

**Міністерство освіти і науки України
Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара**

ГАНИЧ РУСЛАН ПИЛИПОВИЧ

УДК 539.213:548.5:669.15

**СТРУКТУРА Й ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА,
ОТРИМАНИХ ЗА ДОПОМОГОЮ ІМПУЛЬСНОГО ЕЛЕКТРОЛІЗУ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

**Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук**

Дніпро – 2019

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Дніпровському національному університеті залізничного транспорту імені академіка В. Лазаряна МОН України

Науковий керівник:

доктор технічних наук, професор
**Заблудовський Володимир
Олександрович,**
Дніпровський національний університет
залізничного транспорту імені академіка
В. Лазаряна, м. Дніпро, професор кафедри
фізики

Офіційні опоненти:

доктор фізико-математичних наук,
професор
Лоскутов Степан Васильович,
Запорізький державний технічний
університет, м. Запоріжжя,
завідувач кафедри фізики

доктор фізико-математичних наук, доцент
Рябцев Сергій Іванович,
Дніпровський національний університет
імені Олеся Гончара, м. Дніпро,
завідувач кафедри експериментальної
фізики

Захист відбудеться «14» лютого 2020 р. о 14¹⁵ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.051.02 Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара за адресою: 49010, м. Дніпро, вул. Наукова, 9, корп. 12, ауд. 512.

З дисертацією можна ознайомитися у Науковій бібліотеці Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара за адресою: 49010, м. Дніпро, вул. Казакова, 8.

Автореферат розісланий «23» грудня 2019 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 08.051.02



О. М. Галдіна

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Розвиток сучасної техніки, особливо наукоємних технологій, створює необхідність у розробці матеріалів і покриттів з поліпшеними фізико-хімічними властивостями. Актуальність даної потреби привела до створення різноманітних методів отримання та нанесення металевих покриттів, таких як: вакуумне напилення, катодне розпилення, іонно-плазмове напилення, хімічне осадження і т.і. Одним з найбільш технологічно простих і економічно ефективних методів отримання покриттів є метод електроосадження. Практика показала, що найбільш ефективним способом отримання електролітичних покриттів у порівнянні з електроосадженням при постійному струмі є використання імпульсного струму, який характеризується такими параметрами, як частота, шпаруватість і форма імпульсів.

Управління цими параметрами у процесі електрокристалізації дозволяє керовано впливати на структуру утворюваних покриттів, що дає можливість значно розширити спектр поліпшених фізико-хімічних властивостей сплавів у порівнянні зі сплавами, отриманими на постійному струмі.

Процес нестаціонарної електрокристалізації сприяє утворенню нерівноважних (частково аморфних) структур, які також виникають в результаті надшвидкого гартування сплавів з рідкого стану. Сплави з аморфною структурою є новим перспективним класом промислових матеріалів, призначених для використання в приладах і пристроях сучасної техніки. На даний час інтерес до сплавів з аморфною структурою на основі металів підгрупи заліза з металоїдами постійно зростає у зв'язку з поширенням використанням даної групи металів у промисловості. Залежно від вмісту металоїдів в цих сплавах реалізовується аморфна, аморфно-кристалічна або кристалічна структура, що у свою чергу суттєво впливає на фізико-хімічні властивості сплавів (міцність, зносо- та корозійну стійкість, намагніченість насичення), покращуючи їх порівняно з властивостями сплавів, отриманих за допомогою постійного струму.

Таким чином, дослідження впливу імпульсного струму на кінетику утворення і зростання металевих фаз на поверхні катода, структури і властивостей сплавів на основі заліза є на сьогодні актуальним завданням.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалася в рамках тематики кафедри фізики Дніпровського національного університету залізничного транспорту імені академіка В. Лазаряна та в рамках держбюджетних тем: «Підвищення корозійної стійкості деталей рухомого складу шляхом нанесення аморфних покриттів» (№ держреєстрації 0108U001845), «Підвищення функціональних властивостей деталей рухомого складу методом нанесення металевих покриттів» (№ держреєстрації 0110U000332).

Мета і завдання дослідження. Метою даної роботи є встановлення фізичних закономірностей та механізмів формування структури і фазового

складу сплавів на основі заліза під дією імпульсного струму і керування їх властивостями.

Поставлена мета досягалася шляхом вирішення наступних завдань:

- дослідити кінетику утворення і росту кристалічних зародків та побудувати математичну модель, яка б дозволила розраховувати лінійні розміри кристалітів в залежності від величини перенапруження;
- провести експериментальні дослідження структури та фазового складу, отриманих за різних режимів електролітичних покриттів;
- визначити критичні значення концентрації фосфору в плівках Fe-P та Fe-Ni-P, отриманих імпульсним струмом, за яких у сплавах починає формуватися аморфна структура;
- дослідити залежність структури покриттів, що містять фосфор, від температури відпалів та визначити межі температурної стабільності аморфного стану;
- визначити залежність між фізичними властивостями отриманих покриттів та їх структурою, фазовим складом і текстурою;

Об'єкт дослідження – фізичні закономірності формування кристалічних і аморфних фаз в електролітичних сплавах, які отримані з використанням імпульсного струму.

Предмет дослідження – взаємозв'язок і вплив параметрів імпульсного струму на процеси кристалізації електролітичних сплавів, їх структуру, стадії переходу до рівноважного стану та фізичні властивості.

Методи дослідження. Експериментальні дослідження структури і фазового складу Fe, Fe-Ni, Fe-P і Fe-Ni-P покриттів здійснювалися за допомогою рентгеноструктурного аналізу. Хімічний склад і кінетику фазових перетворень у плівках визначали рентгеноспектральним і дериватографічним методами. Морфологію поверхні та структуру поперечного перерізу сплавів досліджували за допомогою металографічної і електронної мікроскопії. Для вивчення властивостей електролітичних покриттів застосовували: магнітометричні, трибометричні, термогравіметричні та оптичні методи. Вольт-амперні залежності отримували за допомогою гальваностатичного і потенціостатичного режимів.

Наукова новизна отриманих результатів. У дисертаційній роботі одержано такі нові наукові результати:

1. В рамках класичної теорії зародкоутворення запропоновано модель, яка дозволяє розрахувати розміри кристалітів в електролітичних сплавах при великих катодних пересиченнях.
2. Вперше в залізо-нікелевих сплавах, отриманих за великих пересичень, виявлено збільшення області існування α -твердого розчину до ≈ 30 ат. % Ni.
3. За допомогою імпульсних режимів осадження отримані сплави Fe-P і Fe-Ni-P, які мали аморфну структуру при менших концентраціях фосфору (13-14 ат. %) у покриттях порівняно зі сплавами, отриманим за допомогою постійного струму (16-17 ат. %).

4. Вперше в умовах нерівноважної електрокристалізації у кристалічних сплавах Fe-P і Fe-Ni-P отримано пересичені тверді розчини заміщення з концентрацією фосфору (5–8 ат.%), що перевищує рівноважні концентрації (0,6–0,8 ат. %).

5. Вперше показано можливість управління магнітними властивостями сплавів у широкому діапазоні від магнітом'яких з коерцитивною силою (H_c) ≈ 80 А/м до магнітожорстких: 3,3–3,5 кА/м у сплавах Fe-P і 8,5–8,9 кА/м у сплавах Fe-Ni-P.

Практичне значення отриманих результатів. За результатами дослідження структури і фізичних властивостей сплавів на основі заліза, отриманих за допомогою електрокристалізації, встановлено їх прямий зв'язок із параметрами струму. Використання імпульсного струму дозволяє, в залежності від режимів електроосадження, отримувати сплави з рівноважною або метастабільною (аморфною) структурою, чинити вплив на їх хімічний та фазовий склад.

Запатентовано способи отримання сплавів залізо-фосфор, нікель-фосфор з аморфною структурою за допомогою імпульсного струму. Результати роботи можуть бути використані при застосуванні сплавів в якості магнітних екранів, магнітопроводів, а також покриттів, що мають високу зносостійкість.

Особистий внесок здобувача. Автор здійснив самостійний пошук та провів аналіз літературних даних. Разом із науковим керівником обговорено тему і задачі дослідження, вибір експериментальних методик та теоретичних підходів для побудови математичної моделі.

Експериментальну частину дисертації, в яку входять отримання покриттів, проведення їх рентгеноструктурного аналізу, металографічного дослідження поверхонь та механічних властивостей, виконано здобувачем самостійно.

Високотемпературний диференційний термічний аналіз та корозійні дослідження здійснено в Українському державному хіміко-технологічному університеті (м. Дніпро). Електронну мікроскопію та морфологію поверхонь електролітичних покриттів було виконано в Інституті електрозварювання ім. Є.О. Патона (м. Київ) та в Українському державному інституті мінеральних ресурсів (м. Дніпро). Дослідження магнітних властивостей сплавів були проведені на базі Дніпровського національного університету ім. Олеся Гончара (м. Дніпро).

Автор розробив математичну модель та провів відповідні розрахунки. З науковим керівником обговорено одержані результати, сформульовано висновки та практичні рекомендації. Права співавторів у спільних публікаціях не порушено.

Достовірність наукових результатів. Отримання результатів забезпечувалось використанням стандартних експериментальних методів і сучасних приладів, юстування приладів з використанням загальноприйнятих еталонів, які узгоджені з існуючими літературними даними.

Апробація результатів роботи. Основні результати роботи доповідалися та обговорювалися на 24 наукових конференціях, зокрема: XVII Международной школе-семинаре «Новые магнитные материалы микроэлектроники» (Москва, 2000); IX, X, XI Национальной конференции по росту кристаллов (Москва, 2000, 2002, 2004); Xth International Metallurgical and Material Conference “Metal 2001” (Ostrava, Czech Republic, 2001); 9-й Международной научно-практической конференции «Организация и технологии ремонта машин, механизмов, оборудования» (Киев, 2001); 14-ом Международном симпозиуме “Тонкие пленки в оптике и электронике” (Харьков, 2001, 2002); 3-й Международной конференции “Инженерия поверхности и реновация изделий” (Ялта, 2003); 5-й Международной конференции «Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов» (Харьков, 2004); I-ой Международной научно-практической конференции «Электромагнитная совместимость на железнодорожном транспорте» (Днепропетровск, 2007); VIII, IX, X, XIV Міжнародній конференції «Фізика і технологія тонких плівок» (Івано-Франківськ, 2001, 2003, 2005, 2013); XI Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп’ютерного конструювання матеріалів» (Київ, 2018); 72, 77–79-й Міжнародній науково-практичній конференції «Проблеми та перспективи розвитку залізничного транспорту» (Дніпро, 2012, 2017–2019).

Крім цього матеріали дисертації неодноразово обговорювалися на наукових семінарах кафедри фізики Дніпровського національного університету залізничного транспорту імені академіка В. Лазаряна та на кафедрі експериментальної фізики і фізики металів Дніпровського національного університету ім. Олеся Гончара.

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 14 статей у наукових фахових журналах (у тому числі 6 статей у виданнях, які входять до міжнародних баз, зокрема 4 статті у Scopus та 2 – Web of Science), 12 тез у збірниках доповідей міжнародних конференцій. Отримано три патенти України.

Структура і обсяг дисертації. Дисертація складається з вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел та додатку. Повний обсяг складає 176 сторінок, 66 рисунків, 11 таблиць і 21 сторінку списку використаних джерел, що містить 187 посилань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність обраної теми, сформульовано мету і задачі роботи, визначено наукову новизну, практичне значення та особистий внесок здобувача, а також наведено дані щодо апробації матеріалів дисертаційної роботи та публікацій за темою досліджень.

У першому розділі наведені літературні дані щодо застосування нестационарних режимів електролізу для отримання металевих покриттів і сплавів на катоді. Розглядається вплив параметрів змінного струму на структуру, фазовий склад і морфологію поверхні в утворюваних покриттях.

Наведені методи отримання метастабільних і аморфних структур в металах і сплавах: лазерне випромінювання (в імпульсних режимах) і швидкісне охолодження з розплаву. Показано переваги та недоліки кожного з методів. Вказані умови і критерії утворення аморфного стану в електролітичних осаджених металах і сплавах. Детально розглянуто формування аморфних сплавів з розчинів електролітів.

Критично проаналізовані залежності структури і фізико-хімічних властивостей електролітичних покриттів металів підгрупи заліза від умов їх отримання.

У другому розділі наведені склади електролітів, з яких відбувалось електроосадження сплавів Fe, Fe-Ni, Fe-P, Fe-Ni-P, та надано використані режими імпульсного струму.

Дослідження фазового складу і структури металевих покриттів проведено рентгеноструктурними методами на дифрактометрі ДРОН-2.0 в монохроматизованому $\text{Co-K}\alpha$ та $\text{Mo-K}\alpha$ випромінюванні і методами електронної мікроскопії на растровому (РЕММА-102-2) та трансмісійному (ЕМВ-100Л) мікроскопах. Дослідження елементного складу проведено на рентгенівських спектрометрах VRA-20, VRA-30.

Криві диференційного термічного аналізу одержано на дериватографі Q-1500. Для дослідження магнітних властивостей використовували вібраційний магнітометр ВМ-3ДР520-00. Питомий електроопір вимірювали за допомогою високоомного потенціометра.

Мікроструктуру і морфологію поверхні досліджували металографічним методом із використанням оптичних мікроскопів МІМ-8 і НЕОРНОТ-21. Для визначення мікротвердості використовували прилад ПМТ-3. Коефіцієнт відбиття визначали на приладі SPEKOL-11.

Випробування на зносостійкість проводились на машині тертя СМЦ-2, а корозійні дослідження були проведені в кліматичній камері гравіметричним методом.

В третьому розділі представлені результати дослідження впливу величини катодного перенапруження (η), яке виникає в момент дії імпульсного струму, на структуру, морфологію і фазовий склад залізних і залізо-нікелевих покриттів. Наведено розрахункові дані кінетики утворення і зростання кристалічних зародків у процесі змінної електрокристалізації.

Встановлено, що в імпульсних режимах електроосадження на катоді створюються пересичення на порядок більші, ніж на постійному струмі. Такі великі пересичення, що виникають в момент дії електричного імпульсу, призводять до того, що розміри утворюваних критичних зародків на поверхні катода співрозмірні з зародками (2,5–8 нм), які виникають в металевих плівках, отриманих у процесі надшвидкісного гартування з рідкого стану, що відповідає швидкостям охолодження розплавів – 10^5 – 10^6 К/с.

Покриття заліза і сплавів залізо-нікель були отримані з сульфатних розчинів електролітів імпульсним струмом частотою 30–1000 Гц і шпаруватістю 2–32. Дослідження осаджених сплавів Fe-Ni показало, що їх хімічний склад залежить від ступеня перенапруги на катоді, яке задається параметрами струму – частотою і шпаруватістю, а саме: зі збільшенням перенапруги склад сплавів збагачувався залізом, максимальна концентрація якого в сплаві при $\eta=0,55$ В досягала 70,3 ат. %. Найменший вміст заліза фіксувався на постійному струмі – 41,3 ат. %, що пояснюється незначним перенапруженням на катоді ($\eta=0,14$ В).

Проведені рентгеноструктурні дослідження залізо-нікелевих сплавів показали, що в залежності від співвідношення між концентраціями заліза і нікелю структура сплавів може бути одно- або двофазна з об'ємно-центрованою кубічною (ОЦК) та гранецентрованою кубічною (ГЦК) решітками.

Відмінність у фазовому складі між електролітичними і металургійними сплавами Fe-Ni полягає в тому, що електролітичні сплави на основі заліза (>70 ат.%) формувалися однофазними, область існування фази з ОЦК решіткою збільшувалася у порівнянні з металургійними сплавами, в яких при 7–10 ат. % нікелю поряд з ОЦК фазою спостерігалася формування і ГЦК фази. Двофазний склад сплавів спостерігався при концентрації нікелю в інтервалі 30–48 ат. %, при більшому його вмісті у сплавах формувалася тільки ГЦК решітка.

Аналіз дифрактограм, отриманих від поверхонь катоду, показав, що із зростанням ступеня катодного перенапруження дифракційні максимуми розширюються і зсуваються у бік великих кутів, порівнянно з еталонами. Це свідчить про формування в покриттях великої кількості точкових і лінійних (густина дислокацій $\rho=10^{10}-10^{11}$ см⁻²) дефектів, а також подрібнення розмірів блоків мозаїки до 60–90 нм в залізних та 40–50 нм в залізо-нікелевих покриттях.

Проведені металографічні дослідження торцевих шліфів катодних осадів виявили зміну характеру їх зростання. Для малих пересичень був характерний стовпчастий ріст зародків (рис. 1), який зі збільшенням пересичення змінювався на пошаровий (рис. 2). Товщина шарів зі збільшенням перенапруження змінювалася від 0,3–0,6 мкм до 0,05–0,1 мкм.



Рис. 1. Структура заліза в поперечному перерізі 1000 Гц, $\times 500$



Рис. 2. Структура заліза в поперечному перерізі $f=100$ Гц, $Q=32$, $\times 800$

Електронно-мікроскопічні дослідження морфології поверхні показали (рис. 3–5), що при малих пересиченнях формуються покриття із чітко спостережуваною структурою зерен. Збільшення перенапруги на катоді призводить до зменшення розмірів кристалітів. Вони представляють собою фрагменти неправильної форми з гранями у формі сходинок, що свідчить про їх пошаровий ріст. Подальше збільшення поляризації до 0,45–0,5 В призводило до подрібнення фрагментів субзерен, які ставали співрозмірними з розмірами блоків мозаїки $\sim 60\text{--}100$ нм, в результаті отримана структура характеризується високою дисперсністю.



Рис. 3. Поверхня електролітичного заліза, отримана на постійному струмі $\times 20000$



Рис. 4. Поверхня сплаву $\text{Fe}_{55.9}\text{Ni}_{44.1}$, отриманого імпульсним струмом $f=200$ Гц, $Q=8$, $\times 13000$



Рис. 5. Поверхня сплаву $\text{Fe}_{70.3}\text{Ni}_{29.7}$, отриманого імпульсним струмом $f=30$ Гц, $Q=32$, $\times 25000$

Дослідження дефектності структури показало зростання густини дислокацій від 10^9 до 10^{11} см^{-2} . Структура покриттів, отриманих на частотах 1000 Гц, характеризується формуванням субзеренних меж полігонального типу, дезорієнтування фрагментів всередині зерен не перевищувало 1° . Основна кількість структурних недосконалостей була зосереджена в міжблочних і міжзеренних межах.

Зі збільшенням перенапруження переважним механізмом формування плівок ставало некогерентне зародкоутворення, що призводило до формування в покриттях двійників, концентрація яких з подальшим зростанням пересичення зростала і призводила до їх трансформації в дефекти упаковки деформаційного типу з дезорієнтуванням фрагментів до 5° .

Порівняння періодів решіток електролітичних сплавів у початковому та відпаленому стані показало, що при малих пересиченнях, за рахунок виділення водню на катоді та проникнення його в кристалічну решітку, відбувалося збільшення її періоду, при цьому в сплавах виникали внутрішні напруги стиснення. Відносна зміна періоду решітки ($\Delta a/a$) складала $-(0,4 \div 0,6) \cdot 10^{-3}$.

Зі збільшенням пересичення іони металів, що осаджуються на поверхні катода, не встигають дифундувати до рівноважних станів і, як наслідок, сплави стають перенасичені вакансіями. Спотворення, які викликані проникненням атомів водню в кристалічну решітку, компенсуються

утворюваними вакансіями і дією напруги розтягнення. Знак напруги змінювався і викривлення періоду решітки досягало $-(1,1 \div 1,4) \cdot 10^{-3}$.

Проведений відпал Fe і Fe-Ni плівок при температурі 523 К призвів до десорбції водню з покриттів за рахунок розпаду їх пересичених твердих розчинів та часткового зняття внутрішніх напружень. Збільшення температури відпалу до 693 К і початку процесів рекристалізації переводило сплави у стан, близький до рівноважного: області когерентного розсіювання (ОКР) збільшувалися до 330–390 нм, а густина дислокацій зменшувалась до 10^8 см^{-2} . В залізо-нікелевих сплавах, які мали ОЦК решітку, відпал при 693 К призвів до часткового розпаду α -фази на основі заліза з утворенням фази на основі нікелю з ГЦК решіткою.

При температурах відпалу 523 та 693 К були проведені дослідження зміни питомого опору сплавів з метою визначення енергії активації міграції точкових дефектів. Отримані значення енергії активації не перевищували 0,5–0,6 еВ, що значно менше енергії утворення й міграції моновакансій у нікелі та залізі (1,4 еВ та 1,5 еВ). Це дало можливість припустити, що через утворення великого надлишку вакансій при імпульсному електролізі відбувається їх об'єднання в пари (дивакансії), яке призводить до зменшення їх сумарної поверхні і виграшу в поверхневій енергії, одночасно забезпечуючи їх стійкість у часі, а також можливе утворення комплексу вакансія – атом водню.

В електролітичних покриттях рентгеноструктурні дослідження виявили формування аксіальних текстур. З ростом перенапруги на катоді від 0,21 В до 0,57 В у залізних плівках вісь текстури змінювалася в наступній послідовності: $\langle 112 \rangle \rightarrow \langle 112 \rangle + \langle 111 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle$. При цьому частка досконалості текстури зростала від 18 % до 56 %, а кут розсіювання досягав мінімального значення 3° – $4,5^\circ$. У бінарних сплавах Fe-Ni, що формувалися при великих пересиченнях та мали ОЦК структуру, реалізовувалася аксіальна текстура з віссю $\langle 111 \rangle$ зі ступенем розсіювання 6° – 7° .

При порівнянні текстур сплавів на основі нікелю з ГЦК решіткою та текстур у чистому нікелі було встановлено, що для чистого нікелю характерно формування подвійної текстури $\langle 110 \rangle + \langle 100 \rangle$, у той час як в сплавах формувалася текстура $\langle 110 \rangle$, частка досконалості якої не перевищувала 21 %, і кут розсіювання становив 9° .

У сплавах, що містять суміш фаз з ОЦК та ГЦК структурою, текстура не спостерігалася. Дослідження показали, що текстура сплавів на основі нікелю більш чутлива до ступеня легування, ніж текстура заліза.

Беручи до уваги, що від структури, що формується в електролітичних покриттях, залежать їх фізико-хімічні властивості, була запропонована модель, яка дозволяє отримати взаємозв'язок між розмірами кристалітів в покритті і величиною перенапруги на катоді.

У рамках класичної теорії зародкоутворення Зельдовича була розроблена модель за механізмом Странського – Крастанова, згідно якій при великих пересиченнях на катоді зростання зародків кристалів металів

підгрупи заліза, внаслідок їх пасивації, здійснюється пошарово (тангенціально).

Для визначення розмірів кристалітів була використана формула Колмогорова, яка дозволяє розрахувати частку незаповненої зародками поверхні в залежності від часу $q(t)$

$$q(t) = \exp\left(-\frac{\pi \cdot J \cdot v^2 \cdot t^3}{3}\right), \quad (1)$$

де v – тангенціальна швидкість росту фронту зародка кристала уздовж поверхні; J – швидкість, з якою виникають зародки в одиницю часу на одиниці поверхні; t – час з початку зростання плівки на підкладці.

Швидкість лінійного росту зародків і швидкість, з якою вони виникають на поверхні підкладки, залежать від ступеня кристалізаційного пересичення (перенапруги) на катоді.

Для визначення частки кристалізаційної перенапруги з вимірюваного повного перенапруження (η) використовували наступне співвідношення:

$$\eta_{\text{кр}} = 0,1\eta, \quad (2)$$

Для розрахунку швидкості фронту зростання паралельних елементарних сходенок росту у випадку великих пересичень використовувалося наступне співвідношення :

$$v = S_{\text{кр}} \lambda_s \nu \cdot \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \left(1 + \frac{\lambda_s \tau}{a \tau_s} \cdot \text{th} \frac{\lambda}{\lambda_s}\right)^{-1} \cdot \text{th} \frac{\lambda}{\lambda_s}, \quad (3)$$

де ν – частота теплових коливань атомів на підкладці, λ_s – довжина дифузійного пробігу атома по поверхні кристала, λ – відстань між сходами росту, W – робота, яка виконується для переміщення атома в розчин, a – постійна кристалічної решітки, τ_s – середній час життя атома в стані адсорбції на поверхні, τ – час релаксації для встановлення рівноваги між кристалом і адсорбційним шаром поблизу сходинки росту, $S_{\text{кр}}$ – кристалізаційне пересичення, яке залежить від кристалізаційної перенапруги $\eta_{\text{кр}}$. Швидкість виникнення зародків на поверхні катоду описувалось наступним рівнянням:

$$J = Z \cdot \omega \cdot n, \quad (4)$$

де Z – нерівноважний фактор Зельдовича, який враховує зменшення кількості зародків критичного розміру у зв'язку з їх зростанням або руйнуванням, ω – частота, з якою зародки стають надкритичними, n – концентрація зародків критичних розмірів.

Величина фактора Зельдовича в свою чергу залежить від енергії утворення зародка ($G_{\text{утв}}$), яка є функцією кристалізаційної перенапруги. Частота появи надкритичних зародків та їх концентрація залежать від їх

критичного радіусу ($r_{кр}$), енергії активації для приєднання атомів до зародка ($G_{акт}$) та густини адсорбованих атомів ($n_{адс}$).

У загальному вигляді швидкість виникнення зародків набуває вигляду :

$$J = 2\pi r_{кр} \lambda_s v n_{адс}^2 \cdot Z^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{G_{утв}(\eta_{кр}) + G_{акт}}{kT}\right) \quad (5)$$

Вважаючи, що число зародків, які виникли в інтервалі часу від t до $(t + dt)$, дорівнюватиме $q(t)Jdt$, і приймаючи, що з одного зародку розвивається одне зерно, тоді число зерен (n) на одиницю поверхні становитиме:

$$n = \int_0^T q(t)Jdt, \quad (6)$$

де T – час заростання поверхні катоду. Величина $\frac{1}{\sqrt{n}}$ є оцінка лінійних розмірів зерна (L).

$$L = \frac{1}{\sqrt{n}} \quad (7)$$

З проведених розрахунків видно, що теоретичні результати (суцільна лінія) узгоджуються з експериментальними значеннями (пунктир) при великих перенапругах (пересиченнях) на катоді (рис. 6). Зі зменшенням перенапруги ($\eta_{кр} < 30$ мВ) спостерігається розбіжність експериментальних даних з теоретичними, що пов'язано зі зміною механізму переважного зростання зародків кристалів – з тангенціального на нормальний.

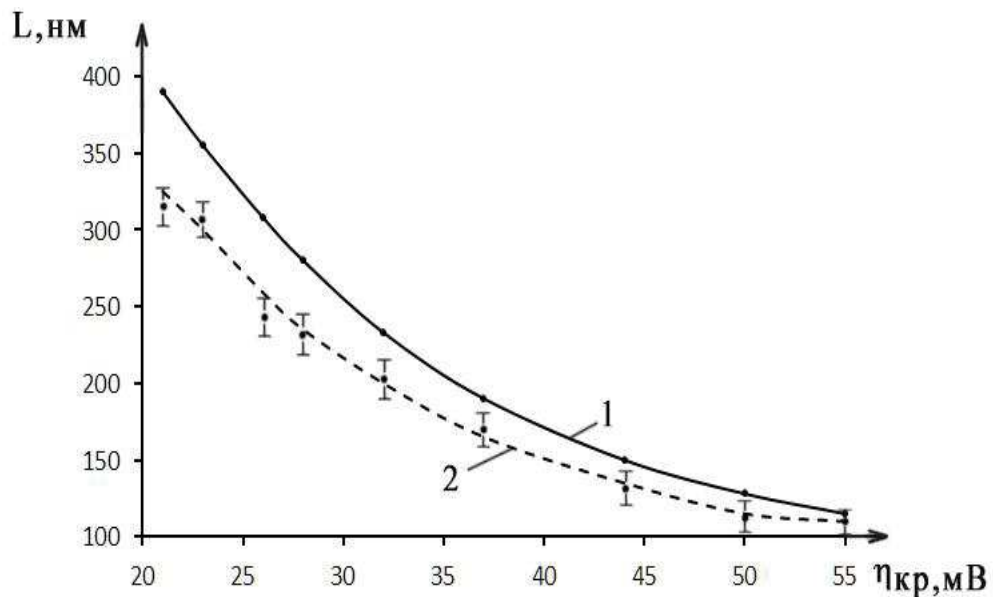


Рис. 6. Залежність розміру зерен заліза від величини кристалізаційної перенапруги:
1 – розрахунок, 2 – експеримент

У четвертому розділі представлені результати дослідження впливу катодного перенапруження на структуру, фазовий склад і морфологію Fe-P та Fe-Ni-P електролітичних плівок. Досліджено структуру сплавів після ізотермічних відпалів.

Для отримання плівок, що містять фосфор, в якості донора фосфору використовувався гіпофосфіт натрію (NaH_2PO_2). Осадження плівок на постійному струмі показало, що із ростом густини струму (перенапруги) вміст фосфору в сплавах зменшується. На імпульсному струмі даний ефект отримували за рахунок збільшення перенапруження на катоді в момент дії імпульсу струму, зміною параметрів імпульсів при фіксованій густині струму.

Зміна вмісту фосфору впливала на структуру сплавів, яка змінювалася від кристалічної до аморфної, про це свідчило наявність в аморфних сплавах на місці дифракційних максимумів (110) для Fe-P та (110) і (111) для Fe-Ni-P дифузного гало. При зниженні концентрації фосфору аморфна структура трансформувалася в змішану: аморфно-кристалічну, а остання – в кристалічну, про що свідчила поява дифракційних максимумів від відповідних кристалографічних площин.

На зниження концентрації фосфору в сплавах в імпульсних режимах мали вплив два чинники: зростання перенапруги на катоді в момент дії імпульсу, і відповідно, зсув потенціалу в електронегативну область, який ускладнював конвекційне перенесення іонів H_2PO_2^- до поверхні катоду та їх відновлення на ній до чистого фосфору. Одночасно значне виділення водню на малих частотах при великій шпаруватості перешкоджало контакту іонів гіпофосфіту з каталітичною поверхнею.

Порівняння структур сплавів, що містять однакову кількість фосфору (13-14 ат. %), отриманих за допомогою постійного й імпульсного струмів показало, що вона може бути повністю або частково аморфною (імпульсний режим), або кристалічною (стаціонарний). Широкий діапазон структур, що виникають при незмінній концентрації аморфізатора, пов'язаний зі ступенем перенапруги у момент дії імпульсу від 0,15 В до 0,25 В і швидкістю її зміни від 26 В/с до 360 В/с, що впливало на критичний радіус утворюваних зародків і швидкість їх подальшого зростання.

Для уточнення запропонованого механізму субструктури сплавів були досліджені за допомогою просвітньої електронної мікроскопії. Електронограми показали, що сплави з вмістом фосфору більш 16,8 ат. % можна вважати суто аморфними, оскільки спостерігалися тільки розмиті дифракційні гало. Із зниженням концентрації фосфору дифузні гало звужувалися і на їх місці з'являлися рефлекси від кристалічних площин. Області впорядкованого розсіювання атомів збільшувалися від 3 нм до 6–9 нм. При вмісті фосфору ≤ 12 ат. % в сплавах з кристалічною структурою на електронограмі спостерігалася велика кількість рефлексів від кристалографічних площин (рис. 7–9).

Результати проведеного термічного аналізу сплавів Fe-P та Fe-Ni-P показали перебудову ближнього порядку в бік його впорядкування із

зростанням температури. В інтервалі температур 550–700 К в сплавах спостерігався розпад аморфної фази з утворенням кристалічних фаз; при цьому на кривих диференційного термічного аналізу (ДТА) фіксувалися екзотермічні піки.

При порівнянні температур початку та закінчення фазового переходу в сплавах, які мають аморфну структуру за однакової концентрації фосфору, але отриманих постійним або імпульсним струмом, було встановлено, що у сплавах на імпульсному струмі вона збільшується на 14–20 К.

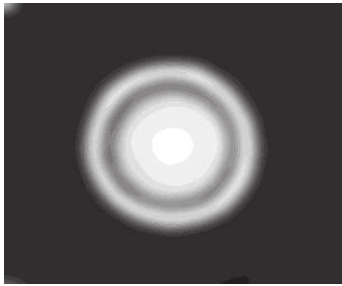


Рис. 7. Сплав
 $\text{Fe}_{83,3}\text{P}_{16,7}$

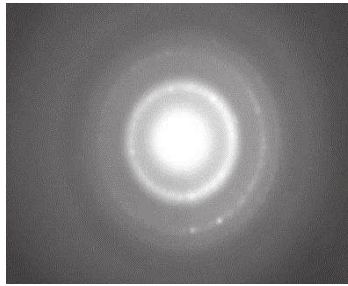


Рис. 8. Сплав
 $\text{Fe}_{46,1}\text{Ni}_{39,6}\text{P}_{14,3}$

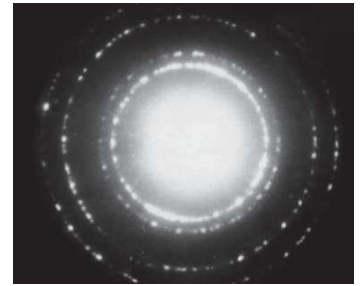


Рис. 9. Сплав
 $\text{Fe}_{53,2}\text{Ni}_{34,8}\text{P}_{12,0}$

Чинники, які викликають збільшення температури початку розпаду метастабільного стану в сплавах, отриманих імпульсним струмом, пов'язані зі збільшенням сумарної площі поверхні, що покриває домішками (фосфором) зародки металевої фази; останнє у процесі відпалу призводить до збільшення сили гальмування міжфазної межі. По аналогії зі швидко загартованими сплавами, можна сказати, що збільшення швидкості переохолодження призводить до збільшення в'язкості в отверділих розплавах, з одночасним зменшенням швидкостей дифузії елементів сплаву.

На підставі проведених досліджень диференційного термічного аналізу аморфних сплавів були обрані температури їх відпалів (табл. 1 та 2). Фазовий аналіз структури сплавів показав, що з аморфної матриці у першу чергу відбувається виділення металевих фаз основних металів із змінними періодами решіток, подальше збільшення температури відпалів призводило до формування на їх основі фосфідів. При температурах понад 800 К спостерігався повний розпад аморфного стану в сплавах.

Проведена оцінка ОКР в сплавах з аморфною структурою у вихідному стані до початку відпалів склала близько 3–3,5 нм. При нагріванні сплавів до 570–620 К за рахунок внутрішнього впорядкування та зникнення вільного об'єму величина ОКР зростала до 4,5–5 нм. З початком процесів розпаду аморфної матриці та утворення кристалічних фаз їх розмір склав 10–12 нм.

Для сплавів, які мали аморфну структуру, було визначено енергію активації фазового переходу на один атом з аморфного стану в кристалічний, яка склала 1,4–1,7 еВ (135–163 кДж/моль).

Аналіз періодів решіток в Fe-P та Fe-Ni-P сплавах з кристалічною структурою показав, що він менше (0,2861 нм та 0,2863 нм), ніж у подібних сплавах, що не мають фосфору (0,2866 нм та 0,2869 нм). Це пов'язано з тим,

що в процесі нерівноважної кристалізації утворюється велика кількість вакансій.

Таблиця 1

Залежність фазового складу Fe-P сплавів від температури відпалів

Склад сплавів	500 K	570 K	670 K	730 K	800 K	890 K
Fe _{90,1} P _{9,9}	α	α	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$
Fe _{87,2} P _{12,8}	A+ α	A+ α	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$
Fe ₈₇ P ₁₃	A	A+ α	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$
Fe _{84,4} P _{15,6}	A	A	A+ α	A+ $\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$
Fe ₈₃ P ₁₇	A	A	A+ α	A+ $\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$	$\alpha+\delta$

A – аморфна фаза, α – фаза заліза, δ – фаза фосфід заліза Fe₃P.

Таблиця 2

Залежність фазового складу Fe-Ni-P сплавів від температури відпалів

Склад сплавів	550 K	620 K	670 K	700 K	780 K	850 K
Fe _{60,8} Ni _{29,5} P _{9,7}	$\alpha+\gamma$	$\alpha+\gamma$	$\alpha+\gamma+\delta$	$\alpha+\gamma+\delta$	$\alpha+\gamma+\delta$	$\alpha+\gamma+\delta$
Fe _{50,3} Ni _{36,9} P _{12,8}	A+ γ	A+ $\alpha+\gamma$	$\alpha+\gamma+\delta$	$\alpha+\gamma+\delta$	$\alpha+\gamma+\delta$	$\alpha+\gamma+\delta$
Fe _{49,3} Ni _{37,4} P _{13,3}	A	A+ $\alpha+\gamma$	A+ $\alpha+\gamma+\delta$	$\alpha+\gamma+\delta$	$\alpha+\gamma+\delta$	$\alpha+\gamma+\delta$
Fe _{38,5} Ni _{45,6} P _{15,9}	A	A	A+ $\alpha+\gamma$	A+ $\alpha+\gamma+\delta$	$\alpha+\gamma+\delta$	$\alpha+\gamma+\delta$
Fe _{36,8} Ni ₄₆ P _{18,2}	A	A	A+ $\alpha+\gamma$	A+ $\alpha+\gamma+\delta$	$\alpha+\gamma+\delta$	$\alpha+\gamma+\delta$

A – аморфна фаза, α – фаза заліза, γ – фаза нікелю, δ – фаза фосфід (Fe,Ni)₃P.

Оскільки розмір атому фосфору $r_P=0,11$ нм, а розміри атомів заліза та нікелю відповідно $r_{Fe}=0,127$ нм та $r_{Ni}=0,124$ нм, можна зробити припущення щодо механізму вбудовування атомів фосфору на місце вакансій і утворення твердих розчинів заміщення.

У п'ятому розділі наведені результати дослідження фізико-хімічних властивостей Fe, Fe-Ni, Fe-P та Fe-Ni-P плівок, отриманих імпульсним струмом.

Дослідження магнітних властивостей Fe-P та Fe-Ni-P сплавів показали, що при концентрації в них фосфору 6–8 ат. % коерцитивна сила (H_c) набуває значення 3,3 кА/м та 8,5 кА/м, відповідно. Збільшення вмісту металоїду понад 12–14 ат. % призводило до початку формування аморфної структури в сплавах, як наслідок, кристалографічна анізотропія зникала і коерцитивна сила зменшувалась у 3–4 рази. У сплавах, які мають аморфну структуру, її значення не перевищували 80 А/м. Намагніченість насичення при переході сплавів до аморфного стану зменшувалась для Fe-P сплавів від 0,23 Тл до 0,13 Тл, для Fe-Ni-P відповідно від 0,7 Тл до 0,2 Тл, що, скоріш за все, пов'язано зі зникненням в них доменної структури.

Відпал сплавів з кристалічною будовою призвів до зниження концентрації лінійних дефектів з 10^{11} см^{-2} до 10^9 см^{-2} та росту субзерен з початком процесу рекристалізації. Це відобразилось на коерцитивній силі Fe-P та Fe-Ni-P плівок, яка зменшилась до 1,5 кА/м та 3,8 кА/м, відповідно. Для сплавів, які мали аморфну структуру, навпаки, на початку відпалу за рахунок виділення з аморфної матриці фаз металів та фосфідів спостерігалось збільшення коерцитивної сили до 2,8 кА/м та 9,8 кА/м відповідно.

Дослідження мікротвердості залізних та залізо-нікелевих сплавів показали, що збільшення густини дислокацій від 10^9 см^{-2} до 10^{11} см^{-2} і збільшення кута дезорієнтування сусідніх субзерен з подальшою перебудовою субзеренних меж з полігональних у межі з неправильними дислокаційними сітками, призвело до збільшення її значень до 7–7,6 ГПа.

У невідпалених плівках з фосфором найбільше значення мікротвердості спостерігалось в сплавах ($P \approx 7,9\text{--}9,1 \text{ ат. \%}$), які мали кристалічну будову, і складала 4,9–5,1 ГПа. Наступний відпал, за рахунок утворення фосфідів, призвів до її збільшення у межах 7,9–8,2 ГПа. Максимальна мікротвердість (9,7–9,9 ГПа) спостерігалась після відпалу сплавів, в яких концентрація фосфору перевищувала 16 ат. % за рахунок утворювання більшої концентрації фосфідів.

Проведені випробування на зносостійкість електролітичних покриттів на протязі 20 хвилин показали, що у залізних та залізо-нікелевих покриттів її залежність від структури має той самий характер, що й мікротвердість. Найбільшого значення зносостійкість досягла для частот імпульсного струму 100 Гц при густині $Q=32$ та становила 8–10 мг.

Дослідження сплавів, які містять фосфор, показали, що в якості зносостійких вони можуть використовуватися тільки після попередньої термообробки, в процесі якої збільшується їх адгезія до підкладки, на яку вони були осаджені, в результаті чого відбувається їх дегазація і зменшення частинки вільного об'єму. Термооброблені сплави при 450 К мали зносостійкість 8–10 мг. Відпал при температурі 650–780 К за рахунок утворення фосфідів призвів до збільшення зносостійкості: значення зносу зменшились до 2,5–3,5 мг.

При дослідженні оптичних властивостей електролітичних покриттів було з'ясовано, що зі зменшенням ОКР коефіцієнт їх дзеркального відображення збільшувався до 71–85 % у порівнянні з алюмінієвим дзеркалом, використаним в якості еталону. Для сплавів, що містять фосфор, і мають аморфну будову ($P > 17 \text{ ат. \%}$), значення дзеркального відображення наближалось до 100 %, отже, такі покриття можуть бути використані як декоративно-захисні.

Корозійні випробування фосфоровмісних сплавів показали їх високу стійкість при використанні в агресивних середовищах за умов наявності аморфної будови, що пов'язано з формуванням на їх поверхні корозійностійких оксидних та фосфідних плівок, і зсувом рівноважного потенціалу аморфних сплавів в електропозитивну область на 0,12–0,23 В.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено актуальну задачу – встановлено взаємозв'язки між величинами катодного перенапруження, швидкістю його зміни при імпульсному електролізі й процесами структуроутворення в електролітичних покриттях, а також умовами та механізмами формування аморфних фаз в залізо-фосфорних і залізо-нікель-фосфорних сплавах, що дозволяє закласти наукове підґрунтя для розробки і створення матеріалів і покриттів з поліпшеними фізико-хімічними властивостями. Результати проведених досліджень дозволили зробити такі висновки:

1. Вперше встановлено, що нерівноважні умови електрокристалізації сплавів залізо-нікель дозволяють розширити область існування α -фази заліза з ОЦК решіткою (до 30 ат. % Ni) з одночасним пригніченням виникнення γ -фази на основі нікелю з ГЦК решіткою у порівнянні зі сплавами, отриманими металургійним способом (до 10 ат. % Ni) в рівноважних умовах.

2. Встановлено, що зі збільшенням перенапруження на катоді структура покриттів змінювалася від досконалої з чіткими межами зерен (при $\eta=190$ – 250 мВ) до дрібнокристалічної з великою кількістю дефектів упаковки типу віднімання і двійників (при $\eta=450$ – 550 мВ); при цьому механізм формування покриття на катоді змінювався з нормального росту на шаруватий.

3. На основі проведеного розрахунку енергії активації міграції точкових дефектів (0,5–0,6 еВ) встановлено, що в сплавах, отриманих у нерівноважних умовах електрокристалізації, і, як наслідок, пересичених вакансіями, відбувається їх об'єднання в дивакансії або утворення комплексів вакансія-атом водню.

4. Встановлено, що аксіальна текстура заліза відрізняється стабільністю і збільшення концентрації легуючого елементу в однофазних сплавах залізо-нікель з ОЦК граткою не чинить значного впливу на її вісь і ступінь досконалості.

5. В рамках класичної теорії зародкоутворення Зельдовича запропоновано модель, що дозволяє оцінити розміри кристалітів в електролітичних покриттях, які формуються за механізмом Странського – Крастанова при великих катодних перенапруженнях ($\eta > 0,35$ В).

6. Вперше встановлено, що в кристалічних сплавах Fe-P та Fe-Ni-P, отриманих в умовах нерівноважної електрокристалізації, формуються пересичені тверді розчини заміщення з концентрацією фосфору (5–8 ат. %), що перевищує рівноважну концентрацію, яка становить ≈ 1 ат. % фосфору.

7. Встановлено, що використання нерівноважної електрокристалізації призводить до виникнення у сплавах Fe-P та Fe-Ni-P аморфної структури при меншому вмісті фосфору (13-14 ат. %) порівняно зі сплавами, отриманими на постійному струмі (16-17 ат.%).

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Заблудовский В. А. Структура и свойства железных покрытий, полученных импульсным электролизом / В. А. Заблудовский, Р. Ф. Ганич,

А. Д. Заблудовская // Вісник Дніпропетровського університету, Серія: «Фізика. Радіoeлектроніка». – 2000. – Вип. 6. – С. 22–25.

2. The application of program-controller pulsed current for obtaining metallic coatings with specific properties / V. A. Zabudovsky, E. Ph. Stapenko, V. S. Gribok, R. Ph. Ganitsh, A. N. Gulivets, M. V. Gadgilov // Transaction of the Institute of Metal Finishing. – 2000. – Vol. 78, No. 3. – P. 110–112.

3. Заблудовский В. А. Структура и свойства железо-фосфорных покрытий, полученных импульсным электролизом / В. А. Заблудовский, Р. Ф. Ганич // Металлофизика и новейшие технологии. – 2001. – Т. 23, № 8. – С. 1137–1143.

4. Особенности электрокристаллизации металлических плёнок при высоких пересыщениях / В. А. Заблудовский, Э. Ф. Штапенко, В. С. Грибок, Р. Ф. Ганич, А. Н. Гуливец, М. В. Гаджиллов // Вісник Дніпропетровського університету, Серія: «Фізика. Радіoeлектроніка». – 2002. – Вип. 8. – С. 14–22.

5. Ганич Р. Ф. Влияние перенапряжения на размер зёрен электролитических покрытий / Р. Ф. Ганич // Вісник Дніпропетровського університету, Серія: «Фізика. Радіoeлектроніка». – 2002. – Вип. 9. – С. 57–60.

6. Магнитные плёнки Co-P, Fe-P, полученные импульсным током / А. Н. Гуливец, В. А. Заблудовский, Э. Ф. Штапенко, А. И. Кушнерёв, Р. Ф. Ганич // Металлофизика и новейшие технологии. – 2002. – Т. 24, № 9. – С. 1253–1259.

7. The Structure of Ni-P films electrodeposited by pulsed current / A. N. Gulivets, V. A. Zabudovsky, A. S. Baskevich, E. Ph. Stapenko, R. Ph. Ganitsh // Transaction of the Institute of Metal Finishing. – 2004. – Vol. 82, Issue 5–6. – P. 144–146.

8. Structural transitions of Ni-P films electrodeposited by pulsed current / A. N. Gulivets, V. A. Zabudovsky, A. S. Baskevich, E. Ph. Stapenko, R. Ph. Ganitsh // Transaction of the Institute of Metal Finishing. – 2004. – Vol. 82, Issue 5–6. – P. 147–149.

9. Дослідження впливу катодної перенапруги на структуру електроосаджених плівок Ni-P, Co-P / О. М. Гуливець, О. С. Баскевич, В. О. Заблудовський, Е. П. Штапенко, Р. П. Ганич // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004. – Т. 5, № 3. – С. 572–576.

10. Термическая устойчивость и фазовые превращения при нагреве в сплавах Fe-P, полученных импульсным электролизом / В. А. Заблудовский, А. Н. Гуливец, А. С. Баскевич, Р. Ф. Ганич // Физика металлов и металловедение. – 2005. – Т. 99, № 5. – С. 62–65.

11. Заблудовський В. О. Вплив параметрів імпульсного струму у формуванні структури сплавів металів групи заліза з фосфором / В. О. Заблудовський, Р. П. Ганич, В. В. Артемчук // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – Т. 13, № 1. – С. 214–219.

12. Заблудовський В. О. Дослідження структурних перетворень в сплавах Fe-Ni-P, отриманих в нерівноважних умовах електрокристалізації / В. О. Заблудовський, Р. П. Ганич, В. В. Артемчук // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – Т. 13, № 2. – С. 462–468.

13. Ганич Р. П. Фізичні властивості плівок Fe-Ni-P, отриманих імпульсним струмом / Р. П. Ганич, В. В. Артемчук // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – Т. 13, № 3. – С. 664–667.

14. Ганич Р. П. Дослідження впливу кристалізаційної перенапруги на розмір зерен в електролітичних плівках заліза, отриманих імпульсним струмом / Р. П. Ганич // Фізика і хімія твердого тіла. – 2013. – Т. 14, № 1. – С. 167–172.

15. Патент №54551, Україна, C25D5/18. Спосіб електролітичного осадження аморфних сплавів залізо-фосфор / Заблудовський В. О., Штапенко Е. П., Грибок В. С., Гуливець О. М., Ганич Р.П., Гаджилов М. В.; заявник і патентовласник ДНУЗТ. – заяв. 30.03.2000; опубл. 17.03.2003, Бюл. № 3.

16. Патент №70567 А, Україна, C25D5/18. Спосіб електролітичного осадження аморфних сплавів нікель-фосфор / Заблудовський В. О., Гуливець О. М., Штапенко Е. П., Ганич Р. П., Баскевич О. С., Герасименко Д. В.; заявник і патентовласник ДНУЗТ. – заяв. 09.12.2003; опубл. 15.10.2004, Бюл. № 10.

17. Патент № 91558, Україна, C25D21/00. Пристрій живлення гальванічних ванн пульсуючим струмом / Зубенко В. А., Заблудовський В. О., Штапенко Е. П., Дудкіна В. В., Ганич Р. П.; заявник і патентовласник ДНУЗТ. – заяв. 03.02.2014; опубл. 10.07.2014, Бюл. №13.

18. Влияние скорости изменения пересыщения на формирования структуры электроосаждённых плёнок / В. А. Заблудовский, Э. Ф. Штапенко, В. С. Грибок, А. Н. Гуливец, Р. Ф. Ганич, М. В. Гаджилов // Материалы IX национальной конференции по росту кристаллов НКРК–2000, 16–20 октября 2000 г. – Москва. – ИК РАН. – С. 505.

19. Структура и свойства Fe-P и Fe-Ni-P покрытий, полученных импульсным электроосаждением / В. А. Заблудовский, В. И. Данилевский, Р. Ф. Ганич, М. В. Гаджилов // Матеріали VIII Міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок, 19–24 травня 2001 р. – Івано-Франківськ. – С. 184.

20. Влияние биполярного импульсного тока на формирование структуры и свойств электроосажденных пленок / В. А. Заблудовский, Э. Ф. Штапенко, А. Н. Гуливец, Р. Ф. Ганич, С. А. Гришечкин, В. С. Грибок // Сборник докладов 14-го Международного симпозиума «Тонкие пленки в оптике и электронике», 22–27 апреля 2002 г. – Харьков – С. 123–126.

21. Скорость зародышеобразования при изменяющемся пересыщении / В. А. Заблудовский, Э. Ф. Штапенко, В. С. Грибок, А. Н. Гуливец, Р. Ф. Ганич, Т. Е. Дорогань // Тезисы X национальной конференции по росту кристаллов НКРК–2002, 24–29 ноября 2002 г. – Москва. – ИК РАН. – С. 37.

22. Формирование аморфных структур при импульсном электролизе / В. А. Заблудовский, А. С. Баскевич, А. Н. Гуливец, Э. Ф. Штапенко, Т. Е. Дорогань, В. К. Шовкопляс, Р. Ф. Ганич, В. С. Грибок // Матеріали IX Міжнародної конференції «Фізика і технологія тонких плівок», 19–24 травня 2003 р. – Івано-Франківськ. – С. 46–47.

23. Ближний порядок в рентгеноаморфных сплавах (Fe, Ni, Co)-P, полученных импульсным током / В. А. Заблудовский, А. С. Баскевич, А. Н. Гуливец, Э. Ф. Штапенко, Р. Ф. Ганич, Д. В. Герасименко // Материалы XI национальной конференции по росту кристаллов НКРК–2004, 13–17 декабря 2004 г. – Москва. – ИК РАН. – С. 411.

24. Структура и свойства сплавов Fe-Ni-P, полученных импульсным электролизом / В. А. Заблудовский, Р. Ф. Ганич, А. Н. Гуливец, В. С. Краева // Матеріали Ювілейної Х Міжнародної конференції «Фізика і технологія тонких плівок», 16–21 травня 2005 р. – Івано-Франківськ. – С. 183–184.

25. Магнитные свойства сплавов Fe-Ni-P и Fe-P, полученные в условиях нестационарного электроосаждения / Р. Ф. Ганич, В. А. Заблудовский, А. Н. Гуливец, Б. М. Балашов, В. Ю. Резвов // Тезисы I Международной научно-практической конференции «Электромагнитная совместимость на железнодорожном транспорте», 24–26 мая 2007 г. – Днепропетровск. – С. 18.

26. Ганич Р. Ф. Дослідження впливу параметрів імпульсного струму на формування структури сплавів металів групи заліза / Р. П. Ганич, В. В. Артемчук // Тези 72 Міжнародної науково-практичної конференції «Проблеми та перспективи розвитку залізничного транспорту», 19–20 апреля 2012 р. – Днепропетровск. – С. 243.

27. Zabudovsky V. O. Research and Design of Iron Films, Electrodeposited Surge Current/ V. O. Zabudovsky, R. Ph. Ganich, V. V. Artemchuk // Матеріали XIV Міжнародної конференції «Фізика і технологія тонких плівок та наносистем», 20–25 травня 2013 р. – Івано-Франківськ. – С. 110.

28. Ганич Р. Ф. Электроосаждение Fe-Ni плёнок импульсным током / Р. Ф. Ганич, В. В. Артемчук, О. И. Саблин // Тези доповідей IV Всеукраїнського форуму студентів, аспірантів, і молодих учених, 27–28 квітня 2017 р. – Дніпро. – С. 214–216.

29. Зубко А. В. Вплив імпульсного струму на структуру і механічні властивості залізо-нікелевих сплавів / А. В. Зубко, Р. П. Ганич, В. В. Артемчук // Тези XI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів» 19–20 квітня 2018 р. – Київ. – С. 62–63.

АНОТАЦІЯ

Ганич Р. П. Структура й властивості сплавів на основі заліза, отриманих за допомогою імпульсного електролізу. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – «Фізика твердого тіла». – Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, Дніпро, 2019.

Дисертація посвячена дослідженню структури сплавів на основі заліза, отриманих за умов нерівноважної електрохімічної кристалізації. Встановлено, що в Fe-Ni сплавах з ростом катодного перенапруження збільшується область існування однофазної структури з об'ємно-центрованою

кубічною ґраткою (до 30 ат. % нікелю) у порівнянні з діаграмами рівноважного стану.

Дослідження, виконані за допомогою електронної мікроскопії, показали, що при перенапруженні $>0,3$ В основна маса структурних дефектів сконцентрована в міжкристалічних областях, а механізмом формування покриттів стає некогерентне зародкоутворення. При цьому у поперечному перерізі покриття спостерігалась зміна механізму зростання кристалів з нормального на тангенціальний. В однофазних сплавах спостерігалось формування аксіальних текстур, доля впорядкованого компоненту в яких збільшувалась з ростом перенапруження.

В рамках класичної теорії зародкоутворення розроблена математична модель, яка дозволяє розрахувати розмір зерен електролітичних покриттів від величини перенапруження при великих катодних пересиченнях.

Для сплавів, що містять фосфор, встановлені фактори, які призводять до утворення в них аморфних структур. Проведений ізотермічний відпал дозволив встановити межі температурної стабільності і розрахувати енергії активації фазового переходу в кристалічний стан.

Проведено порівняльний аналіз морфології поверхонь з кристалічною, аморфною та змішаною структурами. Розрахунок періодів решіток кристалічних Fe-P і Fe-Ni-P сплавів показав, що фосфор утворює в них тверді розчини заміщення.

Ключові слова: катодне перенапруження, некогерентне зародкоутворення, структурний дефект, фаза, аксіальна текстура, аморфна структура, енергія активації, розчин заміщення, період кристалічної решітки.

АННОТАЦИЯ

Ганич Р. Ф. Структура и свойства сплавов на основе железа, полученные с помощью импульсного электролиза. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «Физика твердого тела». – Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, Днепр, 2019.

Диссертация посвящена исследованию влияния неравновесных условий электрокристаллизации на структуру и фазовый состав сплавов на основе железа, которые формируются на катоде в процессе импульсного осаждения, и установлению закономерностей образования аморфной структуры и её термической стабильности в электролитических сплавах, содержащих фосфор. Установлено, что электроосаждение металлов и сплавов импульсным током приводит к формированию в них структур подобных тем, что возникают в процессе кристаллизации при сверхвысоких скоростях охлаждения ($\approx 10^5$ – 10^6 К/с) расплавов.

Установлено, что увеличение степени кристаллизационного перенапряжения приводит к увеличению содержания железа в Fe-Ni сплавах. В катодных покрытиях на основе железа с ОЦК решёткой наблюдалось

увеличение области её существования по сравнению с металлургическими сплавами аналогичного состава.

Установлено, что в Fe и Fe-Ni сплавах с увеличением перенапряжения на катоде возрастала концентрация линейных и точечных дефектов, а так же происходило измельчение блоков мозаики. Основная масса структурных несовершенств была сосредоточена в межблочных и межзеренных границах, а преобладающим механизмом формирования покрытий на катоде становилось некогерентное зародышеобразование. Выполнен расчёт энергии активации миграции точечных дефектов. Перераспределение интенсивностей максимумов на дифрактограмах обусловлено формированием аксиальных текстур в электролитических плёнках. Установлено, что текстуры сплавов на основе никеля оказались более чувствительными к степени легирования, чем текстуры железа.

На основе классической теории зародышеобразования Зельдовича создана модель, которая подтверждена экспериментальными результатами и которая устанавливает связь между размерами кристаллитов в покрытии с величиной кристаллизационного перенапряжения.

Определены условия получения метастабильных состояний в электролитических сплавах, содержащих фосфор. Увеличение перенапряжения приводило к уменьшению содержания фосфора в сплавах и изменению структуры от аморфной, что подтверждалось наличием диффузного гало на месте плоскостей (110) в Fe-P и (110), (111) в Fe-Ni-P сплавах, к смешанной (аморфно-кристаллической), а последней – в кристаллическую, о чём свидетельствовало наличие максимумов от плоскостей на дифрактограмах. С помощью электронной микроскопии установлена взаимосвязь между структурой плёнок и морфологией их поверхности.

Проанализирована взаимосвязь между условиями формирования аморфной структуры и её температурной стабильностью. Для сплавов, которые имели аморфную структуру, была рассчитана энергия активации фазового перехода 1-го рода в кристаллическое состояние. Определены области существования пересыщенных твердых растворов замещения фосфора в кристаллических сплавах Fe-P и Fe-Ni-P.

Исследования физико-химических свойств показали, что сплавы, содержащие фосфор, в зависимости от их структуры, могут быть как магнитомягкими ($H_c \approx 80$ А/м), так и магнито жесткими ($H_c = 3,3-8,5$ кА/м).

Для Fe та Fe-Ni сплавов увеличение микротвердости до 8 ГПа вызвано увеличением плотности дислокаций до 10^{11} см⁻², в то время как в сплавах, содержащих фосфор, увеличение микротвёрдости до 10 ГПа и износостойкости происходило за счёт образования твердых фосфидов в процессе отжига. Послойный рост катодных покрытий, обладающих кристаллической структурой, формирование окисных и фосфидных плёнок, а также смещение равновесного потенциала в электропозитивную область в сплавах с аморфной структурой приводило к существенному увеличению их коррозионной стойкости. Результаты работы могут быть использованы при

розроботке технологій відновлення деталей механізмів і створення матеріалів з покращеними фізико-хімічними властивостями.

Ключевые слова: катодное, перенапряжение, некогерентное зародышеобразование, структурный дефект, фаза, аксиальная текстура, аморфна структура, энергия активации, раствор замещения, период кристаллической решётки.

ABSTRACT

Ganich R.P. The structure and properties of iron-based alloys obtained by pulse electrolysis. – Manuscript.

Candidate of Science thesis on Physics and Mathematics, speciality 01.04.07 – “Solid State Physics”. – Oles Honchar Dnipro National University, Ministry of Education of Ukraine, Dnipro, 2019.

The thesis is concerned with investigation of structure of iron-based alloys obtained by non-equilibrium electrochemical crystallization. It is found that in Fe-Ni alloys, with an increase in cathodic overvoltage, the region of existence of a single-phase structure with a body-centered cubic lattice (up to 30 at. % of nickel) rises compared with equilibrium state diagrams.

The studies performed by electron microscopy show that when overvoltage is greater than 0,3 V, the bulk of structural imperfections is concentrated in intercrystalline regions, and incoherent nucleation becomes the mechanism of coating formation. In this case, the transition from normal to tangential crystal growth is observed in the cross-section of the coating. In the single-phase alloys, the formation of axial textures is observed, where fraction of the ordered component rises with increasing of overvoltage.

Within the framework of classical theory of nucleation, the mathematical model, which enables to calculate the grain sizes of electrolytic coatings depending on the value of overvoltage at high cathodic supersaturations, is developed.

For phosphorus-bearing alloys, the factors resulting in formation of amorphous structures in alloys, is revealed. The performed isothermal annealing enables to determine the temperature stability regions and calculate the activation energies of the phase transition to the crystalline state.

The comparative analysis of the surface morphology with a crystalline, amorphous and mixed structure is treated. The calculation of the lattice spacings for the crystalline Fe-P and Fe-Ni-P alloys shows that phosphorus forms a substitutional solid solution in these alloys.

Key words: cathodic overvoltage, incoherent nucleation, structural imperfection, phase, axial texture, amorphous structure, activation energy, substitutional solution, lattice spacing.