

В.О. Заблудовський, Р.П. Ганич, В.В. Артемчук

Вплив параметрів імпульсного струму у формуванні структури сплавів металів групи заліза з фосфором

Дніпропетровський національний університет залізничного транспорту імені академіка В. Лазаряна. м. Дніпропетровськ, вул. акад. В. Лазаряна, 2. E-mail: art_vv@ukr.net, (067)5659803

У статті розглянуто вплив електричних параметрів, а саме густини струму, шпаруватості імпульсів і частоти при електролітичному нанесенні покриттів на процентний зміст компонентів сплавів залізо-фосфор та залізо-нікель-фосфор. Отримані залежності дозволяють визначити ефективні електричні параметри (густину струму, шпаруватість, частоту), що впливають на концентрацію фосфору в сплавах залізо-фосфор і залізо-нікель-фосфор в заданих діапазонах при електролітичному нанесенні покриттів.

Ключові слова: структура, метали, електролітичне покриття, залізофосфорний сплав, нікель, аморфний, імпульсний струм.

Стаття постуила до редакції 01.10.2011; прийнята до друку 15.12.2011.

Вступ

Отримання різних покриттів, особливо багатофункціональних, має велике практичне значення і, безумовно, представляє науковий інтерес. Одним з перспективних напрямів застосування тонких плівок є використання сплавів. Не викликає сумніву, що на властивості сплавів впливає концентрація його складових, структура, взаємодія компонентів і т.д.

Не дивлячись на велику кількість методів надшвидкого охолодження розплавів з метою отримання нерівноважних станів в металевих сплавах все більше поширюється метод електролітичного отримання сплавів, а саме, імпульсний (нестационарний) електроліз, що інтенсивно розвивається в останні десятиліття. Значний інтерес до цього методу викликаний не тільки його відносною нескладністю і енергоефективністю, але і широкими можливостями, які він надає в управлінні кінетикою кристалізації сплавів і, відповідно, зміні їх фізико-хімічних властивостей.

Управління властивостями електролітичних сплавів здійснюється за допомогою таких параметрів імпульсного струму: середньої густини струму j , частоти проходження імпульсів f , шпаруватості імпульсів Q (відношення періоду імпульсу до його тривалості). Необхідно відзначити, що варіювання частотою і шпаруватістю імпульсного струму дозволяє повною мірою розкрити всі переваги використання нестационарного електролізу в

порівнянні із стаціонарним. Зміна ж середньої густини струму не дозволяє досягти такого ефекту внаслідок того, що електроліти, з яких ведеться електрокристалізація сплавів, працюють у вузьких інтервалах густини струмів за відсутності їх підігріву.

Дослідженню впливу імпульсного струму на структуру і фазовий склад електролітичних плівок було присвячено низку робіт, в яких встановлюється зв'язок між параметрами імпульсного струму, катодною поляризацією і фізико-хімічними властивостями електроосаджених сплавів [1-3].

Хімічний аналіз плівок показав, що на їх фазову будову суттєво впливає вміст фосфору в сплаві, який у свою чергу залежить від параметрів імпульсного струму, за допомогою якого проводиться електрокристалізація сплавів. Однак у зазначених вище статтях не визначені кількісні залежності між параметрами імпульсного струму та концентрацією компонентів у сплавах.

Таким чином, метою представленої роботи є визначення впливу електричних параметрів, а саме густини струму, шпаруватості імпульсів і частоти при електролітичному нанесенні покриттів на процентний зміст компонентів сплавів залізо-фосфор і залізо-нікель-фосфор.

Для досліджень були вибрані сплави, що відносяться до системи метал-металоїд $Fe-P$ і $Fe-Ni-P$. Вибір цих сплавів пов'язаний з тим, що вони є перспективними матеріалами [4-6] у якості отримання покриттів, що володіють особливими фізико-хімічними властивостями: зносо- та

корозійною стійкістю, особливими магнітними характеристиками, що дозволяє їм знаходити широке застосування при виготовленні носіїв інформації, сердечників високочастотних трансформаторів, захисних екранів від електромагнітного випромінювання. Причини особливих властивостей отримуваних покриттів пов'язані з тим, що в сплавах присутній металоїд – фосфор, залежно від концентрації якого структура у сплавів, що формується, може бути кристалічною, аморфною або змішаною – аморфно-кристалічною.

I. Методика експерименту

Для отримання сплавів $Fe-P$ і $Fe-Ni-P$ використовували сульфатні солі заліза і нікелю, у якості добавки виступаючої в ролі донора фосфору використовували сіль гіпофосфіту натрію. Електроліти мали наступний склад (г/л): $FeSO_4 \cdot 7H_2O - 220$; $NiSO_4 \cdot 7H_2O - 80$; $H_3BO_3 - 20$; $Na_2PO_2 - 8...12$. Корекція кислотності $pH = 2...2,5$ здійснювали додаванням 5% розчину H_2SO_4 . Осадження проводили при температурі 293...298 К прямокутними імпульсами струму з частотою 30...1000 Гц і шпаруватістю імпульсів від 2 до 32 та середньою густиною струму 1.5...4 А/дм². Порівняння проводили із сплавами, отриманими за допомогою постійного струму. Фазовий склад визначали на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3.0 у монохроматизованому $Co-K\alpha$, $Cu-K\alpha$ випромінюванні. Елементний склад визначали на рентгенівських спектрометрах VRA 20, VRA 30 шляхом виміру інтенсивності аналітичних ліній Ca для елементів заліза та нікелю (35 кВ, W – анод) і для фосфору (Rh – анод). Мікротвердість вимірювали на приладі ПМТ-3 при навантаженні на індентор 0,2 Н.

II. Елементи теорії

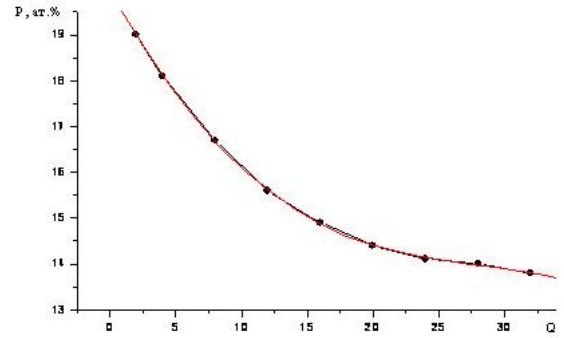
Велику практичну цінність має визначення змісту концентрації фосфору в сплавах залізо-фосфор і залізо-нікель-фосфор по параметрах імпульсного струму, що дозволяє прогнозувати структуру металевих плівок, які формуються та їх властивості.

Для вирішення поставленої задачі пропонується використовувати інтерполяційну формулу для визначення функцій багатьох змінних [7-10]. Суть методу полягає в наступному. Розглянемо функцію P , залежну від N змінних f, Q, j і т.д. Значення параметрів $f = f_\phi$, $Q = Q_\phi$, $j = j_\phi, \dots$, $x = x_\phi$ називатимемо фіксованими значеннями відповідних змінних. Введемо функцію однієї змінної

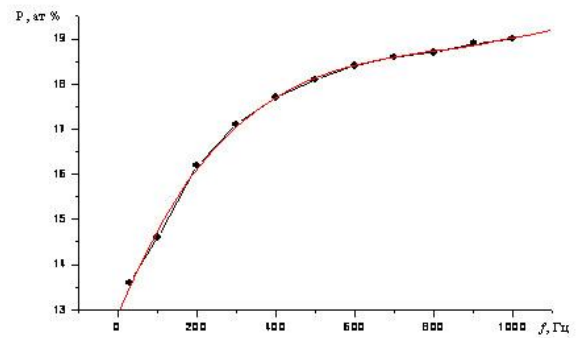
$$P_1(f) = P(f, Q_\phi, j_\phi, \dots, x_\phi) \quad (1)$$

$$P_2(Q) = P(f_\phi, Q, j_\phi, \dots, x_\phi) \quad (2)$$

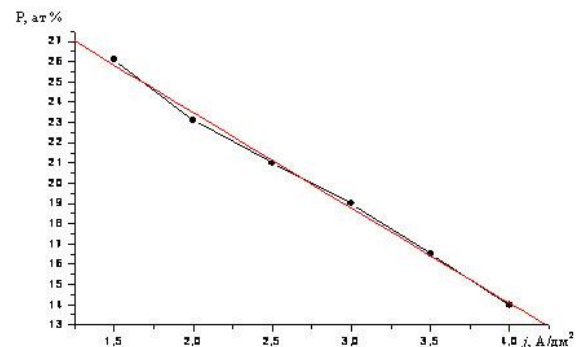
$$P_3(j) = P(f_\phi, Q_\phi, j, \dots, x_\phi) \quad (3)$$



а



б



в

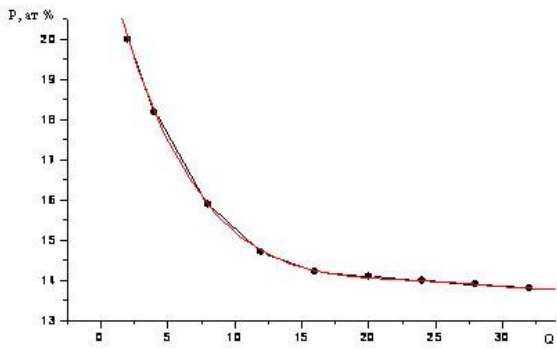
Рис. 1. Залежність концентрації фосфору в сплаві ($Fe-P$) від: а – шпаруватості, б – частоти, в – густини струму.

$$P_N(x) = P(f_\phi, Q_\phi, j_\phi, \dots, x) \quad (4)$$

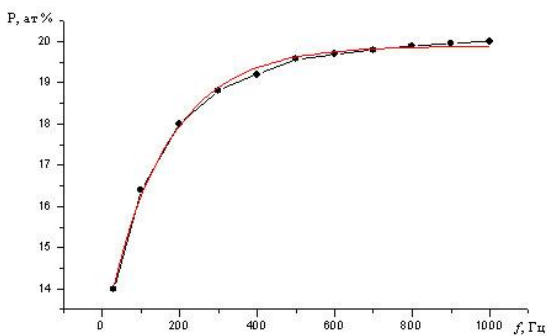
Як відомо, метод інтерполяції полягає в тому, що при не дуже сильній зміні параметрів f, Q, j, t поблизу відповідних значень функцію можна апроксимувати наступним виглядом

$$P(f, Q, j, \dots, x) = \frac{P_1(f) \cdot P_2(Q) \cdot P_3(j) \cdot \dots \cdot P_N(x)}{P(f_\phi, Q_\phi, j_\phi, \dots, x_\phi)^{N-1}} \quad (5)$$

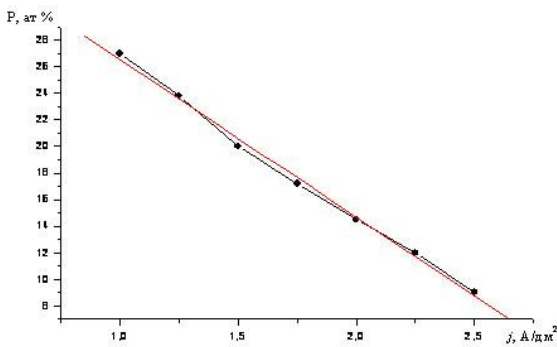
Необхідно підкреслити, що вираз (5) може бути використаний, як інтерполяційне при обробці процесів довільного типу, залежних від великої кількості змінних. Необхідною умовою є те, що



а



б



в

Рис. 2. Залежність концентрації фосфору в сплаві ($Fe-Ni-P$) від: а – шпаруватості, б – частоти, в – густини струму.

змінні f, Q, j, t повинні бути незалежними.

У якості фіксованих значень були вибрані середня густина струму $j_{\phi} = 3 \text{ А/дм}^2$ для $Fe-P$

сплаву і $j_{\phi} = 1.5 \text{ А/дм}^2$ для $Fe-Ni-P$, частота $f = 1000 \text{ Гц}$ і шпаруватість $Q = 2$. При виборі фіксованих значень виходили з того, що при даній частоті і шпаруватості струму величина пересичення на поверхні катода досягає таких же значень, що і при процесі електрокристалізації, що протікає на постійному струмі. Це призводить до того, що концентрація фосфору в сплавах, отриманих імпульсним струмом, мало чим відрізняється від його концентрації в плівках, отриманих на постійному струмі. Як згадувалося раніше стаціонарний режим осадження (постійний струм) є окремим випадком імпульсного.

Формула (5) для знаходження концентрації фосфору в сплавах, як функція параметрів струму приймає вигляд

$$P(f, Q, j) = \frac{P(f) \cdot P(Q) \cdot P(j)}{P_{\phi}(f_{\phi}, Q_{\phi}, j_{\phi})^2}, \quad (6)$$

де P – шукана концентрація фосфору в сплаві; P_{ϕ} – концентрація фосфору в сплаві, отримана при фіксованих значеннях частоти, шпаруватості, густині струму; $P(f)$ – концентрація фосфору при вибраному значенні частоти і фіксованих значеннях решти параметрів електроосадження; $P(Q)$ і $P(j)$ – функції для вибраних значень шпаруватості і густини струму відповідно при фіксованій решті параметрів.

III. Обговорення результатів

В результаті проведених експериментів були отримані залежності концентрації фосфору від частоти, шпаруватості, густини струму. На підставі цих залежностей були побудовані графіки для функцій $P(f)$, $P(Q)$, $P(j)$ (рис. 1-2) та за методом найменших квадратів були підібрані поліноми, що описують ці функції. Порівняння експериментальних даних складів сплавів залізо-фосфор, залізо-нікель-фосфор з результатами, отриманими завдяки формулі (6), приведені в таблицях 1,2. У сірих комірках представлені результати, отримані експериментально.

Аналітичні вирази залежності концентрації фосфору в сплаві ($Fe-P$) мають вигляд:

$$\begin{aligned} & \text{від шпаруватості} \\ P(Q) &= 19.95 - 0.51Q + 0.013Q^2 - 0.22 \cdot 10^{-5} Q^3 - 0.26 \cdot 10^{-5} Q^4, \\ & \text{від частоти} \\ P(f) &= 12.91 + 0.02f - 3.09 \cdot 10^{-5} f^2 + 2.02 \cdot 10^{-8} f^3 - 4.62 \cdot 10^{-12} f^4, \\ & \text{від густини струму} \\ P(j) &= 32.88 - 4.7j. \end{aligned}$$

Таблиця 1

Порівняння експериментальних даних з розрахунковими складів сплавів залізо-фосфор

$f, \text{Гц}$ \ Q	2	4	8	16	32
30	14	13.5	12.4	11.1	10.52
	13.6	13	12	10.74	9.88
200	16.6	15.8	14.6	13	12.3
	16.2	15.6	14.3	12.78	11.77
1000	18.4	17.6	16.2	14.5	13.7
	19	18.3	16.8	15	13.8

Таблиця 2

Порівняння експериментальних даних з розрахунковими складів сплавів залізо-нікель-фосфор

$f, \text{Гц}$ \ Q	2	4	8	16	32
30	15.2	13.83	12	10.7	9.8
	14	12.74	11.3	9.94	9.74
200	19.4	17.63	15.3	13.6	12.5
	18	16.38	14.31	12.78	12.51
1000	21.4	19.49	16.97	15.1	13.88
	20	18.2	15.9	14.2	13.9

Аналітичні вирази залежності концентрації фосфору в сплаві ($Fe-Ni-P$) мають вигляд:

$$P(Q) = 22.32 - 1.31Q + 0.078Q^2 - 0.0021Q^3 + 0.205 \cdot 10^{-4}Q^4,$$

від шпаруватості

$$P(f) = 19.9 - 7.03 \cdot e^{-0.0065f}$$

від частоти

$$P(j) = 38.42 - 11.87j$$

від густини струму

У наведених таблицях у знаменнику представлені експериментальні значення, у чисельнику – значення, які отримані в результаті розрахунку за запропонованою моделлю.

З представлених у таблицях результатів видно, що вираз (6) дозволяє розрахувати значення концентрації фосфору із задовільним ступенем точності при зміні одночасно декількох параметрів проти їх фіксованих значень.

Рентгеноструктурний аналіз показав, що сплави характеризуються аморфною структурою, про що свідчить аморфне гало на місці першого дифракційного максимуму. Рентгеноспектральний аналіз поверхні плівок показав, що концентрація фосфору в сплавах залізо-фосфор склала 20 ат. %, а в сплавах залізо-нікель-фосфор 21 ат. %. При переході до імпульсних режимів електроосадження було встановлено, що при частотах 1000 Гц і шпаруватості 2 у обох сплавах спостерігалася аморфна структура, а зміст фосфору був таким же, як і у плівок, отриманих на постійному струмі. Зменшення ж частоти імпульсного струму з 1000 Гц до 30 Гц і збільшення шпаруватості імпульсів з 2 до 32 приводить до зменшення змісту фосфору в сплавах до 10...12 ат. % у $Fe-P$ і до 9...12 ат. % у $Fe-Ni-P$. Зменшення

змісту фосфору позначилося на зміні структури покриттів. При концентрації фосфору менше 13 ат. % і 15 ат. % відповідно, на дифрактограмі окрім аморфного гало спостерігалися віддзеркалення від дифракційних площин з малими індексами. Разом з аморфною структурою, що характеризується ближнім порядком [11] стала формуватися кристалічна структура сплаву, для якій характерний дальній порядок розташування атомів. Отримувані сплави характеризувалися наявністю змішаної структури – аморфно-кристалічної. Подальше зниження частоти і збільшення шпаруватості призводило до того, що концентрація металоїду зменшилася в сплаві $Fe-P$ до 9...10 ат. %, а в сплаві $Fe-Ni-P$ до 8.5...9.5 ат. %. Зниження змісту фосфору приводило до зменшення аморфної частки сплаву і збільшення його кристалічної. При вказаних вище концентраціях структура сплавів була повністю кристалічною.

Утворення аморфної структури у сплавів при електрокристалізації пов'язане з тим, що у момент зародження і зростання кристалів нової фази на поверхні катода паралельно протікає реакція відновлення фосфору [1] з солі гіпофосфіта натрію до атомарного стану. Це відновлення протікає

активніше на пасивованих (не покритих оксидами і гідрооксидами) каталітично активних поверхнях. Грані кристалів, що ростуть, саме і представляють такі поверхні. В результаті відновлення фосфору на гранях кристалів, що ростуть, відбувається їх пасивація, вони починають гірше проводити електричний струм, відповідно доставка іонів металів з розчину електроліту до їх поверхні зменшується і це приводить спочатку до зменшення їх швидкості росту, а потім і до його повного припинення.

Зниження змісту фосфору в сплавах при зниженні частоти і збільшенні шпаруватості пов'язане з тим, що густина струму в імпульсі зростає, тоді як середня густина струму залишається незмінною, струм же розряду іонів фосфору при цьому досягає свого максимального значення, і розряд іонів відбувається в режимі насичення, тоді як струми розряду основних металів цього стану ще не досягають. Крім того, необхідно відзначити, що із збільшенням шпаруватості і зменшенням частоти зменшується вихід по струму металів до 60 % за рахунок того, що збільшується частка струму водню. На поверхні катода спостерігається інтенсивне виділення водню [12], бульбашки водню, що утворюються на поверхні плівки перешкоджають відновленню фосфору, а відповідно знижує його концентрацію в сплаві.

Відмітною особливістю формування аморфних сплавів в імпульсних режимах від отриманих в стаціонарних умовах є те, що аморфну структуру вдається отримати при менших концентраціях фосфору. Для $Fe-P$ сплавів при частотах і шпаруватостях рівних відповідно 30 і 4 Гц аморфна структура спостерігалася при зміні фосфору 13 ат. %, тоді як сплави, отримані на постійному струмі, з таким змістом фосфору характеризувалися наявністю аморфно-кристалічної структури. Для сплавів $Fe-Ni-P$ при режимах осадження 200 Гц і 8 аморфна структура спостерігалася при зниженні концентрації металоїду до 15 ат. %, на постійному струмі такі сплави так само володіли змішаною структурою.

Пояснити дане явище можна тим, що в імпульсних режимах поляризація катода (різниця потенціалів катода у відсутності струму і у момент імпульсу), а відповідно і пересичення на його поверхні зростають із зростанням шпаруватості і зменшенням частоти і складає декілька десятків вольт, що приводить до збільшення запасу вільної енергії. Ця енергія перевищує на порядок енергію, яка відповідає кристалічній решітці з великою концентрацією точкових і лінійних дефектів близько $10^{13} \dots 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

За рахунок великих пересичень відбувається формування високодефектної структури з розмірами областей когерентного розсіяння 100...150 нм. Втиснення ж фосфору ще сильніше за них подрібнює, що і приводить до утворення аморфної структури і виникнення гало. Оцінка областей когерентного розсіяння за допомогою формули Селякова-Шерера показала, що їх розмір складає 3...5 нм.

Дослідження магнітних властивостей плівок показало, що у сплавів $Fe-P$ отриманих на постійному струмі максимум коерцитивної сили 3 кА/м спостерігався при концентрації фосфору 7 ат. % і відповідно 3.4 кА/м при 6 ат. % для імпульсних режимів осадження. Із збільшенням концентрації фосфору в плівках 12 ат. % відбувається зменшення коерцитивної сили. І під час переходу сплавів в аморфний стан при 19 ат. % для постійного і 16 ат.% для імпульсного струму її значення падає нижче 80 А/м.

Величина коерцитивної сили у $Fe-Ni-P$ сплавах за рахунок втиснення атомів фосфору (7.8 ат. %), зменшилася до 90...240 А/м (у $Fe-Ni$ сплаві 600...720 А/м при тих же співвідношеннях заліза і нікелю). Для сплавів з аморфною структурою (більше 16 ат. % фосфору) величина коерцитивної сили складала не більше 25...30 А/м.

У подальшому отримані плівки сплавів піддавали 10 хв і 1 год відпалу [13] при температурах вище і нижче за температуру рекристалізації заліза (573 К і 700 К). Короточасний відпал при 573 К не надав суттєвої зміни структурі плівок. Це пов'язано з великою кількістю дислокацій і дефектів упаковки в покриттях, а відповідно і малим розміром фрагментів, по межах яких розташовані домішки. Дані чинники у свою чергу перешкоджають протіканню процесу дифузії при даній температурі. Триваліший відпал приводив до зміни інтенсивності на дифракційній картині, але структура покриттів не змінювалася, залишаючись аморфною. Зміна дифракційної картини, судячи з усього, пов'язана із значним виділенням, включеного в сплав водню, і як наслідок зменшенням внутрішнього напруження, що викликається їм.

Високотемпературний відпал при 700 К незалежно від його тривалості повністю переводить плівки з аморфного стану в кристалічне з утворенням двох фаз: у $Fe-P$ сплаві утворюється фосфід заліза Fe_3P і твердий розчин фосфору в $a-Fe$, в $Fe-Ni-P$ сплаві утворюється фосфід $(Fe,Ni)_3P$ і твердий розчин нікелю і фосфору в $a-Fe$.

Необхідно відзначити, що утворення фосфідів призводить до того, що мікротвердість покриттів зростає в порівнянні з тими, що не відпалюють. Так, якщо початкова мікротвердість не перевищувала 4300 МПа, то після утворення фосфідів при високотемпературному відпалі вона досягла значень близько 9200 МПа.

Висновки

В результаті проведених досліджень були отримані залежності, що дозволяють визначити ефективні електричні параметри (густина струму, шпаруватість, частоту), що впливають на концентрацію фосфору в сплавах залізо-фосфор і залізо-нікель-фосфор в заданих діапазонах при електролітичному нанесенні покриттів. У подальших роботах на базі отриманих досліджень буде

показаний зв'язок між електричними параметрами процесу, структурою і деякими механічними властивостями електролітичних сплавів.

Заблудовський В.О. – д.т.н., професор, завідувач кафедри фізики;
Ганич Р.П. – асистент кафедри фізики;
Артемчук В.В. – к.т.н., доцент кафедри електрорухомого складу.

- [1] О.М. Гуливец, О.С. Баскевич, В.О. Заблудовський, Р.П. Ганич. Дослідження впливу катодної перенапруги на структуру електроосаджених плівок Ni-P, Co-P // *Фізика і хімія твердого тіла*, **5**(3), сс.572-576 (2004).
- [2] А.Н. Гуливец, В.А. Заблудовский, А.С. Баскевич, Р.Ф. Ганич. Термическая устойчивость и фазовые превращения при нагреве в сплавах Fe-P, полученных импульсным током // *ФММ*, **99**(5), сс. 62-65 (2005).
- [3] А.Н. Гуливец, В.А. Заблудовский, А.С. Баскевич. Исследование структурных превращений в сплавах Ni-P, полученных в условиях, далёких от равновесия // *ФММ*. **98** (2), сс. 60-62 (2004).
- [4] Ю.М. Полукаров, В.В. Бондарь. Электросажение сплавов аморфного строения // *Труды I Украинской Республиканской конференции по электрохимии* .-Часть 1.- Киев: 1973.-С.204-214
- [5] Л.Ф. Ильющенко, М.У. Шелег, А.В. Болтушкин. *Электролитически осаждённые магнитные плёнки*. Наука и техника, Минск. 384 с. (1984).
- [6] F.Vinai. Magnetic and structural properties of amorphous alloys and applications // *Helv. Phys Acta.*, **62** (6), сс. 810-812 (1989).
- [7] Х. Гулд, Я. Тобочник. *Компьютерное моделирование в физике*. Ч.1, Мир, М. 350 с. (1990).
- [8] Х. Гулд, Я. Тобочник. *Компьютерное моделирование в физике*. Ч.2, Мир, М. 400 с. (1990).
- [9] В.П. Спиридонов, А.А. Лопаткин. *Математическая обработка физико-химических данных* / В.П. Спиридонов, А.А. Лопаткина.- Изд-во Московского университета, 221 с. (1970).
- [10] Ф.А. Бруснецов. *Математические методы решения некоторых задач физики твёрдого тела и структурной химии с использованием ЭЦВМ* / Ф.А. Бруснецов. Наукова думка, Киев, 238 с. (1973).
- [11] В.А. Заблудовский, А.С. Баскевич, А.Н. Гуливец, Э.Ф. Штапенко, Р.Ф. Ганич, Д.В. Герасименко. Ближний порядок в рентгеноаморфных сплавах (Fe, Ni, Co) – P, полученных импульсным током // *XI Национальная конференция по росту кристаллов НКРК-2004.-Москва (Россия)*. с.411 (2004).
- [12] В.А. Заблудовский. Условия образования пересыщенного твёрдого раствора внедрения водорода в никеле при импульсном электролизе // *Электрохимия*, **21**, (7), сс. 874-877 (1985).
- [13] А.Н. Гуливец, В.А. Заблудовский, А.С. Баскевич, Р.Ф. Ганич. Термическая устойчивость и фазовые превращения при нагреве в сплавах Fe-P, полученных импульсным электролизом // *ФММ*, **99**(5), сс. 62-65 (2005).

V. Zabludovskiy, R. Ganich, V. Artemchuk

Influence of Parameters of Impulsive Current on Forming of Structure of Alloys of Metals of Group of Iron with Phosphorus

*Acad. V. Lazaryan Dnepropetrovsk national university of railway transport
Dnepropetrovsk, street of akad. V. Lazaryan, 2. E-mail: art_vv@ukr.net, (067)5659803*

Influencing of electric parameters is considered in the article, namely closenesses of current, to scalding of impulses and frequency at the electrolytic causing of coverages on the percentage of components of alloys iron-phosphorus and iron - nickel -phosphorus. The got dependences allow to define effective electric parameters (closeness of current, scalding, frequency) which influence on the concentration of phosphorus in alloys iron-phosphorus and iron - nickel -phosphorus in the set ranges at the electrolytic causing of coverages.