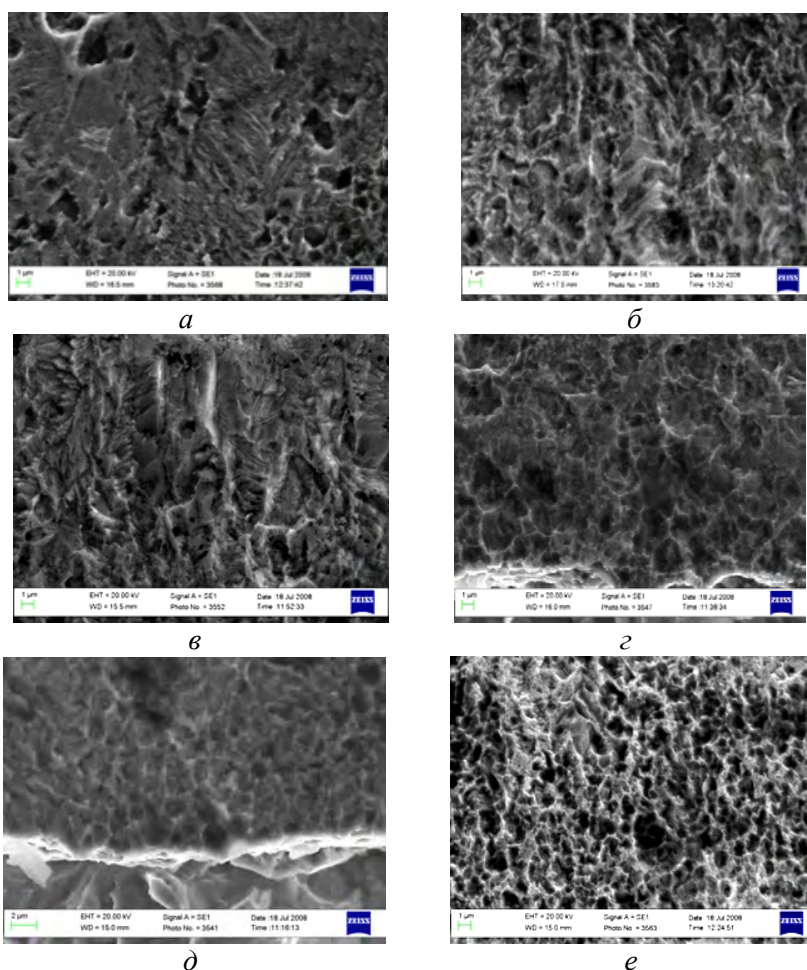


Рис. 1. Микроструктура гальванического никеля в зависимости от технологического режима нестационарного электролиза (Увеличение $\times 10000$; $i_{a_{cp.}} = 0,4 \text{ A/дм}^2$): а – $\beta = 6$, $i_{k_{cp.}} = 2,4 \text{ A/дм}^2$; в – $\beta = 8$, $i_{k_{cp.}} = 3,2 \text{ A/дм}^2$; д – $\beta = 10$, $i_{k_{cp.}} = 4,0 \text{ A/дм}^2$ – на асимметричном переменном токе без магнитного поля; б – $\beta = 6$, $i_{k_{cp.}} = 2,4 \text{ A/дм}^2$; г – $\beta = 8$, $i_{k_{cp.}} = 3,2 \text{ A/дм}^2$; е – $\beta = 10$, $i_{k_{cp.}} = 4,0 \text{ A/дм}^2$ – на реверсном токе при воздействии магнитного поля

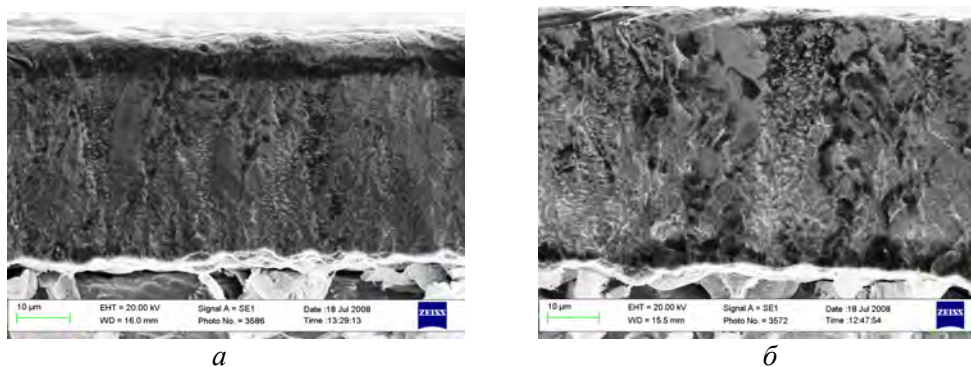
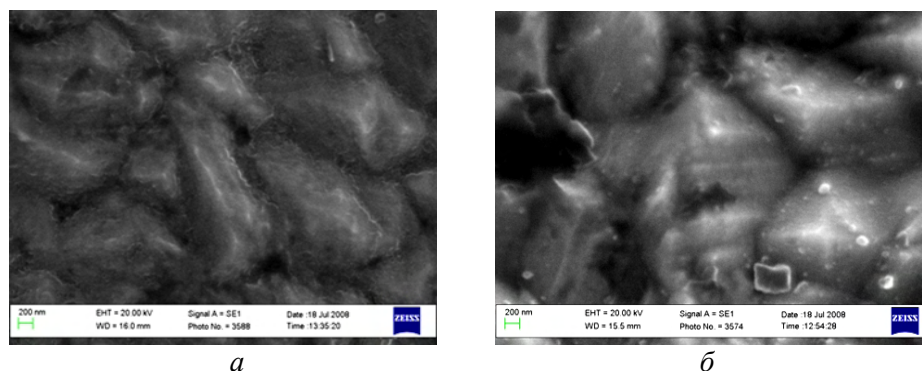


Рис. 2. Поперечные шлифы никеля (увеличение $\times 3500$), при $i_{a_{cp.}} = 0,8 \text{ A/дм}^2$, $\beta = 3,5$, $i_{k_{cp.}} = 2,4 \text{ A/дм}^2$ осажденного: на асимметричном синусоидальном токе (а); на асимметричном токе в магнитном поле (б)

Кристаллы, сформированные в магнитном поле для выбранного режима, существенно отличаются от структурных единиц, образованных на реверсном токе, и имеют более правильную форму без преимущественной ориентации (рис. 3). При этом проявляется тенденция к повышению плотности осадков и упорядочению их структуры. Для кристаллического зерна осадка никеля, образованного в магнитном поле (рис. 3, б), характерно наличие ступенчатых участков, что указывает на послойный рост пакетов. На поверхности кристалла заметны дефекты в виде ямок, причиной

появления которых, вероятнее всего, является водород, выделяющийся в процессе роста никелевого покрытия.



а

б

Рис. 3. Кристаллы никеля (увеличение $\times 50000$), $i_{a_{cp.}} = 0,8 \text{ A/дм}^2$, $\beta = 3,5$, $i_{k_{cp.}} = 2,4 \text{ A/дм}^2$: а – выращенные на асимметричном синусоидальном токе; б – на асимметричном токе с наложением внешнего магнитного поля

Дальнейшее повышение катодной плотности тока для $\beta = 4,5$ и $\beta = 5,5$ при постоянной анодной плотности тока $i_{a_{cp.}} = 0,8 \text{ A/дм}^2$ в процессе формирования никелевых покрытий при воздействии внешнего магнитного поля способствовало уменьшению кристаллов до $0,16\text{--}0,81 \text{ мкм}$.

С помощью рентгеноструктурного исследования на установке ДРОН-3 в отфильтрованном никелем $\text{CuK}\alpha$ -излучении выявили некоторые характеристики тонкой кристаллической структуры исследуемых покрытий. Для гальванических осадков никеля, полученных в магнитном поле, наблюдалось: уменьшение размера блоков мозаики, количества кристаллов, ориентированных в определенном направлении и изменение микроискажений кристаллической решетки. Применение внешнего магнитного поля, как дополнительного технологического фактора процесса нестационарного электролиза позволило повысить микротвердость никеля на $40\text{--}50\%$, значительно увеличить адгезию электролитического слоя металла к стальной подложке, где непосредственно осуществлялся рост электролитического осадка.

Выводы

Количественные характеристики микроструктуры и тонкой структуры исследованных никелевых покрытий зависят от режима осаждения и комбинации токовых величин в катодный и анодный полупериоды асимметричного синусоидального тока промышленной частоты. Путем формирования гальванических никелевых осадков в магнитном поле достигаются следующие эффекты: уменьшение размера блоков мозаики, количества кристаллов, ориентированных в определенном направлении, изменение микроискажений кристаллической решетки. Возможно формирование как менее плотных покрытий с измельченной структурой, так и более крупнозернистых плотных осадков никеля.

За допомогою метода скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) досліджені нікелеві покриття, утворені в умовах нестационарного електролізу із електроліту типу Уоттса у зовнішньому магнітному полі та за відсутності його впливу. Встановлено, що розмір зерен та орієнтація кристалів у нікелевих осадах, отриманих у магнітному полі, залежали від комбінації струмових параметрів на півперіодів асиметричного струму.

Ключові слова: магнітне поле, асиметричний струм.

Nickel coverages, obtained by non-stationary electrodeposition from a Watt solution with and without a external magnetic field, were examined by scanning electron microscopy (SEM). It was found that grain size of nickel deposits received in magnetic field and its crystal orientation depend from the combination of regimes of half-period asymmetrical current.

Key words: magnetic field, asymmetric current.

Литература

1. Щур Н. А., Шило А. Ю. Электролитическое формирование никеля на асимметричном переменном токе в магнитном поле // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инстру-

- мент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – Вып. 12. – Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля, НАН Украины, 2009. – С. 258–261.
2. Бибииков Н. Н. Осаждение металлов на токе переменной полярности. – М.: Гос. науч.-техн. изд-во машиностроит. лит., 1961. – Вып. 10. – 70 с.
 3. Полукаров Ю. М., Гринина В. В. Электроосаждение металлов с использованием периодических токов и одиночных импульсов // Итоги науки и техники. Электрохимия. – 1985. – Т. 22. – С. 3–53.
 4. Пиявский Р. С. К вопросу выбора параметров асимметричного тока промышленной частоты для электроосаждения металлов // Защита металлов. – 1975. – Т. 11. – № 3. – С. 388–391.
 5. Кочергин С. М., Леонтьев А. В. Образование текстур при электрокристаллизации металлов. – М.: Металлургия, 1974. – 184 с.
 6. Подборнов И. В., Жихарев А. И., Жихарева И. Г. Модель ориентированного зародышеобразования при электрокристаллизации металлов // Электрохимия. – 1990. – Т. 26. – Вып. 7. – С. 831–838.
 7. Щур Н.А., Донченко М.И. О влиянии магнитного поля на процесс электроосаждения никеля // Вісн. нац. техн. ун-ту «ХПІ». – 2006. – № 44. – С. 60–66.

Поступила 17.06.11

УДК 621.9.048.7

В. С. Антонюк¹, д-р техн. наук, **Ю. І. Коваленко²**, **М. О. Бондаренко²**, **І. В. Яценко²**, кандидати техн. наук, **В. А. Ващенко²**, д-р техн. наук

¹Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

²Черкаський державний технологічний університет, Україна

ФОРМУВАННЯ НАНОСТРУКТУРНИХ ПОКРИТТІВ НІТРИДУ ТИТАНУ НА ТВЕРДОСПЛАВНИХ РІЗАЛЬНИХ ІНСТРУМЕНТАХ

Наночастинки тугоплавких покриттів розмірами меншими 100 нм покращують якість поверхні. Використовуючи електронно-променевою обробку можна отримати багатошарову нанометричну структуру, а також модифікувати поверхню твердосплавних різальних інструментів. Обговорюється можливий механізм осадження TiN на підставі мікроскопічних даних по вивченню структури поверхні.

Ключові слова: електронно-променевою обробка, твердосплавний інструмент, покриття, томно-силового мікроскопія.

Твердосплавні різальні інструменти з покриттями, які широкого використовують останнім часом, отримують із застосуванням технології газозафазного осадження і виготовлення покриттів на основі нітриду титану. Структура отримуваних газозафазним осадженням тонких покриттів є важливим параметром, що визначає експлуатаційні та технологічні показники якості виробів, які підлягають захисту [1]. Структура поверхні покриття, що утворюється, тісно пов'язана зі структурою і хімічним складом основи, а також залежить від основних технологічних параметрів процесу осадження (температури і тиску парогазової реакційної суміші). Численність додаткових чинників впливу на структуру, що формується, ускладнює можливість отримання заданої зернистості, щільності, шорсткості та стабільності покриттів.

Дослідження перехідної зони метал – покриття становить особливий інтерес, оскільки за його результатами можна дійти висновку про характер взаємодії матеріалів основи та покриття. Незважаючи на численність методик дослідження міжфазної зони (скануюча електронна мікроскопія, металографія, мікрорентгеноспектральний аналіз ті ін.), вивчати тонкі шари (товщиною меншою 1,5 мкм) доволі складно [2].

Мета цієї роботи – вивчити механізм утворення покриттів, зокрема з'ясувати фізико-хімічну природу утворення покриттів на основі нітриду титану, їх формування на твердосплавних матеріалах ВК8, ВК6, Т15К6 у початковий період часу осадження.

Досліджувані об'єкти отримали за технологією газозафазного осадження покриттів на основі нітриду титану (тривалість осадження – 2–20 хв) при відповідному технологічному режимі для твердого сплаву з подальшою електронно-променевою обробкою.