

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

Дослідження структурних перетворень в сплавах Fe – Ni – P, отриманих в нерівноважних умовах електрокристалізації

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

Методами рентгеноструктурного та диференціального термічного аналізів досліджено вплив імпульсних режимів струму на структуру та термічну стійкість електроосадження Fe – Ni – P сплавів. Встановлено, що в даному інтервалі концентрацій із збільшенням вмісту фосфору в сплаві початок кристалізації зміщується в область більш високих температур. Визначено, що кінцевими продуктами розпаду при кристалізації аморфних сплавів Fe – Ni – P є рівноважні фази Fe, Ni, Ni₃P і Fe₃P. Показано, що на формування аморфної і мікрокристалічної структури та процеси структурної релаксації, суттєво впливають нерівноважні умови кристалізації, викликані величиною катодного перенапруження при імпульсному електроосадженні.

Ключові слова: структура, метали, електролітичне покриття, залізо-нікель-фосфорний сплав, імпульсний електроліз, аморфний

Стаття постуила до редакції 17.01.2012; прийнята до друку 15.03.2012.

Вступ

Поряд з різними методами отримання нерівноважного стану в металевих сплавах все більше поширення набуває електроосадження [1-4]. При кристалізації з розчинів електролітів функцію переохолодження виконує катодна перенапруг [5]. В даний час значний інтерес до методу нестационарного осадження сплавів обумовлений не тільки його ефективністю і відносною простотою, але і широкими можливостями керування кінетикою кристалізації і відповідно зміни фізико-хімічних властивостей електроосаджених сплавів [5, 6]. Інтерес до досліджень аморфних плівок Fe – Ni – P пов'язаний з їх широким використанням в машинобудуванні як зносостійких і антикорозійних покриттів [1-4]. Відсутність відомостей про вплив імпульсних режимів електроосадження на формування нерівноважної структури при кристалізації і температурну стабільність сплавів Fe – Ni – P робить дане питання актуальним. В даній роботі виконано порівняльний аналіз змін структури при отриманні та температурній стабільності в електроосаджених імпульсним і постійним струмом сплавах Fe – Ni – P.

I. Методика експерименту

Сплави Fe – Ni – P осаджували з електроліту наступного складу (в г/л): FeSO₄ · 7H₂O - 50, NiSO₄ · 7H₂O - 200, H₃BO₃ - 30, NaH₂PO₂ - 8...12. Корекція кислотності pH 2...2,5 здійснювалася додаванням 5 % розчину H₂SO₄. Осадження проводили на мідну фольгу при кімнатній температурі постійним струмом і прямокутними імпульсами струму з частотою проходження (f – 30...1000 Гц) і шпаруватістю імпульсів, що змінюється (Q – 2...32). Фазовий склад визначали на рентгєнівському дифрактометрі ДРОН 3.0 в монохроматизованому Co – K_α і Mo – K_α випромінюваннях. Криві диференціального термічного аналізу (ДТА) отримували на дериватографі Q -1500 в інертному газовому середовищі аргону зі швидкістю нагрівання 10 град/хв. В якості порівняльного еталону рівномірного нагріву використовувався порошок Al₂O₃. Ізотермічні відпали проводили у вакуумі не нижче 10⁻² Па із швидкістю нагріву 20 град/хв. Елементний склад визначали на рентгєнівських спектрометрах VRA 20, VRA 30 шляхом вимірювання інтенсивності аналітичних ліній K_α для елементів нікелю, заліза

(35 кВ, W – анод) і для фосфору (35 кВ, Rh - анод). Мікроструктуру сплавів досліджували за допомогою електронного мікроскопа ЕМВ - 110Л, зразки попередньо осаджували на ідеально гладку латунну поверхню.

II. Результати та їх обговорення

Для визначення залежності структури сплавів *Fe–Ni–P* від режимів імпульсного струму були використані розчини електролітів з такою концентрацією NaH_2PO_2 , щоб при осадженні на постійному струмі структура осаджуваних зразків була аморфною, а на найбільш жорстких імпульсних режимах (висока шпаруватість і мала частота імпульсів струму) кристалічною. Величина густини струму осадження сплавів підтримувалася постійною при всіх режимах осадження. При однаковій густині струму із зменшенням шпаруватості від 32 до 2, максимальне значення катодної перенапруги падає більш, ніж у півтори рази незалежно від концентрації NaH_2PO_2 в розчині електроліту [7, 8].

У плівках, осаджених імпульсним струмом, аморфний стан сплаву фіксувався при меншому вмісті фосфору (13 ат. %) в порівнянні з плівками, осадженими на постійному струмі (16 ат. %). Це може бути викликано тим, що при осадженні імпульсним струмом ($f = 30$ Гц, $Q = 4$) вихід металу за струмом вже становить не більше – 85 %. Відомо, що в подібних умовах при осадженні нікелевих, залізних покриттів на катоді виділяється водень, частина з якого втискується в кристалічну решітку металу [9]. Можна припустити, що цей водень замінює відсутні 2 ат. % фосфору. Крім того за рахунок збільшення поляризації катода відбувається зменшення розмірів кристалічних зародків на поверхні катода, подальше зростання, яких пригнічується внаслідок відновлення фосфору з гіпофосфіту натрію на їх гранях.

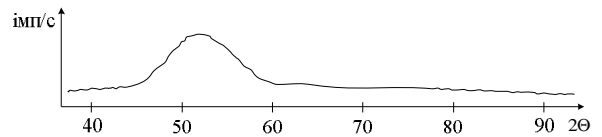


Рис. 1. Дифрактограми сплаву $Fe_{49.4}Ni_{37.6}P_{13}$ в монохроматизованому $Co-K_{\alpha}$ – випромінюванні.

На рис. 1 наведена дифрактограма сплаву $Fe_{49.4}Ni_{37.6}P_{13}$ ($Co-K_{\alpha}$ – випромінювання) отриманого імпульсним струмом на режимах ($f = 30$ Гц, $Q = 4$). Як видно з рисунку, на дифрактограмі від цього зразка спостерігається аморфне гало, аналогічно кривим розсіяння металевого скла класу метал-металоїд, що свідчить про аморфний стан сплаву.

У табл. 1 представлені залежності впливу режимів імпульсного струму на зміни катодної перенапруги і структуру плівок *Fe–Ni–P* (при концентрації в розчині електроліту NaH_2PO_2 - 10 г/л). У таблиці такі позначення: f і Q - частота і шпаруватість імпульсів струму; j - густина струму; η_{max} і η_{min} - максимальне і мінімальне значення катодної перенапруги.

Як видно з даних, наведених у таблиці, із зростанням величини поляризації катода, в результаті підвищення шпаруватості імпульсного струму і зниженні його частоти відбувається зниження концентрації фосфору в сплаві. При цьому структура сплаву плавно змінюється від аморфної при режимах ($f = 30...1000$ Гц, $Q = 2$) з вмістом фосфору в сплаві 14.5...20 ат. % до змішаної структури (аморфно - кристалічної) при 11...14.4 ат. % фосфору. Необхідно відзначити, що за своїм хімічним складом і структурою сплави, отримані на частотах 1000 Гц і вище подібні сплавам, отриманим на постійному струмі з концентрацією фосфору 19...20 ат. %.

Таблиця 1

Залежність структури плівок *Fe–Ni–P* від режимів імпульсного струму

№	Режими осадження						Структура сплаву
	f , Гц	Q	j , А/дм ²	η_{max} , В	η_{min} , В	P, %	
1	30	2	2	0.64	0.49	14.5	А
2	30	32	2	0.97	0.51	9.7	К
3	1000	2	2	0.62	0.54	20	А
4	1000	32	2	0.75	0.53	13.5	К
5	30	8	2	0.70	0.52	11.3	А+К
6	200	16	2	0.73	0.51	12.8	А+К
7	30	2	4	0.72	0.56	12.3	А+К
8	1000	2	4	0.65	0.55	18.1	А

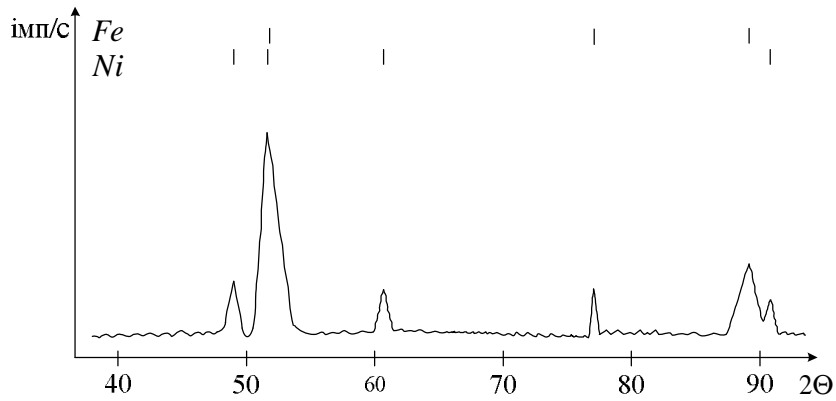


Рис. 2. Дифрактограма сплаву $Fe_{60.8}Ni_{29.5}P_{9.7}$ в монохроматизованому $Co - K_{\alpha}$ – випромінюванні.

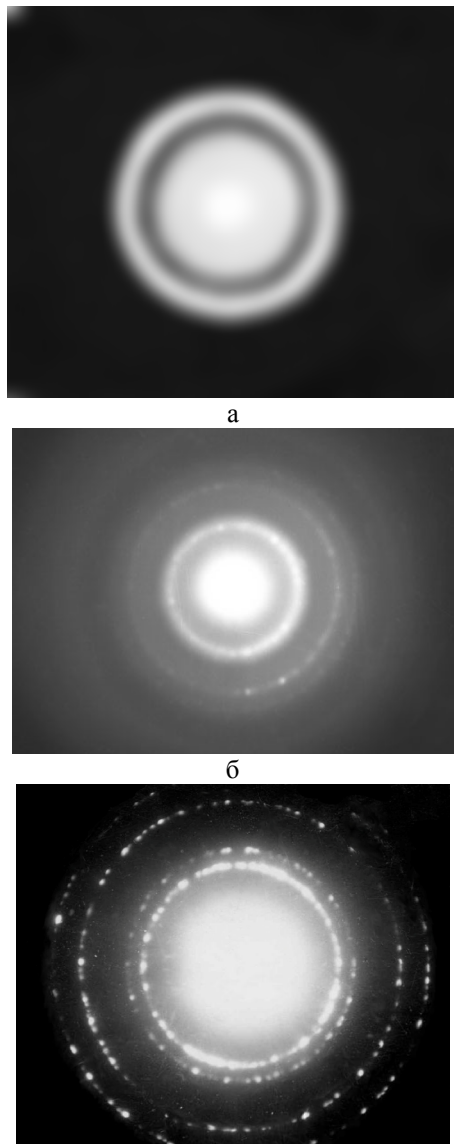


Рис. 3. Електроннограми сплавів: а) сплав $Fe_{40.8}Ni_{42.2}P_{17}$; б) сплав $Fe_{49.4}Ni_{37.6}P_{13}$; в) сплав $Fe_{53.2}Ni_{35.7}P_{11.3}$.

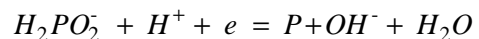
Подальше збільшення поляризації понад 0,75 В при шпаруватості струму більше 16 призводить до того, що структура сплавів стає повністю кристалічною,

про що свідчать відбиття від кристалічних площин рис. 2.

Для більш глибокого розуміння процесу утворення на поверхні катода електролітичних покриттів, сплави з аморфною структурою $Fe_{49.4}Ni_{37.6}P_{13}$ і $Fe_{40.8}Ni_{42.2}P_{17}$ були досліджені за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії, яка показала, що сплав $Fe_{40.8}Ni_{42.2}P_{17}$ дійсно є аморфним, про що свідчить чітко виражене гало (рис. 3 а). На електроннограмі покриття $Fe_{49.4}Ni_{37.6}P_{13}$ крім гало видно сильно розмиті рефлекси від кристалічних площин (рис. 3 б). Тому більш коректно буде сказати про структуру цього сплаву, що вона є не аморфною, а нанокристалічною. Для сплавів, що мають змішаний тип структури електроннограма має вигляд (рис. 3 в), на якому добре видно і відбиття від площин сильно дисперсних кристалічних фаз заліза і нікелю, і гало аморфної фази.

Для сплавів, що мають змішаний тип структури $Fe_{53.2}Ni_{35.7}P_{11.3}$ (згідно дифрактограм – аморфно-кристалічний), електроннограма має такий вигляд (рис. 3 в), з якої добре видно, що на місці колишнього гало виникають відбиття від площин кристалічних фаз, хоча і сильно розмиті. Відбиття від площин з великими індексами (у вигляді точок, розташованих на концентричних колах) стають чіткіше і більш локалізованими. Можна сказати, що структура подібних сплавів являє собою суміш високодисперсних кристалічних фаз на основі заліза і нікелю.

Щоб зрозуміти причину, чому із зростанням поляризації відбувається зниження концентрації фосфору необхідно розглянути механізм його відновлення [2]:



Як видно фосфор відновлюється з негативного аніону, підведення якого до поверхні катода з розчину електроліту відбувається в результаті конвекції цього розчину в прикатодній області, що викликано зниженням концентрації основних іонів металів поблизу катода. Оскільки катод має від'ємний потенціал, то при збільшенні поляризації

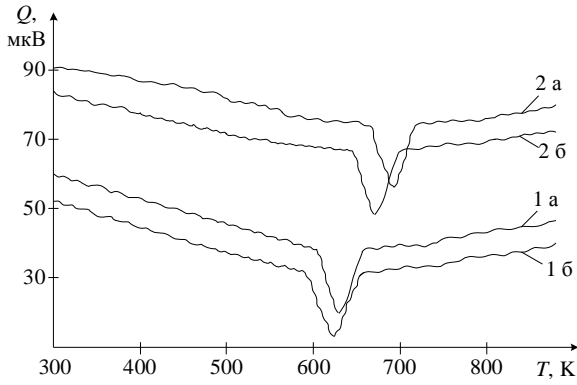


Рис. 4. Криві ДТА сплавів *Fe–Ni–P*: 1а – $Fe_{49.4}Ni_{37.6}P_{13}$ – імпульсний струм; 1б – $Fe_{49.4}Ni_{37.6}P_{13}$ – постійний струм; 2а – $Fe_{38.5}Ni_{45.6}P_{15.9}$ – імпульсний струм; 2б – $Fe_{38.5}Ni_{45.6}P_{15.9}$ – постійний струм.

його значення зміщується в більш від’ємну область, тим самим зростає сила відштовхування між катодом і аніоном гіпофосфіту. Другим, і на нашу думку, важливим чинником, що знижує концентрацію фосфору є більш інтенсивне виділення водню на поверхні катода при малих частотах і великих шпаруватостях, що призводить до утворення сидячих бульбашок, які в свою чергу, перешкоджають контакту гіпофосфіту з каталітичною поверхнею для відновлення фосфору.

Для встановлення точок фазових переходів та визначення температур ізотермічних відпалів були розглянуті криві ДТА. На рис. 4 представлені найбільш характерні криві ДТА сплавів *Fe–Ni–P* різних складів і режимів отримання. Як видно з рисунка, криві мають аналогічний характер залежності диференціального відношення температури досліджуваної плівки до еталону. З початком нагріву криві ДТА сплавів всіх складів ведуть себе без змін, а від 350 до 590 К вони монотонно знижуються, що свідчить про поступове впорядкування аморфної структури. Перше перетворення, що відповідає за виділення в аморфній матриці кристалічних фаз $\alpha-Fe$ з ОЦК і $\gamma-Ni$ з ГЦК ґратками в сплавах $Fe_{49.4}Ni_{37.6}P_{13}$ отриманих

на постійному струмі (крива 1б) починається при температурі 590 К. У плівках того ж складу, отриманих на імпульсному струмі, це перетворення починається при температурі 603 К (крива 1а). При збільшенні вмісту фосфору в плівках понад 16 ат. % відбувається зміщення температури кристалізації в бік високих температур. Так, для сплавів $Fe_{38.5}Ni_{45.6}P_{15.9}$ кристалізація починається при температурах 644 та 663 К відповідно для режимів осадження на постійному та імпульсному струмі (криві 2б і 2а).

При подальшому збільшенні температури протікають процеси перетворення, які пов’язані з подальшим виділенням і збільшенням частки кристалічної фази, а також утворенням фосфідів Ni_3P і Fe_3P з решти аморфної фази. Збільшення температури відпалу до 780 К призводить до остаточного розпаду аморфної фази, структура покриття представляла собою суміш кристалічних фаз, основних металів і їх фосфідів. Таким чином, було встановлено, що в результаті нагрівання процес кристалізації в сплавах з меншим вмістом фосфору відбувається більш інтенсивно і настає при менших температурах. Необхідно зазначити, що отримання аморфних покриттів за допомогою імпульсного струму дозволяє збільшити температуру їх кристалізації на 17 - 20 градусів, в порівнянні з плівками, осадженими в більш рівноважних умовах, тобто на постійному струмі. В результаті аналізу кривих ДТА були обрані точки ізотермічних відпалів 590, 650, 710, 770, 830, 890, 950 К, що дозволило дослідити температурну стабільність досліджуваних плівок.

У табл. 2 представлені зміни в структурі сплавів *Fe–Ni–P* після ізотермічних відпалів. У плівках з вмістом фосфору менше 13 ат. % вже при 590 К відбувається виділення $\gamma-Ni$ і $\alpha-Fe$, що свідчить про присутність кристалічного $\gamma-Ni$ і $\alpha-Fe$ в початковому стані. Сплави всіх складів, отримані імпульсним струмом, більш термостійкі, ніж плівки, отримані на постійному струмі. З підвищенням концентрації фосфору температурна стабільність плівок зростає, що викликано гальмуванням процесів зародження кристалічних фаз в більш неупорядкованих сплавах.

На рис. 5 представлені дифрактограми плівки

Таблиця 2

Залежність структури плівок *Fe–Ni–P* від температур відпалів

Склад сплавів	450 К	590 К	650 К	700 К	780 К	850 К
$Fe_{60.8}Ni_{29.5}P_{9.7}$	A+ α	A+ α + γ	A+ α + γ + δ	α + γ + δ	α + γ + δ	α + γ + δ
$Fe_{50.3}Ni_{36.9}P_{12.8}$	A+ α	A+ α	A+ α + γ + δ	α + γ + δ	α + γ + δ	α + γ + δ
$Fe_{38.5}Ni_{45.6}P_{15.9}$	A	A	A+ α + γ	A+ α + γ + δ	α + γ + δ	α + γ + δ
$Fe_{36.8}Ni_{46}P_{18.2}$	A	A	A	A+ α + γ + δ	α + γ + δ	α + γ + δ

Примітка. А - аморфна фаза, α - фаза ОЦК заліза, γ - фаза ГЦК нікелю, δ - суміш фосфідів Fe_3P і Ni_3P .

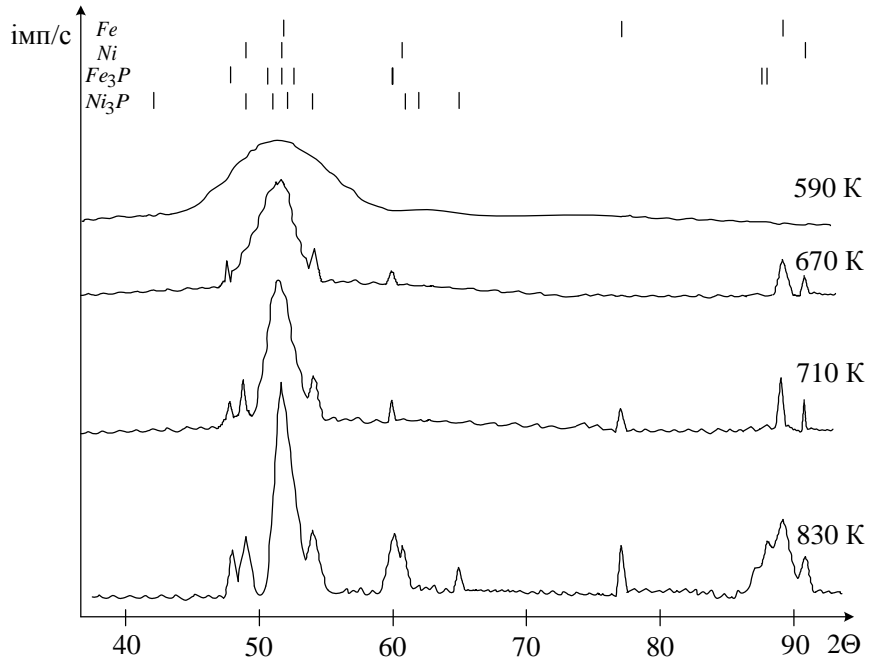


Рис. 5. Дифрактограми плівки $\text{Fe}_{38.5}\text{Ni}_{45.6}\text{P}_{15.9}$ (Co-K_α - випромінювання) після ізотермічних витримок.

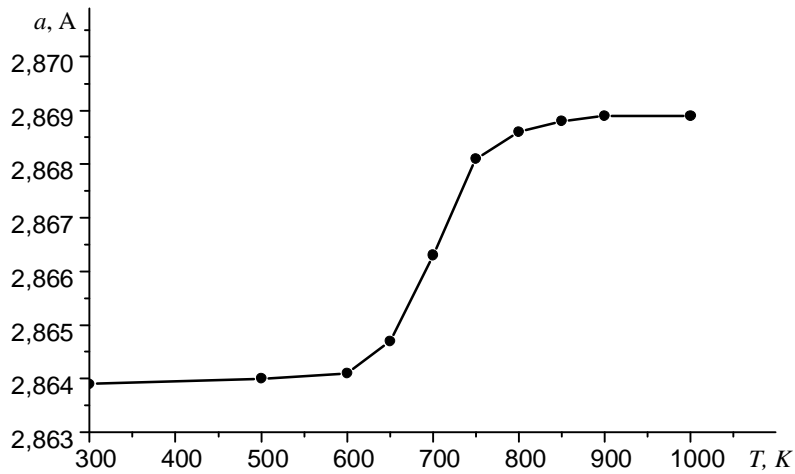


Рис. 6. Залежність параметра кристалічної решітки α - Fe від температур ізотермічних відпалів.

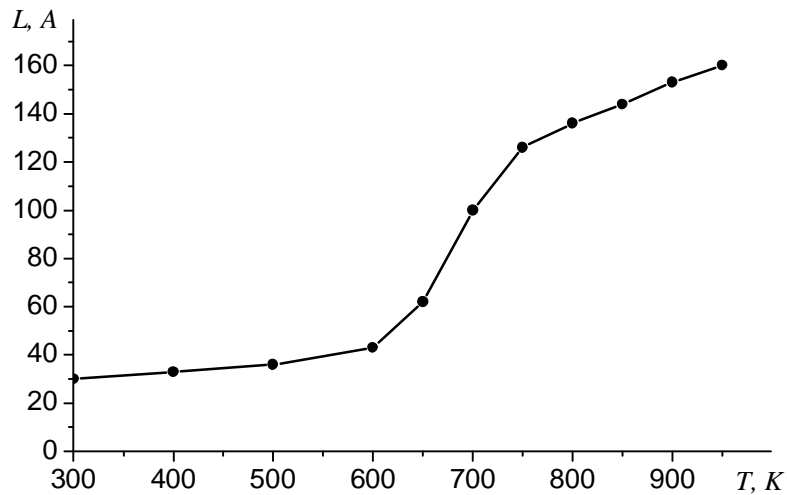


Рис. 7. Зміна розмірів ОКР в сплаві Fe-Ni-P в залежності від температур відпалів.

$Fe_{38.5}Ni_{45.6}P_{15.9}$ ($Co-K_{\alpha}$ - випромінювання), після ізотермічних витримок (протягом 30 хв), за якими можна простежити процес кристалізації сплаву. Як впливає з рентгенограм, температура відпалу 670 К не призводить до суттєвої зміни в плівках $Fe_{38.5}Ni_{45.6}P_{15.9}$ і основною структурною складовою залишається аморфна фаза зі слідами зароджуваних кристалічних фаз $\gamma-Ni$ та $\alpha-Fe$. Кінцевими продуктами кристалізації аморфних і нанокристалічних сплавів $Fe-Ni-P$ є рівноважні фази металів і фосфідів.

На рис. 6 приведена залежність параметра решітки кристалічного $\alpha-Fe$ в сплаві $Fe_{60.8}Ni_{29.5}P_{9.7}$ з кристалічною структурою від температур ізотермічних відпалів. Параметр решітки заліза визначається за інтерференційним максимумом (220) [10]. Як видно (рис. 6), із зростанням температури відпалу до 610 К параметр решітки майже не змінювався, залишаючись рівним 2.8639 Å.

Зі збільшенням температури відпалу від 615 К до 770 К параметр решітки твердого розчину $\alpha-Fe$ різко збільшується до 2.8682 Å. Це можливо пов'язано з розпадом твердого розчину фосфору в сплаві. Спочатку менший параметр решітки у вихідних сплавах говорить про те, що фосфор утворює в сплавах тверді розчини заміщення, оскільки радіус його атома дорівнює $r_p = 1,1$ Å, а заліза $r_{Fe} = 1,27$ Å, що і призводить у вихідних зразках до меншого параметру a (еталонне значення чистого заліза 2.8664 Å). При подальшому підвищенні температури до 850 К параметр решітки плавно збільшується до 2.8689 Å, надалі практично не змінюючись з ростом температури, що свідчить про перехід сплаву в рівноважний стан. Більше значення a відпаленого покриття в порівнянні з еталонним $\alpha-Fe$, пов'язано з тим, що ОЦК решітка заліза містить нікель, а сплави на основі заліза з нікелем характеризуються збільшенням параметра a [11]. Крім того, при рівноважному розчиненні фосфору в залізі його концентрація не перевищує 1.3 ат. % і він утворює тверді розчини вбудовування, розташовуючись в тетраедричних порожнинах ОЦК решітки, тим самим збільшуючи її обсяг, відповідно і параметр a .

На рис. 7 приведена залежність розмірів областей когерентного розсіювання (ОКР) в сплаві $Fe_{40.8}Ni_{42.2}P_{17}$ в залежності від температур ізотермічних відпалів. Розміри блоків мозаїки визначали за фізичним уширенням інтерференційного максимуму площини (200) для нікелю та по формулі Селякова-Шеррера [10]. Як видно з рисунка, зі зростанням температури відпалу до 703 К розміри ОКР збільшуються від 30 до 130 Å.

При підвищенні температури до 950 К розміри ОКР зростають до 160 Å, що підтверджує подальший процес кристалізації аморфного сплаву $Fe_{40.8}Ni_{42.2}P_{17}$.

Висновки

1. На формування аморфного стану в сплаві $Fe-Ni-P$ помітний вплив чинять нерівноважності процесу кристалізації при імпульсному електроосажденні, яка залежить від швидкості зміни катодної перенапруги. При імпульсному осажденні аморфний стан в сплаві $Fe-Ni-P$ досягається при меншому (13 ат. %) вмісті фосфору, ніж в плівках, отриманих на постійному струмі (більше 16 ат. %).
2. В процесі нагрівання аморфних і нанокристалічних сплавів $Fe-Ni-P$ кристалізація починається при температурі вище 590 К з виділенням з аморфної складової фаз кристалічного $\gamma-Ni$ і $\alpha-Fe$. При подальшому підвищенні температури відбувається формування фосфідів заліза і нікелю Ni_3P , Fe_3P з одночасним збільшенням частки кристалічної фази основних металів. Кінцевими продуктами розпаду аморфних сплавів $Fe-Ni-P$ при нагріванні вище 800 К є суміш рівноважних фаз $\alpha-Fe + \gamma-Ni + Ni_3P + Fe_3P$.
3. На кінетику кристалізації аморфних і нанокристалічних сплавів $Fe-Ni-P$ впливає не тільки вміст фосфору, а й нерівноважні умови процесу кристалізації при імпульсному електроосажденні. У сплавах з однаковою концентрацією фосфору, отриманих на імпульсних режимах осаждення, початок кристалізації зсувається в область більш високих температур, ніж в плівках, отриманих на постійному струмі. Цей факт пояснюється, як великим розупорядкуванням в структурі ближнього порядку, так і гальмуванням процесів кристалізації, внаслідок утворення пересичених твердих розчинів заміщення фосфору в металі.

Заблудовський В.О. – д.т.н., професор, завідувач каф. фізики;

Ганич Р.П. – асистент каф. фізики;

Артемчук В.В. – к.т.н., доцент каф. електрорухомого складу.

[1] A. Garcia-Arribas, M.L. Fdez-Gubieda, I. Orue, J.M. Barandiaran. Correlation between structure and magnetic behavior of Fe-P amorphous alloys // *Phys. Rev. B*, **52**(17), pp. 12805-12812 (1995).

- [2] К.М. Горбунова, Ю.М. Полукаров. Электроосаждение сплавов // *Итоги науки и техники. Серия «Химия»*. – ВИНТИ, М. Вып.1. сс. 59-113 (1966).
- [3] K.A. Sanders The crystallization of an electrodeposited nickel-phosphorus alloy studied by X-ray diffraction and differential scanning calorimetry // *J. Undergrad. Res. Phys.* **5**(1), pp. 9-14 (1986).
- [4] V. Hofmann, K.G. Weil. Electrochemical observation of phase transition in thin films of iron-nickel-phosphorus alloys // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **95**(11), pp. 1482-1484 (1991).
- [5] Н.А. Костин, В.С. Кублановский, В.А. Заблудовский. *Импульсный электролиз*. Наукова думка, Киев. 168 с. (1989).
- [6] V.A. Zabudovsky, E.Ph. Shtapenko, R.Ph. Ganich a.o. The Application of Program-Controlled Pulsed Current for Obtaining Metallic Coatings with Specific Properties // *Transaction of the Institute of Metal Finishing.* **78**(3). pp. 110-112 (2000).
- [7] N. Fensneche, A.M. Chaze, C. Coddet Effect of pH and current density on the magnetic properties of the electrodeposited Co-Ni-P alloys // *Surface and Coatings Technology*, (88), pp. 264-268 (1996).
- [8] В.В. Бондар, Ю.М. Полукаров. Электроосаждение сплавов аморфного строения // *Труды 1 Украинской Республиканской Конференции по электрохимии. Ч.1*. Наукова думка, Киев. сс.204-214 (1973).
- [9] В.А. Заблудовский Условия образования пересыщенного твердого раствора внедрения водорода в никеле при импульсном электролизе // *Электрохимия*, **21**(7), сс. 874-877 (1985).
- [10] С.С. Горелик, Ю.Ф. Скаков, Л.Н. Расторгуев. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. МИСИС, М. 328 с. (1994).
- [11] А.М. Холл. *Никель в чугунах и сталях: Пер. с англ. / под. ред. С.М. Винарова*. Металлургия, Москва. 571 с. (1963).

V. Zabudovskiy, R. Ganich, V. Artemchuk

Investigation of Structural Transformations in Alloys Fe – Ni – P Obtained in Nonequilibrium Conditions Electrocrystallization

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

Methods of X-ray diffraction and differential thermal analysis of the effect of pulse current regimes on the structure and thermal stability of electrodeposition of Fe – Ni – P alloys. Found that in this concentration range with increasing phosphorus content in the alloy solidification start shifting to the region of higher temperatures. Determined that the final decomposition products during the crystallization of amorphous Fe – Ni – P alloys is the equilibrium phase Fe, Ni, Ni₃P and Fe₃P. It is shown that the formation of amorphous and microcrystalline structure and processes of structural relaxation substantially affect non-equilibrium conditions of crystallization caused by the size of cathodic overvoltage by pulsed electrodeposition.