Міністерство освіти і науки України Дніпровський національний університет залізничного транспорту імені академіка В. Лазаряна Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара

Кваліфікаційна наукова

праця на правах рукопису

Ганич Руслан Пилипович

УДК 539.213:548.5:669.15

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

01.04.07 – фізика твердого тіла

фізико-математичні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

____ Р. П. Ганич

Науковий керівник

Заблудовський Володимир Олександрович, доктор технічних наук, професор

Дніпро – 2019

АНОТАЦІЯ

Ганича Р. П. Структура й властивості сплавів на основі заліза, отриманих за допомогою імпульсного електролізу. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізикоматематичних наук за спеціальністю 01.04.07 – «Фізика твердого тіла» (104 – «Фізика та астрономія»). – Дніпровський національний університет залізничного транспорту імені академіка В. Лазаряна, Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, Дніпро, 2019.

Дисертація присвячена дослідженню впливу нерівноважних умов електрокристалізації на структуру і фазовий склад сплавів на основі заліза, сформованих на катоді в процесі електроімпульсного осадження, а також закономірностей утворення аморфної встановленню структури В електролітичних сплавах, що містять фосфор, та умов її термічної стійкості. Дослідження здійснювались поєднання стандартних ШЛЯХОМ експериментальних методів з методами математичного моделювання.

Були визначені особливості впливу режимів електрокристалізації сплавів на кінетику утворення і росту кристалів. Показано, що при електроосадженні металів і сплавів імпульсним струмом в них можуть виникати структури, подібні до тих, ЩО утворюються процесі В ступінь надшвидкісного гартування сплавів 3 рідкого стану. Ha процесі електрокристалізації нерівноважності В впливали величина перенапруження на катоді та швидкість його зміни.

Встановлено, що зі збільшенням перенапруження на катоді в залізонікелевих сплавах зростала доля електронегативного елементу, що позначалося на їх фазовому складі. В залежності від співвідношення атомів заліза і нікелю структура, яка виникала у сплавах, могла бути одно- або двофазною (ОЦК+ГЦК).

Нерівноважні умови кристалізації призводили до того, що в залізонікелевих сплавах, отриманих за великих пересичень, виявлено збільшення області існування α-твердого розчину (ОЦК ґратка) до ≈30 ат. % Ni у порівнянні з рівноважними діаграмами стану сплавів, отриманих металургійним способом. Двофазний склад сплавів спостерігався при концентрації нікелю в інтервалі 30–48 ат. %, при більшому його вмісті у сплавах формувалася тільки γ-фаза з ГЦК решіткою.

Аналіз дифрактограм Fe і Fe-Ni сплавів показав, що зі збільшенням катодного перенапруження в них збільшувалась кількість лінійних (10¹⁰– 10¹¹ см⁻²) і точкових дефектів, а також відбувалось подрібнення блоків мозаїки (40–60 нм). Дослідження за допомогою електронної мікроскопії показали, що основна маса структурних недосконалостей зосереджена в міжблокових та міжзеренних межах. Зі збільшенням перенапруження переважним механізмом формування сплавів на катоді стає некогерентне зародкоутворення, структура покриттів трансформувалась від чітко зернистої до фрагментів кристалів неправильної форми з гранями у формі сходинок.

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

Перерозподіл інтенсивності дифракційних максимумів свідчив про формування аксіальних текстур. Їх вивчення показало, що вони формуються тільки в сплавах з ОЦК або ГЦК структурою. Зі збільшенням перенапруження кристалізації частка впорядкованого компоненту і ступінь досконалості текстур зростали.

Проведений розрахунок енергії активації міграції точкових дефектів (<0,5÷0,6 eB) у відпалених сплавах Fe та Fe-Ni показав, що через утворення великого надлишку вакансій 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.

На основі класичної теорії зародкоутворення Зельдовича запропонована модель, що дозволяє отримати взаємозв'язок між розмірами кристалітів у покритті та величиною кристалізаційного перенапруження.

Проведені дослідження сумісного осадження металів підгрупи заліза з фосфором показали, що зі збільшенням катодного перенапруження вміст фосфору в сплавах зменшувався від 19-20 ат. % до 8–10 ат. %. Запропоновано пояснення даної закономірності, а також механізм включення фосфору в структуру металу.

Результати рентгеноструктурного аналізу сплавів Fe-P і Fe-Ni-P показали, що зі збільшенням вмісту фосфору їх структура змінювалась від кристалічної до аморфної, про це свідчила наявність дифузного гало на місці, де повинні бути відбиття від перших дифракційних максимумів. Визначено фактори, які сприяли формуванню аморфної структури при менших концентраціях фосфору (13-14 ат. %) у покриттях порівняно зі сплавами, отриманим за допомогою постійного струму (16-17 ат. %).

Для уточнення внутрішньої будови сплавів, а також змін морфології поверхні було проведено їх дослідження 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.

Сформульовано причини, що призводять до збільшення температури початку розпаду аморфного стану (на 14–20 К) у сплавах, отриманих в умовах нестаціонарної електрокристалізації, в порівнянні з подібними, осадженими постійним струмом. Для сплавів, що мають аморфну будову,

було розраховано енергію активації (135–163 кДж/моль) фазового переходу у кристалічний стан.

На підставі проведених досліджень диференціального термічного аналізу (ДТА) аморфних сплавів були обрані температури їх відпалів. Фазовий аналіз структури покриттів показав, що з аморфної матриці спочатку виділяються фази основних металів (570–620 К),подальше збільшення температури відпалів призводить до формування на їх основі фосфідів (Fe₃P та (Fe,Ni)₃P). При температурах понад 800 К спостерігався повний розпад аморфного стану у покриттях.

Розрахунок періодів граток у Fe-P та Fe-Ni-P сплавах з кристалічною будовою показав, що вона менша у порівняні зі сплавами, які не містили фосфор. Причиною цього являється вбудовування атомів фосфору на місце вакансій і утворення твердих розчинів заміщення, завдяки тому, що розмір атома фосфору ($r_P=0,11$ нм) менше розмірів атомів заліза ($r_{Fe}=0,127$ нм) і нікелю ($r_{Ni}=0,124$ нм).

Проведені дослідження фізико-хімічних властивостей покриттів показали, що фосформістячі сплави в залежності від структури, яка в них формується, можуть бути як магнітом'якими (H_c≈80 A/м), так і магнітожорсткими 3,3–3,5 кА/м у сплавах Fe-P і 8,5–8,9 кА/м у сплавах Fe-Ni-P.

Мікротвердість в Fe i Fe-Ni сплавах, отриманих при великих перенапруженнях, збільшувалась 7–7,6 ГПа за рахунок збільшення дислокацій та перебудови субзеренних меж з полігональних у межі з неправильними дислокаційними сітками, які є ефективною перешкодою для пластичної деформації. У сплавах, що містили фосфор, збільшення мікротвердості до 9,7–9,9 ГПа було пов'язане з утворенням фосфідів у процесі відпалу.

Зменшення розмірів структурних елементів поверхні до 40–70 нм в залізо-нікелевих сплавах та до 3–5 нм у фосформістячих викликало

збільшення коефіцієнта її дзеркального відбиття до 72-84 % і 92-97 % відповідно.

Корозійна стійкість сплавів з аморфною структурою зростала за рахунок утворення бездефектних оксидних та фосфідних плівок, а також зсуву рівноважного потенціалу в електропозитивну область.

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, нікельфосфор 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, а також при розробці технологій відновлення деталей механізмів і створення матеріалів з покращеними фізико-хімічними властивостями.

Ключові слова: електрокристалізація, катодне перенапруження, некогерентне зародкоутворення, дислокація, вакансія, ступінчасте зростання, двійники росту, кристалічна фаза, аморфна структура, дифузне гало, відпал, рекристалізація.

ABSTRACT

Ganich R. P. The structure and properties of iron-based alloys obtained by pulse electrolysis. – Qualifying scientific work submitted as a manuscript.

Candidate of Science thesis on Physics and Mathematics, speciality 01.04.07 – "Solid State Physics" (104 – "Physics and Astronomy"). – Academician V. Lazaryan Dnipro National University of Rail Transport, Oles Honchar Dnipro National University, Dnipro, 2019. The thesis is concerned with investigation of the effect of nonequilibrium conditions of electrocrystallization on the structure and phase composition of ironbased alloys forming at the cathode during the process of electropulse deposition, as well as determining of formation patterns of amorphous structure in electrolytic phosphorus-bearing alloys and its thermal stability conditions. The investigation was made by combining standard experimental methods with mathematical modeling techniques.

The features of the effect of electrocrystallization behavior of alloys on kinetics of formation and growth of crystals are determined. It is shown that in the process of electrodeposition of metals and alloys by pulse current, there the structures similar to those formed during the ultrarapid quenching from a liquid state can occur. The nonequilibrium degree in the process of electrocrystallization is affected by the value of cathode overvoltage and the rate of its change.

It is found that with the increase of the cathode overvoltage in iron-nickel alloys the fraction of electrically negative element rises. This affects the phase composition of alloys. The structure appearing in the alloys can be single- or two-phase (bcc+fcc) depending on the atomic ratio of iron to nickel.

The nonequilibrium conditions of crystallization lead to enlarging the region of existence of the α -solid solution (bcc lattice) up to 30 at. % Ni in the iron-nickel alloys obtained at large supersaturation compared with the equilibrium state diagrams of alloys obtained by metallurgical method. The two-phase composition of alloys is observed at nickel content in the range of 30–48 at. %; at greater Ni content in the alloys there γ -phase with the fcc lattice is formed only.

Analysis of the diffractograms of Fe and Fe-Ni alloys shows that with increase in cathodic overvoltage, the number of linear $(10^{10}-10^{11} \text{ cm}^{-2})$ and point imperfections in alloys rises, as well as fragmentation of blocks of mosaic (40–60 nm) occurs. The electron microscopy studies show that the bulk of structural imperfections are concentrated in the interblock and intergranular gaps. As overvoltage increases, the prevailing mechanism of alloy formation at the cathode

becomes the incoherent nucleation and the coating structure is changed from sharp grains to fragments of irregular crystals with stepped faces.

The performed metallographic studies of the end polished sections of cathode deposits reveal a change in the character of their growth. Small over potentials are characterized by columnar nucleus growth, which changes for layer-by-layer one when supersaturation rises. The thickness of the layers varies from $0,3-0,6 \mu m$ to $0,05-0,1 \mu m$ as overvoltage increases.

The redistribution of the intensity of diffraction maxima indicates the formation of axial textures. The study of textures shows that they are formed in alloys with the bcc or fcc structure only. The fraction of ordered component and the degree of perfection grows with the crystallization over potential.

The calculation of activation energy of point defect migration ($<0,5\div0,6$ eV) in the annealed Fe and Fe-Ni alloys reveals that due to formation of large excess of vacancies their pair creation (divacancies) occurs. This leads to a decrease in their total surface area and a gain in surface energy, while ensuring vacancy stability over time, as well as the possible formation of the "vacancy – hydrogen atom"-complex.

On the basis of Zeldovich classical theory of nucleation the model, which enables to obtain dependence between crystallite sizes in the coating and value of crystallization over potential, is proposed.

The study of the co-deposition of metals of iron group with phosphorus shows that when cathodic overvoltage increases, the phosphorus content of the alloys decreases from 19-20 at. % to 8–10 at. %. The explanation of this regularity is proposed, as well as mechanism of integration of phosphorus into the metal structure.

The results of XRD analysis of Fe-P and Fe-Ni-P alloys demonstrates that when phosphorus content increases, the alloy structure changes from crystalline to amorphous, as evidenced by the occurrence of diffuse halo where the reflection from the first diffraction peaks should be. The factors affecting the formation of amorphous structure at lower phosphorus content (13-14 at. %) in the coatings compared to alloys obtained by direct current (16-17 at. %) are determined.

To clarify the internal structure of alloys and changes in surface morphology, the alloys under consideration was investigated by means of transmission electron microscopy. The electron-diffraction patterns showed that alloys with phosphorus content more of 16,8 at. % can be considered as pure amorphous, since the diffuse diffraction halos were observed only. With decrease in phosphorus concentration, the diffuse halos narrowed and were replaced by reflections from the crystalline planes. The regions of ordered scattering of atoms increased from 3 nm to 6–9 nm. At phosphorus content less than 12 at. % in the alloys with crystalline structure in the electron-diffraction pattern a large number of reflections from the crystallographic planes was observed.

The reasons resulting in growth of the onset temperature of decomposition of amorphous state (to 14–20 K) in the alloys obtained under nonstationary electrocrystallization compared to those deposited by direct current are formulated. For the alloys of amorphous structure, the activation energy of phase transition to crystalline state was calculated (135–163 kJ/mol).

Based on the results of differential thermal analysis (DTA) for amorphous alloys, the annealing temperatures were chosen. The phase analysis of structure of the coatings shows that the phase of basic metals are first precipitated from the amorphous matrix (570–620 K), and further rising of the annealing temperature leads to the formation of phosphides (Fe₃P and (Fe,Ni)₃P) on those basis. At the temperatures above 800 K, the total decomposition of amorphous state in the coatings is observed.

The calculation of lattice constant in the Fe-P and Fe-Ni-P alloys with crystalline structure shows that it is smaller compared to alloys, which contains no phosphorus. The cause of this is the incorporation of phosphorus atoms into the vacancy site and the formation of substitutional solid solutions due to the fact that the size of phosphorus atoms ($r_P=0,11$ nm) is smaller than those of iron ($r_{Fe}=0,127$ nm) and nickel atoms ($r_{Ni}=0,124$ nm).

The investigation of physical and chemical properties of coatings shows that phosphorus-bearing alloys can be both magnetically soft ($H_c \approx 80 \text{ A/m}$) and magnetically hard (3,3–3,5 kA/m in the Fe-P alloys and 8,5–8,9 kA/m in the Fe-Ni-P alloys) depending on the structure formed.

The microhardness in the Fe and Fe-Ni alloys obtained at high overvoltages increases (7–7,6 GPa) because of the growth of dislocations and rearrangement of subgrain boundaries from the polygonal ones to the boundaries with irregular dislocation grids, which are an effective obstacle to plastic deformation. In phosphorus-bearing alloys, the increase in microhardness up to 9,7–9,9 GPa is associated with formation of phosphides in the process of annealing.

The size reduction of the surface structural elements to 40-70 nm in the iron-nickel alloys and to 3-5 nm in the phosphorus-bearing alloys causes the increase in specular reflection factor of the surface to 72-84 % and 92-97 %, respectively.

The corrosion resistance of the alloys with amorphous structure increases due to the formation of defectless oxide and phosphide films, as well as the shift of the equilibrium potential into the electropositive area.

The results of the structure and physical properties study for the iron-based alloys obtained by electrocrystallization enable to relate them with parameters of the current. The use of the pulse current allows, in accordance with the electrodeposition modes, to obtain the alloys with equilibrium or metastable (amorphous) structure, to affect the chemical and phase composition of alloys.

The methods for obtaining the iron-phosphorus and nickel-phosphorus alloys with the amorphous structure by pulse current are patented. The results of the thesis can be used in the application of alloys as magnetic shields, magnetic conductors and coatings with high wear resistance, as well as in the development of technologies for the recovery of devices components and creation of materials with advanced physical and chemical properties. **Key words**: electrocrystallization, cathodic overvoltage, incoherent nucleation, dislocation, vacancy, step growth, growth twins, crystalline phase, amorphous structure, diffuse halo, annealing, recrystallization.

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. Радіоелектроніка» – 2000. – Вип. 6. – С. 22–25.

2. The application of program-controller pulsed current for obtaining metallic coatings with specific properties / V. A. Zabludovsky, 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.

 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. Гаджилов // Вісник Дніпропетровського університету, Серія: «Фізика. Радіоелектроніка» – 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. Радіоелектроніка» – 2002. – Вип. 9. – С. 57–60.

6. Магнитные плёнки Со-Р, Fe-Р, 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. Zabludovsky, 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. Zabludovsky, 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.

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

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.

 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, С25D5/18. Спосіб електролітичного осадження аморфних сплавів залізо-фосфор / Заблудовський В. О., Штапенко Е. П., Грибок В. С., Гулівець 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, С25D5/18. Спосіб електролітичного осадження аморфних сплавів нікель-фосфор / Заблудовський В. О., Гулівець 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, С25D21/00. 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 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 декабря 2000 г. – Москва. – ИК РАН. – С. 505.

19. Структура и свойства Fe-P и Fe-Ni-P покрытий, полученных импульсным током / 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. Заблудовський, Р. Ф. Ганич, А. Н. Гуливец, В. С. Краева // Матеріали Ювілейної X 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», 18–20 апреля 2012 р. – Днепропетровск. – С. 243.

27. Zabludovsky V. O. Research and Design of Iron Films, Electrodeposited Surge Current / V. O. Zabludovsky, 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 фізикоматеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів», 19-20 квітня 2018 р. – Київ. – С. 62-63.

3MICT

ВСТУП18
РОЗДІЛ 1 СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ ДОСЛІДЖЕННЯ24
1.1 Фазовий склад і властивості покриттів, отриманих за допомогою
змінного струму
1.2 Вплив умов електролізу на формування структури в металевих
покриттях
1.3 Способи отримання аморфних сплавів
1.4 Отримання сплавів з аморфною структурою в процесі
електрокристалізації
1.5 Корозійна стійкість електролітичних покриттів металів підгрупи
заліза41
1.6 Магнітні та електричні властивості електроосаджених
сплавів
РОЗДІЛ 2. УМОВИ ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ І МЕТОДИ
ДОСЛІДЖЕННЯ47
2.1 Умови осадження сплавів
2.2 Вимірювання катодного перенапруження
2.3 Рентгенографічні методи дослідження
2.4 Методи дослідження морфології поверхні та мікроструктури
сплавів на основі заліза50
2.5 Методика елементного аналізу електролітичних сплавів Fe-P,
Fe-Ni, Fe-Ni-P50
2.6 Методика проведення термічних досліджень
2.7 Методи дослідження механічних та оптичних властивостей Fe
та Fe-P, Fe-Ni, Fe-Ni-P сплавів51
2.8 Дослідження магнітних властивостей
2.9 Методи корозійних випробувань Fe, та Fe-P, Fe-Ni, Fe-Ni-P
сплавів

РОЗДІЛ З. ВПЛИВ ІМПУЛЬСНОГО СТРУМУ НА СТРУКТУРУ, ФАЗОВИЙ СКЛАД І ВЛАСТИВОСТІ Fe TA Fe-Ni СПЛАВІВ......54

3.1 Роль катодного перенапруження і швидкості його зміни у електрокристалізації металів імпульсним процесі струмом......54 3.2 Вплив параметрів імпульсного струму на тонку структуру та фазовий склад Fe i Fe-Ni покриттів......64 3.3 Структурні і фазові зміни у Fe та Fe-Ni сплавах при 3.5 Вплив перенапруження кристалізації на кінетику формування РОЗДІЛ 4. ВПЛИВ ІМПУЛЬСНОГО СТРУМУ НА СТРУКТУРУ, ФАЗОВИЙ СКЛАД Fe-P ТА Fe-Ni-P СПЛАВІВ......105 4.1 Вплив катодного перенапруження на тонку структуру і склад сплавів Fe-P та Fe-Ni-P105 4.2 Вивчення часової і температурної стабільності аморфних Fe-P та 4.3 Вплив ізотермічного відпалу на структуру і фазовий склад сплавів Fe-P та Fe-Ni-P......126 РОЗДІЛ 5. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ Fe, Fe-Ni, Fe-P TA Fe -Ni-Р СПЛАВІВ, ОТРИМАНИХ ІМПУЛЬСНИМ СТРУМОМ......134 5.2 Механічні властивості Fe, Fe-Ni, Fe-P та Fe-Ni-P сплавів......138 5.3 Оптичні та корозійні властивості електролітичних сплавів Fe, Fe-Ni, Fe-P та Fe-Ni-P.....144 СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....151

ВСТУП

Актуальність теми. Розвиток сучасної техніки, особливо наукоємних технологій, створює потребу 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, іонноплазмове 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 поширеним 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, отриманими 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 ім. акад. В. А. 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.

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 отримані 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) \approx 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, нікельфосфор 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 відповіді розрахунки. З науковим керівником обговорено одержані результати, сформульовані 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); І-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 фізикоматеріалознавчих 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 ім. акад. 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.

РОЗДІЛ 1

СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ ДОСЛІДЖЕННЯ

1.1 Фазовий склад і властивості покриттів, отриманих за допомогою змінного струму

Перші змінного праці про вплив струму процеси на електрокристалізації відносяться у часі до 20-х років минулого століття. Штегер [1], Кольшюттер і Шедль [2] вивчали дію змінного струму на електрокристалізації нікелю. Штегером було встановлено зміну мікроструктури при накладанні змінного струму на постійний. Авторами [3] було досліджено вплив змінного струму різної частоти при електролізі нікелю.

У роботі [4] вперше докладно були досліджені зміна зовнішнього вигляду, мікроструктури та пористості покрить при накладанні на постійний струм змінного визначеної густини і частоти. Застосування змінного струму у порівнянні з постійним дозволило зменшити внутрішні напруження та насичення воднем металів [5].

Дослідженню впливу змінного струму були присвячені декілька праць Горбунової К. М. і Сутягиної А. Ф. [6–8]. У праці [6] було досліджено процес міднення при густині постійного струму 1–5 А/дм² і густині змінного струму від 1 А/дм² до 12,5 А/дм² та частоті до 3 кГц. Накладений змінний струм призводить до вирівнювання поверхні осаду. При середній густині більшої ніж, у постійного струму та частоті 20–50 Гц осаджувались пухкі, дрібнокристалічні осади червоного кольору. З підвищенням частоти змінного струму його вплив на структуру зменшувався, та при частоті 8000 Гц повністю зникав.

Поперека М. Я. зі співробітниками досліджував вплив накладеного синусоїдального струму на катодний процес, структуру та властивості електролітичних осадів [9]. Було здійснено дослідження мікротвердості, внутрішніх напружень і мікроструктури осадів хрому, заліза, нікелю, кобальту, марганця.

Встановлено, що змінний струм частіше призводив до зменшення розмірів зерен електролітичних покрить. Зі збільшенням частоти змінного струму його вплив на структуру осадів слабшав. Зміни структури, що спостерігалися, були пояснені з позицій впливу накладеного змінного струму на адсорбцію та десорбцію домішок. При електроосадженні металів групи заліза накладання змінного струму незалежно від густини постійного струму призводило до зменшення напружень розтягнення. Вплив нестаціонарних режимів осадження на величину внутрішніх напружень пояснюється кількісною дислокаційно-сорбційною теорією внутрішніх напружень, розробленою Поперека М. Я. [10].

Використовуючи в якості змінного струму уніполярний імпульсний струм [11], вдавалось вплинути на структуру осадів нікелю та заліза. Осади нікелю і заліза утворювались гарної якості і мали блискучу поверхню. Базуючись на результатах дослідження, автор [11] висловлює припущення, що специфічний вплив імпульсного струму на процеси осадження металів пояснюється величиною і швидкістю зміни пересичення на катоді.

Застосування періодичного струму частотою 100 Гц при осадженні нікелевих покрить [12] дозволило зменшити напруження розтягу в осадах у 1,5–2 рази, а зміст водню у сталевій основі – на 5–15 %. Виявляється, що при цьому формувались осади с меншою мікротвердістю. Автори цей факт пояснюють десорбцією домішок під час дії анодної складової струму.

Порівнюючи якість залізних покрить, отриманих на постійному і періодичному струмах [13] було встановлено, що в останніх міцність зчеплення з підкладкою збільшилась у 2–2,5 рази. При цьому вдалось збільшити швидкість осадження до (500–700 мкм/год) за рахунок підвищення амплітуди густини струму.

Перевага використання нестаціонарного електролізу при осадженні сплавів полягає у тому, що з'являється можливість регулювати

компонентний склад у широких діапазонах. При стаціонарному електролізі цього можливо досягти лише за допомогою зміни температури або складу електроліту.

Перші вітчизняні роботи по нестаціонарним режимам електроосадження сплавів Ni-Fe були виконані у 70-і роки і узагальнені в праці [14]. Для осадження сплавів використовували струм промислової частоти, котрий або спрямляли, або накладали на нього постійний струм.

Так, у працях [15, 16] осадження здійснювалось асиметричним струмом. Коефіцієнт асиметрії (K_a) являв собою відношення I_0/I_k , де I_0 – постійна складова струму, а I_k – катодна складова. Плівки, отримані за допомогою постійного струму, містили більш низькі концентрації заліза, ніж отримані на змінному струмі.

При зменшенні коефіцієнта асиметрії відбувалось збагачення сплавів нікелем. Найбільш сильно це спостерігалось при великих густинах струму. При густині 15 А/дм² і К_а=0,33 зміст нікелю в сплавах досягав 55–66 ат. %. Механізм даного явища автори пояснюють тим, що, по мірі збільшення анодної складової, починається іонізація атомів металу, осадженого у катодний півперіод, при цьому залізо в більшій ступені, ніж нікелю. В наслідок чого покриття збагачувалось нікелем тим більше, чім більше була відносна величина анодної складової. Для Fe-Ni сплавів, як і для чистого заліза, при осаджені на асиметричному струмі характерне зниження мікротвердості зі зменшенням коефіцієнта асиметрії. Так при К_а=0,4 вона склала 3900 МПа.

Ряд праць констатує, що частота являється ефективним параметром, регулюючим склад і однорідність електролітичних плівок за товщиною. В процесі осадження пермалоєвих плівок в інтервалі частот змінного струму 20-200 Гц вміст заліза у сплаві досягав максимуму, (29 ат. %) при 15–50 Гц. Збільшення частоти понад 200 Гц не позначалось на вмісті заліза, сплав мав той же склад, що і сплав, отриманий постійним струмом (≈25 ат. %). Дослідження залежності складу сплаву від форми струму [17] показало, що для частоти 10 Гц і середній густині струму (0,1 А/дм²) збільшення амплітуди накладеного струму від 0,1 до 1,5 А/дм² зменшувало концентрацію заліза в сплаві. Для кислого електроліту зменшення вмісту заліза склало від 69,2 до 35 ат. % при трикутній, від 68 до 27 ат. % – синусоїдальній, та від 65 до 15 ат. % – прямокутній формі імпульсів змінного струму. Отже, струм прямокутної форми чинить більш ефективний вплив на вміст заліза у сплаві.

При осаджені трьохкомпонентних систем Fe-Ni-Co [18] сплав містив Ni–29 ат. %, Co–27 ат. %, Fe–54 ат. %. Осадки складались приблизно із рівної кількості α- і γ-фаз, причому γ-фаза була текстурована. Зі збільшенням температури збільшувалась дисперсність α-фази, а також кількість нікелю у сплаві; γ-фаза змін не зазнавала. При зростанні густини струму збільшувалась дисперсність обох фаз, а відносна кількість γ-фази зменшувалась.

При дослідженні структури і властивостей Fe-Co-Ni сплавів [19] було визначено, що область існування α-фази з ОЦК решіткою розширювалась у порівнянні з термічно отриманими сплавами такого ж складу. Двохфазні області практично не спостерігалися, а зростаюча мікротвердість при відпалі була пов'язана з виділенням γ-фази з матриці α-фази.

В роботі [20] також спостерігалось розширення існуючої α-фази. Поява фаз з ГЦК та ОЦК ґратками одночасно у сплаві Fe-Ni було зафіксовано тільки при досягненні нікелю 23 ат. %, а існування тільки γ-фази – понад 54 ат. %. Автори припустили виникнення дисперсної фази в даному інтервалі концентрацій нікелю в сплаві, котра розчиняла його надлишок.

1.2 Вплив умов електролізу на формування субструктури в металевих покриттях

Вивченню впливу умов електролізу на формування субструктури катодних осадів і механізму утворення дефектів кристалічної гратки присвячена незначна кількість праць. Полукаров Ю. М. та Семенова Е. В. [21], досліджуючи структуру електролітичної міді, висловили допущення, що дефекти структури зобов'язані своїм походженням адсорбції водню на поверхні зростаючого кристалу.

Автори праці [22] за допомогою електронної мікроскопії досліджували субструктуру електролітичних осадів міді. При цьому було виявлено, що наявні в електролітичній міді дефекти пакування ростового походження і їх кількість залежить головним чином від швидкості осадження.

Електролітичну мідь під електронним мікроскопом спостерігали в роботі [23]. Встановили, що на утворення дефектів значний вплив чинить адсорбція сторонніх домішок й, переважно, шаровий ріст кристалів. Переважна кількість дефектів була зосереджена в субзеренних межах, маючих приблизно з рівною ймовірністю двійниковий або дислокаційний характер.

При дослідженні структури електролітичного нікелю рентгенографічним методом [24] виявили наявність в осадах дефектів пакування двійникового типу, максимальна концентрація котрих склала 0,2– 0,3 %.

Досліджуючи сплави на основі заліза [25], виявили, що при малих пересиченнях формуються полігональні кристали з великокутовими межами. При проміжних значеннях пересичення – кристаліти видовженої форми, а при більших значеннях утворювались зерна помилкової форми. Кристаліти складалися з окремих субзерен, межі яких мали дислокаційну будову. При цьому найбільша густина дислокацій відзначалась у кристалітах, орієнтованих у напрямку <111>.

Підвищення температури електроліту сірчанокислого нікелювання [26] від 20 °C до 100 °C призвело до збільшення розмірів субзерен до 6–20 мкм при 50 °C, та їх різкому зменшенню до 0,1–0,8 мкм при 100 °C, при цьому осади, отримані при 20 °C і 50 °C мали значну густину дислокацій у середині зерен, в деяких випадках – малокутові дислокаційні межі. Осади при 100 °С складались з дрібних двійників росту, відносно вільних від дислокацій.

У дослідженні областей когерентного розсіяння [27] в осадах нікелю у напрямку <111> і <001> для кристалів матриці і двійників виявлено, що розмір блоків мозаїки у кристалів матриці був на 12–20 % більше, ніж у двійниках. Це свідчить про те, що матричні кристали зростали швидше, ніж двійникові.

Дослідження за допомогою електронної мікроскопії плівок заліза [28] виявило залежність між розміром зерен та умовами електролізу. Межі між зернами катодних покрить були недислокаційного типу, на це вказувала наявність вздовж них екстинкційних контурів, що свідчило про значну дезорієнтацію сусідніх зерен. На величину зерна і особливості міжзеренних меж чинили вплив умови, при яких відбувалось формування плівок заліза, а саме: високе значення пересичення, що виникає на катоді при виділенні металу та температура електроліту. Окрім лінійних дефектів, електролітичні покриття також мають велику кількість дефектів пакування, ймовірність виникнення котрих пов'язана з ростом перенапруження на катоді [29].

З праці [30] випливає, що при досягненні деякого критичного значення пересичення, стає можливим утворення двовимірних зародків в залізних покриттях, а також виникнення помилок росту – двійникові дефекти. Важливе значення при цьому має співвідношення між швидкістю утворення трьохвимірних зародків та лінійною швидкістю росту. Чим сильніше пригнічується швидкість лінійного росту, тим більш викривленою буде гратка утворюваного осаду. Різка відмінність у швидкостях росту кристалів у різноманітних напрямках сприяє утворенню в процесі електрокристалізації текстурованих осадів.

Поява текстури в процесі осадження вперше спостерігалась при електрокристалізації міді [31]. Подальші дослідження текстури проводились з урахуванням умов осадження, впливом підкладки, складу електроліту, густини струму.

Чисельними дослідженнями встановлено, що на виникнення тієї чи іншої вісі текстури та на ступінь її досконалості впливають такі фактори, як густина струму [32, 33], величина перенапруження на катоді [34], товщина осаду. У ряді праць автори намагались встановити залежності між ступенем досконалості текстури і розміром зерна [35].

У роботі [36] відзначалось, що вісь текстури залежить від типу гратки, . а саме, в осадках металів,які мали ОЦК решітку, віссю текстури виявлялись напрямки <100> або <110>, у тому випадку, якщо в них діяли напруження стиску; у ГЦК гратки за цих умов деформації слід очікувати вісь текстури <111>.

Літературні дані [37] свідчать, що практично будь-який метал при певних умовах осадження може мати орієнтацію кристалів, характерну для кожної з трьох груп: тільки одна вісь, декілька вісій або вісь повністю відсутня. Для формування текстури першого типу мусить виконуватися умова, щоб осадження металу відбувалося з незначним пересиченням на катоді і було б відсутнє значне виділення водню. Це спостерігалось у таких металів, як золото [38], срібло [39].

Текстура другої групи формується практично у всіх електролітичних металів. Так у осадів міді [37] утворюється подвійна аксіальна текстура з вісями <110> i <111>.

При осадженні паладію [40] спостерігалось формування багатокомпонентної аксіальної текстури, котра з ростом пересичення змінювалась в такій послідовності: <110>→<211>+<110>→<100>+<111>.

Для сплавів Ni-Fe [41] при формуванні осаду з ОЦК решіткою спостерігалась текстура <110>, а при осаді з ГЦК граткою – <111 >.

1.3 Способи отримання аморфних сплавів

Аморфними називаються метали та металічні сплави, у котрих відсутній дальній порядок у розташуванні атомів. Вони отримали також назву металічне скло або некристалічні сплави. Існують переконливі свідчення, як структурні, так і випливаючи з різних властивостей, того, що у більшості аморфних сплавів існує близький порядок [42, 43], тобто порядок у розташуванні найближчих сусідніх атомів. Наслідком такої аморфної структури являються незвичні магнітні, механічні, електричні та корозійні властивості. [44, 45].

Перші повідомлення про спроби отримати аморфні, тобто некристалічні металеві сплави, були в працях Крамера. Для цього використовувалось вакуумне напилення. Другий спосіб для вирішення проблеми отримання сплавів в аморфному стані запропонували Саллі И.В., Мирошниченко И.С. [46, 47] та іноземні вчені – Дювец [48], Клемент [49] Цей метод надшвидкісного охолодження металевих розплавів, котрий дозволив отримати ряд метастабільних станів в металевих системах, включаючи і аморфний. Встановлено, ЩО якщо рідину швидко переохолодити, то внаслідок нестачі часу кристалізація повністю подавляється, при цьому сповільнюється не тільки процес росту кристалів, але і їх зародження.

Незважаючи на те, що рушійні сили кристалізації постійно збільшуються, вони, тим не менш, компенсуються швидко спадаючою рухомістю атомів, котра домінує при дуже великих переохолодженнях. Остаточно розташування атомів, притаманне рідині, віддаляється від рівноваги і при температурі склування – *T*_c виявляється гомогенно замерзлими [46, 50].

На сьогоднішній день металофізиками сформульовано декілька критеріїв, за допомогою котрих визначається схильність системи до аморфізації. До них відносяться слідуючи:

1) Термодинамічний критерій Турнбулла і Чена [51]. Для аморфізації використовуються сплави в області глибинних евтектик.

 Критерій конкуренції фаз [52]. Вважається, що конкуренція фаз при кристалізації евтектики, яка створена складними інтерметалевими з'єднаннями з високими коефіцієнтами заповнення комірки і з декількома положеннями у ґратки атомів, що дуже відрізняються, сприяє аморфізації системи.

 Кристалохімічний критерій враховує фізико-хімічні властивості компонентів (розмірні співвідношення, валентність, відмінність в електровід'ємності).

Для сплавів, які аморфізуються при загартуванні з рідкого стану, відповідає розмірний фактор r_a/r_b 0,88–1,22 [53], різниця в валентностях для системи метал-металоїд $\Delta n=3-5$ та системи метал-метал – 5-6.

На даний час розроблено декілька методів отримання аморфних металевих сплавів за допомогою загартування з рідкого стану:

1) Загартування шляхом розпилення розплаву [45–47]. В основу цього методу покладена дія ударної хвилі, під впливом якої розплав, що вилітав крізь невеликій отвір на охолоджену підкладку. Цей метод дозволяє отримати максимальні швидкості охолодження 10⁸–10¹⁰ К/с. Це пов'язано з великою дисперсністю крапель розплаву.

2) Метод «поршня і ковадла» дозволяє отримати однорідну за товщиною фольгу і використовується для отримання аморфних станів у тугоплавких металів [49]. Метод полягає у тому, що краплі розплаву, які знаходяться в стані вільного падіння, опиняються між ковадлом і поршнем. Поршень вдаряє по ковадлу зі швидкістю 2–5 м/с і розплющує краплю в тонку пластинку. Швидкість охолодження розплавів цим методом складає 10⁴–10⁶ К/с.

3) Метод спінінгування ґрунтується на попаданні потоку розплавленого металу на охолоджений барабан, котрий рухається і використовується для отримання безперервних аморфних стрічок [47]. Розплав подається крізь тонкий капіляр на барабан, котрий обертається зі швидкістю у декілька сотень обертів на секунду. Потік розплаву швидко твердіє по краю диска, відцентрова сила намагається «скинути» його з поверхні, внаслідок чого утворюється стрічка товщиною 20–60 мкм.

4) Існує також метод загартування у валках: потік розплаву подається у щілину поміж валами, що швидко обертаються [45], при цьому методі з'являється можливість керувати процесом.

5) Метод екстракції розплаву базується на захоплені розплаву краєм диска, котрий обертаючись, торкається його поверхні [54].

6) Метод отримання аморфних сплавів за допомогою лазеру, як джерела концентрованого випромінювання, що дозволяє за короткий проміжок часу нагрівати матеріал до температури плавлення [55, 56].

1.4 Отримання сплавів з аморфною структурою в процесі електрокристалізації

Окрім названих методів, в котрих аморфний стан отримували за допомогою швидкого охолодження, за останні 25 років отримав широке поширення електролітичний спосіб. На даний час відома велика кількість електролітичних сплавів з аморфною структурою (понад 10 % із усіх отриманих електролізом). Однак принципи їх спрямованого синтезу ще не сформульовані і визначаються, головним чином, емпіричним шляхом.

Загальною умовою електролітичного отримання аморфних сплавів є швидкий перехід речовини із іонізованого стану в атомарний. При цьому атоми, осаджувані на катоді, не встигають перебудуватися у кристалічну гратку.

На думку Бондаря В. В. і Полукарова Ю. М. [57], існує ряд факторів, що визначають можливість утворення аморфних сплавів за допомогою електролізу.

Одним із факторів являється адсорбція і включення в електролітичний осад ПАР (поверхнево-активних речовин), водню, гідроокису, домішок неметалевих включень при електрокристалізації металів. Він, у свою чергу підрозділяється на дві підгрупи. До першої підгрупи відносяться метали (Cr, Mn, Re), осадження котрих супроводжується рясним виділенням водню. Вихід за струмом цих металів складає всього 15–25 %.

Так, у роботі [58] були проведені металографічні дослідження, які показали, що при малих значеннях катодного струму осади Мп являли собою правильно грановані кристали γ -Мп зі стовпчастою двійниковою структурою і були текстуровані. Підвищення густини струму (j_{cp}) призводило до зникнення текстури, виникнення дендритоподібних осадів. Подальше збільшення густини струму призводило до появи у катодних осадах дрібнозернистого α -Мп, доля котрого зростала з ростом j_{cp} . При цьому спостерігались замкнені та розімкнені пори, визначений характер котрих дозволяв припустити їх газове походження. Значна кількість оклюзованого водню мала місце в осадах стовпчастого типу і досягала 16–25 см³/г. Припускали, що оклюзія водню була головною причиною, яка обумовлювала викривлення структури α -Мп та збільшувала швидкість $\gamma \rightarrow \alpha$ перетворень.

У праці [59] вивчався вплив водню на структуру покрить Мп. Так, марганець кристалізувався у вигляді тетрагональної модифікованої ґратки, при цьому зміст водню у ньому зростав як зі збільшенням густини струму до 60 А/дм², так і зі збільшенням кислотності електроліту. Збільшення вмісту водню у покритті призводило до росту мікронапружень другого роду і зміненню параметрів гратки, мікротвердість збільшувалась до (5-6)·10³ МПа.

У працях по осадженню ренію [60, 61] авторами було виконано аналіз можливих причин, які призводять до зсуву дифракційних ліній в електроосадженому металі, таких, як утворення твердих розчинів воденьреній, наявність дефектів пакування у розташуванні атомних шарів та мікронапружень. Разом з залежністю періоду ґратки від температури відпалу був зроблений висновок, що у Re утворюються тверді розчини занурення. Внаслідок зміщення атомів Re із рівноважного стану відбувалось зменшення інтенсивності дифракційних ліній і підвищення рівня фону із-за збільшення дифузного розсіяння. Осади з рентгеноаморфної будовою автори пояснювали тим, що частка водню адсорбувалась осадом у вигляді протонів, що викликало невпорядкованість у розподілі електронної густини. При електроосадженні хромових покрить [62] фіксувалось утворення в них аморфних и гідридних фаз CrH та CrH₂. Аморфна структура в покриттях була стабільна у часі. Це, на погляд авторів, було обумовлено тим, що в отримані осади включались окисно-гідроксидні з'єднання трьохвалентного хрому, поверхневої плівки, які перешкоджали виходу водню із осаду, що запобігало розпаду фаз занурення.

Використання в електролітах хромування поверхнево-активних речовин також призводить до формування в покриттях аморфної структури. У роботі [63] при доданні мурашиної кислоти в електроліт хромування відбувалась зміна структури осаду зі збільшенням концентрації останньої. В осаду збільшувалась концентрація вуглецю, і разом з *α*-фазою починала формуватися β-фаза. При концентрації кислоти понад 8 мл/л покриття мали тільки аморфну структуру.

До другої підгрупи першого фактору відносяться напівметали (Se, Te, Sb) – елементи з ажурним упакуванням атомів та малими значеннями координаційних чисел. Для них характерний поліморфізм, і тому такі речовини порівняно легко переходять в аморфний стан. Осади цих елементів за звичаєм, мають значну кількість неметалевих часток (оксиди, гідроксиди, продукти проміжного відновлення іонів металів, галогенних з'єднань), що впливають на утворення аморфних структур у гальванічних покриттях.

У роботі [64] відзначено, що дисперсність і ступінь кристалічності телурових покрить, отриманих із солянокислого електроліту, знаходяться у прямій залежності від концентрації в них домішок хлору. Чим більше хлору занурюється до телуру, тим більш дисперсна і недосконала його кристалічна будова. При розмірі зерен менш, ніж 6 нм, та середній ширині меж 0,5 нм, об'ємна доля міжзеренних меж досягала 70 %, після чого структура осаду здобувала усі ознаки аморфної.

Підвищена схильність до аморфізації виявлена у сплавах, отриманих при осадженні металів підгрупи заліза з тугоплавкими металами: вольфрамом і молібденом (W, Mo), котрі самостійно не виділяються на катоді. Дане явище пояснюється тим, що при осадженні вище вказаних сплавів в їх осади включаються часточки неметалевої природи. Подібні часточки діють як модифікатори структури основного металу, заважаючи нормальному росту кристалів, спричиняючи їх здрібнення.

При осаджені сплавів Мо і W з металами підгрупи заліза [65] було встановлено, що зі збільшенням пересичення на катоді в осадах виявляються повністю відновлені з'єднання Мо і W. Відзначалось збільшення корозійної стійкості сплавів вольфраму з металами підгрупи заліза при збільшенні аморфної складової в осаді.

У роботі [66] електроосадження сплавів з вольфрамом проводили струмом промислової частоти із півперіоду синусоїди шляхом випрямлення з відсічкою. При $t_i=5$ мс і $j_{\kappa}=4$ А/дм² вдавалось отримати W-Ni покриття товщиною 15–20 мкм, зі 50 ат. % W. Було встановлено, що зі збільшенням j_{κ} внутрішні напруження в осадах зростали. Усі сплави мали аморфну структуру.

Застосування нестаціонарного струму у порівнянні з постійним дозволило при осаджені W і Mo з металами підгрупи заліза отримати покриття із меншим вмістом домішок в осаді, а також зменшити процентний вміст W і Mo у покритті, при якому воно мало аморфну структуру.

У роботі [67] був використаний переривчастий і двохступеневий імпульсний струм для осадження вольфрам-кобальтового сплаву. При густині 3 А/дм² сплав, осаджений при постійному струмі, мав кристалічну будову і містив 2,4 ат. % неметалевих домішок та 53 ат. % W. У той час, як у покриттях, отриманих пульсуючим струмом, знаходилось 0,33 % домішок при 28,8 ат. % W. Переривчастий струм призводив до того, що вміст домішок збільшувався в декілька разів і склав 1,1 %, а концентрація вольфраму збільшилась незначно. Зменшення вмісту домішок в імпульсних режимах автори пов'язують з тим, що на нижньому ступені ($j_{\kappa}=1$ А/дм²) осаджувалось покриття, яке складалось в основному із кобальту. Цей мікрошар сприяв збільшенню поверхневої концентрації активного водню, котрий брав участь у
відновленні W⁺⁶ до W. На вищому ступені ($j_{\kappa}=10$ A/дм²) відбувалось переважно виділення вольфраму. Сплави, склад яких мав більш 6 ат. % W, характеризувались аморфно-кристалічною структурою, при вмісті понад 9 ат. % W – структура була повністю аморфною.

У роботі [68] досліджувалось осадження Fe-W сплаву синусоїдальним струмом, накладеним на постійний. При збільшенні анодної складової відбувалось розчинення катодної плівки, із котрої відбувалось осадження вольфраму і самого сплаву. Він збагачувався залізом до 88–90 %. При зменшенні анодної складової, а також при збільшенні частоти струму до 1000 Гц у сплаві з'являлася аморфна фаза внаслідок зростання концентрації тугоплавкого компоненту.

В праці [69] покриття наносили струмом частотою 50 Гц. В залежності від густини – j_{cp} та кута відсічення – T_a , формувались кристалічні або рентгеноаморфні сплави W-Co. Рентгеноаморфні покриття утворювались при $j_{cp}=14$ A/дм² i $T_a=T/2$. При $j_{cp}=2$ A/дм² i $T_a=T/4$ сплав складався із двох фаз: рентгеноаморфної і пересиченого твердого розчину α -Co. Формування рентгеноаморфних осадів у сплаві пояснювались збільшенням вмісту вольфраму в сплаві, як результат підвищення амплітуди імпульсу струму та скорочення його тривалості.

Другим фактором, сприяючим електроосадженню аморфних сплавів, являється високе значення перенапруження на катоді в процесі виділення металу на основі формуючого сплаву [70].

До третього фактору відноситься концентрація компонентів [60]. Так як аморфна структура може бути отримана у визначеному інтервалі складових, то при застосуванні електрокристалізації аморфні сплави формуються переважно при вмісті другого компоненту понад 15 ат. %.

Четвертим фактором виявляється вимога, щоб на катоді утворювались однофазні системи, тобто утруднювалась кристалізація самостійної фази другого компоненту. Ця умова дотримується при електроосадженні деяких металів з неметалами (P, B, S, Si).

Осадження Fe-P сплаву проводилось імпульсним струмом [71], що дозволило зменшити шорсткість покрить і поліпшити їх адгезію з підкладкою. Покриття, вміщуючи 6–14 ат. % фосфору, були кристалічними, у той час, як з 32 ат. % – повністю аморфні.

У роботі [72] досліджувався вплив температури на осадження фосфорних покрить, її зниження призводило до осадження сплавів з низьким вмістом фосфору – близько 2 ат. % та поганою адгезією до підкладки. Підвищення температури понад 40 °C призвело до збільшення вмісту фосфору до 9–12 ат. %. Для підвищення мікротвердості, проводився відпал осаду при температурі 400 °C на протязі години, а для видалення з них водню – нагрів при 116 °C, котрий не викликав зміни в структурі.

Зміни концентрації фосфору у сплаві при осадженні на постійному струмі [73] досягались варіюванням густини струму або зміною температури розчину електроліту. Збільшення температури призводило до збільшення концентрації фосфору, а збільшення густини струму – до її зниження. Вдалось отримати покриття товщиною 10–150 мкм, які містили фосфор від 0,1 до 9 ат. %. Блискучий осад сплаву містив 7,2 ат. % фосфору і мав мікротвердість по Викерсу 620 од.

У працях [74, 75] було докладно вивчено вплив імпульсного струму на розподіл компонентів в осадах та їх мікротвердість.

При осадженні Ni-P уніполярним імпульсним струмом [74] густиною $j_{cp}=2-10 \text{ A/дм}^2$ та $j_{max}=10-150 \text{ A/дм}^2$ при частоті 500–1000 Гц вміст фосфору у сплаві складав 12-13 ат. %. Сплави, осаджені на імпульсному і постійному струмах, – аморфні і шаруваті. Після термообробки на протязі 0,5 години за температурою 400 °C аморфна структура перетворювалась у кристалічну, а шаруватість зберігалась тільки у покриттях, осаджених на імпульсному струмі.

Мікротвердість сплавів була лінійною функцією процентного вмісту фосфору у ньому. При вмісті фосфору 12 % мікротвердість сплаву складала: при отриманні його імпульсним струмом – 5800 МПа, а для постійного

відповідно – 3800 МПа. З цього слідує, що на мікротвердість впливає не тільки вміст металоїду, але і структура сплаву. Зносостійкість сплавів Ni-P з вмістом фосфору 12 % при сухому терті ковзанні – у 2 рази вище, ніж для покрить, осаджених на постійному струмі, з таким самим вмістом фосфору. Із збільшенням мікротвердості покриття швидкість його зносу зменшувалась лінійно. Термообробка збільшувала зносостійкість сплавів у 6-7 рази.

У роботі [75], яка є продовженням [74], в електроліт вводили поверхнево-активні речовини; було встановлено, що вони не впливають на вміст фосфору. Покриття у поперечному перерізі мали шарувату будову на постійному струмі. Шаруватість була зумовлена різним вмістом фосфору по товщині, що виявилась під час травлення шліфа осаду. За думкою авторів, шаруватість обумовлена осциляцією кислотності у прикатодній області. На імпульсному струмі шари були відсутні, осади формувались однорідними за товщиною. Покриття, осаджені на постійному струмі, густиною 0,25–2,5 А/дм² при 40 °C, мали межу міцності 75–150 МПа та відносне видовження 0,6–0,8 %, а в імпульсних режимах – 125–200 МПа, γ =0,4–0,6 %.

Вплив концентрації фосфору на структуру сплавів Fe-P, отриманих імпульсним струмом з j_{max} =200 А/дм², t_i =0,05 мс, t_n =1-2 мс, найбільш докладно досліджено у роботі [76]. Встановлено, що для чистого заліза при електролізі на постійному та імпульсному струмах розмір зерен складав відповідно 3 та 1,3 мкм, при вмісті фосфору в покритті близько 11 ат. % – 0,02 та 0,01 мкм. У сплаві, що містив фосфору понад 16 ат. %, спостерігалась аморфна структура. У ряді праць були вивчені морфологія та структура покрить, у складі яких входив неметал, як правило, бор або фосфор.

Автори [77] отримували менш шорстке Ni-P-Cu покриття за допомогою імпульсного струму. Осади мали малі розміри кристалітів, причиною цього було сповільнення вільного росту нікелю при адсорбції та відновленні фосфору на зростаючих площинах останнього, можливо, у вигляді з'єднань.

При осадженні Ni-Fe-P сплавів [78] аморфні осади містили понад 14 ат. % фосфору і мали блискучу поверхню. Осадки зі змістом фосфору 9–13 ат. % мали аморфну і кристалічну фази. За допомогою рентгенівської дифракції було виявлено розширення ліній (111) ГЦК гратки нікелю. Осади являли собою тверді розчини фосфору у залізі у ГЦК ґратки на основі нікелю. Зі збільшенням ступеня легування нікелевих покрить до 1,6 ат. % фосфору, розмір зерен зменшувався від 2,3 до 0,02 мкм, зерна набували округлу форму, а густина дислокацій різко зростала, при цьому спостерігалась схильність до розщеплення дислокацій з утворюванням протяжних дефектів впакування. Збільшення частки металоїду до 6,4 ат. % призводило до формування блискучих не текстурованих покрить.

Дослідження Ni-P-Fe сплавів з різним вмістом заліза (0–31 ат. %) [80] показали, що у випадку відсутності заліза у сплаві термограма мала великий гострий пік при 643 K, котрий перекривав другий пік при 663 K. При цьому у покритті з'являлась фаза Ni (ГЦК) і тетрагональна Ni₃P. При збільшенні вмісту заліза до 17 ат. % з'являвся низькотемпературний пік при 403–423 K, котрий був пов'язаний не з фазовим переходом, а зі структурною релаксацією аморфної фази. При збільшені концентрації заліза від 17 до 35 % низькотемпературний пік згладжувався і зсувався в область більш високих температур, з'являвся потужний пік при 605 K, котрий був пов'язаний з хімічними процесами в аморфній фазі, іі тільки після 780 K виникали піки кристалічної фази.

У роботі [81] за допомогою рентгенографічного та диференціального термічного аналізів були досліджені будова та кінетика кристалізації Ni-P сплавів, що містили від 8,5 до 12,5 ат % фосфору; було показано, що осади вказаних сплавів, незалежно від типу використаних електролітів, мали аморфну структуру. Температура початку кристалізації Ni-P сплавів з 9–12 ат. % фосфору при швидкості нагрівання 10 °C/хв склала 320–345 °C і незначно зросла зі збільшенням кількості фосфору у сплаві. Вивчення впливу температури і тривалості відпалу на мікротвердість та пластичність показали, що термооброблені аморфні покриття при температурі вище 200 °C мали більш високу мікротвердість та знижену пластичність. Так, нагрів аморфних

осадів з 11 ат. % до 350 °C призводив до збільшення мікротвердості від 4800 до 8200 МПа та зменшенню відносного видовження від 2–1,5 до 0,5 %.

Збільшення мікротвердості після відпалу при 400 °С до 11000 МПа було досягнуто у роботі [82]. Зі збільшенням температури відпалу до 600 °С мікротвердість зменшилась до 2000–6000 МПа в залежності від відстані до межі «покриття-підкладка», спостерігалась значна дифузія атомів підкладки у покриття. Нагрів до 400 °С характеризувався найбільшими викривленнями кристалічної ґратки нікелю, пов'язаними з утворенням фосфідів, які перешкоджали руху дислокацій, що призводило до збільшення мікротвердості сплаву.

1.5 Корозійна стійкість електролітичних покриттів металів підгрупи заліза

Проведений ряд досліджень покрить, отриманих імпульсним струмом, показав, що їх корозійна стійкість вище, ніж у покрить аналогічного складу, але осаджених за допомогою стаціонарних режимів. Це пов'язано з тим, що в імпульсних режимах відбувається більш однорідний розподіл хімічних елементів в електролітичних сплавах як по їх товщині, так і по поверхні. Формування пошарового росту плівки чинить суттєву перешкоду просуванню корозії до основи металу.

У роботі [25] при осаджені Fe-Ni сплаву імпульсним струмом вдалось знизити кількість нікелю у покритті, не погіршуючи його корозійних характеристик. Так, сплави, вміщуючи залізо приблизно 25 ат. %, відзначалися більш високою корозійною стійкістю, ніж чисто нікелеві, за рахунок меншої шорсткості і включенню домішок в осад.

Проведені корозійні випробування нікелевих покрить [83] у кліматичній камері показали, що у плівках, отриманих на постійному струмі виявлено 0,4–0,5 пор/см² при товщині 20–25 мкм, у той час, як у плівках, отриманих на імпульсному струмі, пори не були виявлені навіть при товщині 2-3 мкм.

При осадженні трьохкомпонентних Fe-Ni-Cr систем [84] зі збільшенням амплітуди густини струму в покритті збільшувався вміст хрому і зменшувався вміст заліза; вміст нікелю залишався незмінним. Покриття були гладкими і в них збільшувався блиск у порівнянні з покриттями, отриманими на постійному струмі. Після термообробки сплавів з вмістом 18 ат. % Cr і 8 ат. % Ni на протязі однієї години при температурі 600 °C від них отримували дифрактограму, характерну для аустенітних сталей. Порівняльні корозійні випробування показали, що дані сплави ні чим не відрізняються від аналогічних сплавів, отриманих металургійним способом.

У роботі [85] хром в покритті вносився у вигляді часточок діаметром 2 мкм, його частка збільшувалась з густиною струму. При досягненні концентрації 20 ат. % хрому структура осадів являла собою суміш фаз α-(Fe+Ni)+γ-(Fe+Ni). При відпалі 1100 °C утворювався однорідний сплав, корозія його в киплячій азотній кислоті склала 0,6 мм/рік.

Збільшення концентрації тугоплавкого компоненту у сплавах [65–68] дозволило отримувати більш однорідні і дрібнозернисті осади, котрі мали захисну пасивуючу плівку і при товщині 2 мкм були безпористими, що дозволяло їх використовувати в агресивних середовищах при температурах 200–400 °C тривалий час.

Аналізуючи корозійні властивості покрить аморфною структурою необхідно відзначити, що далеко не завжди амортизація сплаву призводить до високої корозійної стійкості. Найбільш важливими факторами, які впливають на корозійну стійкість плівок, являються тип металоїду та його концентрація, а також наявність інших компонентів у покритті. Більш того, стійкість деяких сплавів залежить не стільки від структури, скільки від складу. Так, збільшення фосфору до 5 ат. % забезпечувало самопасивацію сплавів Ті-Со [86] і Ті-Си [87] незалежно від їх структури.

Високу стійкість до корозії аморфних покриттів неможливо пов'язувати з їх термодинамічними характеристиками, тому що вони являються метастабільними структурами і відзначаються підвищеним запасом вільної енергії, і, як наслідок, повинні мати більшу схильність до корозійного розчинення у порівнянні з кристалічними матеріалами. Основні причини стійкості аморфних сплавів пов'язані з особливостями механізму їх розчинення, властивостями та структурою пасивуючих плівок, котрі утворюються на поверхні [88].

За вимірами Оже-спектроскопії та гама-спектроскопії [89] було встановлено, що у сплаві Fe₁₂Cr₁₇C₈ пасивуюча плівка складається з гідроксиду хрому. При зануренні у розчин соляної кислоти покриття з попередньо механічно видаленою плівкою його розчинність спочатку збільшувалась, але через деякий час припинялась. Автори пов'язують це з тим, що відбувалося відновлення захисної плівки внаслідок збагачення поверхні іонами хрому.

Вплив високотемпературного відпалу на корозійну стійкість аморфних сплавів метал-металоїд [90] полягав у тому, що вона зникала. Пасивація аморфних сплавів $Fe_{70}Cr_{10}P_{20}$ і $Fe_{42}Ni_{36}Cr_{14}P_{18}$ у розчині соляної кислоти зникала, як тільки в аморфній матриці утворювалась кристалічна метастабільна фаза. Навпаки, низькотемпературний відпал аморфного сплаву $Fe_{32}Ni_{36}Cr_{14}P_{18}$ при температурі 200 °C на протязі однієї години покращив корозійну стійкість в 10 % розчині хлористого заліза внаслідок гомогенізації сплаву.

Вплив металоїдів на покращення корозійної стійкості зменшується у наступному порядку: Р, С, Si і В [47, 50]. Металоїди впливають як на кінетику пасивації, так і на склад пасивуючій плівки.

Здатність Si та В прискорювати утворення пасивуючих плівок невелика, і вони мають тенденцію збиратися на поверхні плівки у вигляді силікатів та боратів [91]. Навіть якщо іони хрому складають майже 100 % катіонів на поверхні плівки, утворення боратів або силікатів хрому зменшує концентрацію гідратованого гідроксиду хрому на поверхні.

Аморфні сплави, що містять фосфор, у випадку, якщо вони не покриті стабільною поверхневою плівкою, розчиняються найбільш активно. Як

наслідок, всі корисні для підвищення корозійної стійкості аморфних сплавів властивості зосереджені у пасивуючій плівці. Це є основною причиною, що підвищує корозійну стійкість аморфних сплавів, утримуючих фосфор [92].

1.6 Магнітні та електричні властивості електроосаджених сплавів

Електролітичні сплави на основі металів підгрупи заліза, крім таких фізико-хімічних властивостей, як корозійна стійкість, мікротвердість, зносостійкість, володіють також особливими магнітними та електричними характеристиками.

Докладні дослідження магнітних властивостей, осаджених Fe-Ni плівок, першим провів Вольф [93] зі співробітниками. У його роботах описані методи виготовлення плівок, які містили від 47 до 100 ат. % нікелю. Плівки усіх досліджених складів товщиною до 1000 Å мали прямокутну петлю гістерезису в направленні осі найлегшого намагнічування; зі збільшенням товщини плівки коефіцієнт прямокутності петлі гістерезису зменшувався. Ступінь її прямокутності залежала від складу плівки. Характер змінення петлі в напрямку осі важкого намагнічування також залежав від складу. Тільки у плівок з нульовою сталою магнітострикції гістерезисні характеристики були лінійні.

Дослідження [94] зміни коерцитивної сили (*H*_c) в залежності від розмірів кристалітів у тільки-но осаджених пермалоєвих плівках складу 81–90 ат. % Ni показали, що при товщині плівки 300 Å, вона складала 10 E, а при товщині 1000 Å – 27 E.

При дослідженні осаджених багатошарових Со/Си та Co-Ni/Cu плівок завтовшки декілька десятків нм [95] було встановлено, що тонкі шари намагнічуються до насичення при більш низьких значеннях намагнічуючого поля, ніж товсті шари (70–190 мкм). Відповідно, магнітна проникність у тонких шарів була вища. Також авторами в цих багатошарових структурах спостерігався ефект гігантського магнітоопору, котрий може бути зумовлений антиферомагнітним впорядкуванням моментів сусідніх шарів. Вплив термообробки на величину коерцитивної сили було досліджено у сплавах Co-W, Co-W-Mn, Co-W-V [96]. Було виявлено зниження коерцитивної сили у вказаних вище сплавах при досягненні температури 100–200 °C. При 500°C коерцитивна сила покрить товщиною від 1 до 20 мкм знижувалась до 10–17 кА/м, а коефіцієнт прямокутності петлі ставав рівним 0,1–0,2. В результаті термообробки магнітних сплавів відбувалася рекристалізація, виділення водню, зникнення безструктурної речовини, яка знаходилась в покритті між кристалітами до термообробки.

Додавання металоїдів у феромагнітні плівки поліпшує їх магнітні властивості. При введенні до сплаву Ni-Fe 1-2 ваг. % фосфору при товщині 1200 Å, коерцитивна сила склала 1,5 E, а величина поля анізотропії – 2,3 E [97]. При цьому зменшувалася коефіцієнт переключення плівки від 0,06 Е·мкс до 0,006 Е·мкс. Характерною особливістю Ni-Fe-P виявляється менш різка залежність їх коерцитивної сили від товщини у порівнянні з Ni-Fe плівками [98]. При отриманні покрить з аморфною структурою в них спостерігалось сильне зменшення коерцитивної сили до 0,05–0,87 Е та збільшення намагніченості насичення, максимальне значення котрої склало 1600 - 1800 Гаус, при прямокутності петлі 0,9.

Деякі можливі механізми дії фосфору на намагніченість насичення пермалоєвих плівок розглядались у роботі [99]. Збільшення вмісту фосфору призводило до спотворення кристалічної ґратки і зменшенню розмірів кристалітів у плівках, що обумовлювало зниження намагніченості насичення. Спостережуване зменшення намагніченості насичення пов'язане з явищем супермагнетизму дрібних однодоменних часточок.

У ряді праць були досліджені електричні та інші властивості гальванічних покрить. В [100] при осадженні Ni-P покриття його питомий опір склав 80–95 мкО·м, після термообробки – 60 мкО·м. Коефіцієнт теплового розширення склав (12-13)·10⁻⁶ С. При вмісті 12 ат. % фосфору покриття ставало немагнітним.

Зі збільшенням концентрації фосфору у плівках Со-Р [101], питомий опір зростав від 30 Ом·см до 80 Ом·см при вмісті фосфору 1,2 ат. % та 4,3 ат. % відповідно. Були виявлені дві групи осадів, котрі характеризувалися різною зміною опору при термообробці. У покрить з концентрацією фосфору 1,2–3,4 ат. % товщиною 1,5 мкм, після нагріву спостерігалась плавна зміна опору: спочатку незначне його збільшення, а потім (після 430 С) зниження нижче початкового значення.

Опір сплавів з 4,3 ат. % фосфору після нагріву до 280 °С зменшувався стрибкоподібно, при цьому це зменшення виявилось найбільш різко для тонких (<1 мкм) осадів. Вказана закономірність пояснюється з точки зору сукупного протікання при термообробці двох процесів: коагуляції часток осаду, що призводить до різкої часткової анігіляції меж зерен і, відповідно, до стрибкоподібного зменшення опору та утворенню фаз фосфідів Co₂P, що викликає збільшення опору.

Застосування покрить, що містять металоїди (Р, В), надано в огляді статей [102, 103]. Так, ефективність Ni-P плівок в галузі електромагнітного захисту (0,1–1000 МГц) вище, ніж у Ni-B плівках, та на 30–40 % вище, ніж при використанні пластмас, металізованих у вакуумі.

Металізація поверхні прес-форм залізо-нікель-фосфорним сплавом використовується за рахунок його високої зносостійкості. Металізація кераміки нікель-бором використовується для отримання контактів, які можна паяти, з поверхневим опором 30 Ом см на поверхні молібдену, вольфраму, марганцю, а також в напівпровідникових перетворювачах сонячної енергії. виготовленні друкованих працюючих При плат, при надвисоких температурах, використовуються залізо-бор та нікель-бор як дифузійні бар'єри поміж провідними доріжками з міді та золота на платах. На основі проведених літературних досліджень, була поставлена ціль і сформульовані задачі дослідження.

РОЗДІЛ 2

УМОВИ ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ І МЕТОДИ Дослідження

2.1 Умови осадження сплавів

Для отримання металевих плівок заліза, залізо-нікель, залізо-фосфор та залізо-нікель-фосфор використовувались уніполярні і біполярні форми імпульсного струму. Окрім цього усі перераховані плівки осаджувались на постійному струмі. На рисунку 2.1 наведені характерні форми імпульсного струму, використаного для осадження плівок.



Рисунок 2.1 – Форми імпульсного струму, використані при осадженні сплавів: а – уніполярні, б – біполярні

Осадження покрить здійснювалось з простих сірчанокислих електролітів. Для залізних покрить електроліт мав такий склад: FeSO₄·7H₂O – 200 г/л, MgSO₄ ·4H₂O – 40 г/л, кислотність pH=2–2,5, середня густина імпульсного струму (j_{cp}) була рівною 2–4 А/дм².

Залізо-фосфорні сплави осаджувались з електроліту: FeSO₄·7H₂O – 230 г/л, H₃BO₃ – 6 г/л, NaH₂PO₂ – 3–10 г/л, pH=2–2,5, середня густина імпульсного струму 2,5–4,5 А/дм². В якості анодів використовували чисте залізо.

Залізо-нікелеві та залізо-нікель-фосфорні сплави отримували з електролітів наступних складів: NiSO₄·7H₂O – 180 г/л, FeSO₄·7H₂O – 60 г/л, H₃BO₃ – 8 г/л, NaCl – 8 г/л, pH=3–3,5, j_{cp} =1,5 A/дм², i NiSO₄·7H₂O – 180 г/л, FeSO₄·7H₂O – 60 г/л, H₃BO₃ – 8 г/л, NaCl – 8 г/л, NaCl – 8 г/л, NaH₂PO₂ – 4–12 г/л; pH=2,5–3,5, середня густина 1–2 A/дм². В якості аноду використовували сплав наступного складу: 70 % заліза і 30 % нікелю.

У всіх дослідах температура електролітів була в межах 295–297 К. Частота імпульсів струму (f) змінювалась від 30 до 1000 Гц, а шпаруватість імпульсів (Q – відношення періоду до тривалості імпульсу) змінювалась від 2 до 32. Вибір густини струмів, при яких відбувалося електроосадження сплавів, ґрунтувався на численних дослідженнях, з котрих випливає, що при даних густинах струмів з простих сульфатних електролітів нікелювання та залізнення можна отримати якісні покриття. При даних густинах струмів не вступають в силу концентраційні обмеження. В якості підкладки використовували мідну фольгу, котру підготували наступним чином. Підкладку піддавали механічному та хімічному поліруванню у 5 % розчині азотної кислоті, що вбирало механічні напруження і шорсткість. Потім їх промивали у дистильованій воді.

2.2 Вимірювання катодного перенапруження

Потенціометричні вольт-амперні залежності отримували за допомогою потенціостату П-5827М при лінійному розгортанні потенціалу 1–80 мВ/с.

Виміри виконували в електрохімічній комірці ЯСЕ-2. Електрохімічний та електродом порівняння між електродом, вивчався, контакт ЩО здійснювали за допомогою капіляру Луггіна. Значення електродного потенціалу фіксували відносно насиченого хлор-срібного електроду типу ЕВЛ-1МХ. Вимірювання перенапруження на катоді під час дії імпульсних режимів осадження виконували на пристрої, котрий забезпечував компенсацію омічного падіння напруги в електроліті. Реєстрація тимчасових залежностей імпульсного струму та електродного потенціалу виконувалась за допомогою двохпроменевих осцилографів С1-68, С1-69 з ціною поділки до 0,5 мВ/см.

2.3 Рентгенографічні методи дослідження

Для досліджень тонкої структури і фазового складу залізних, залізофосфорних, залізо-нікелевих та залізо-нікель-фосфорних сплавів використовували рентгенівське обладнання – дифрактометр ДРОН-2.0 з сцинтиляційною реєстрацією рентгенівських променів. Зйомка відбувалась у монохроматизованому Со– K_{α} випромінювані. Аналізу піддавали відбиття від площин (110), (200), (211), (220) для залізних і залізо-фосфорних покрить та додатково від (111), (200), (220), (311) для залізо-нікелевих і залізо-нікельфосфорних покрить у випадку утворення фаз з ГЦК граткою на основі нікелю.

Для дослідження аморфної структури у сплавах, які містили фосфор здійснювалась їх додаткова зйомка у монохроматизованому Мо–К_α випромінюванні. Зйомка проводилась зі швидкістю 4 град/хв.

Період кристалічної гратки у Fe i Fe-P сплавах визначали по максимуму дифракційної лінії (220), а у Fe-Ni та Fe-Ni-P по лінії (311) у фазі на основі Ni, при цьому враховувалась ширина лінії і виправлення на геометрію зйомки. Зйомка відбувалась зі швидкістю 1 град/хв. Точність визначення періоду гратки складала ±0,0001 нм. Густину дислокацій (ρ) в покриттях оцінювали за істинним фізичним розширенням дифракційної лінії,

припускаючи, що основна кількість дислокацій в електролітичних сплавах зосереджена на межах блоків. Величини блоків мозаїки (*D*) і мікровикривлень ($\Delta a/a$) визначались методом апроксимації [104]. В якості еталонів використовували відпалене залізо і нікель, для котрих $D>10^{-7}$ м, $\Delta a/a \rightarrow 0$.

Для дослідження текстури в електролітичних покриттях текстурограми записували на дифрактометрі по методу Шульца на відбиття при безперервному обертанні навколо двох взаємно перпендикулярних осей та коливань зразку [105], використовуючи лінію (110) заліза та (111) нікелю.

2.4 Методи дослідження морфології поверхні та мікроструктури сплавів на основі заліза

Мікроструктуру та морфологію поверхні сплавів досліджували металографічним методом [106] з використанням оптичних мікроскопів «МІМ-8» і «NEOPHOT-21» та методом електронної мікроскопії [107] з використанням растрових електронних мікроскопів «РЕММА 102-2», «JSM-35» і трансмісійного електронного мікроскопу «ЕМВ-100Л». Торцеві шліфи для металографічних досліджень отримували механічним поліруванням на шліфувальному папері, після чого вони доводились на бавовняній тканині з алмазною пастою. Для виявлення структури поперечного перерізу покриття травились у 20 % розчині азотної кислоти. Для електроно-мікроскопічних досліджень поверхні зразків осаджувались на мідні підложки, поліровані до дзеркального блиску.

2.5 Методика елементного аналізу електролітичних сплавів Fe-P, Fe-Ni, Fe-Ni-P

Дослідження елементного складу проводились на рентгенівських спектрометрах VRA-20, VRA-30 та електронному мікроскопі «РЕММА 102-2». Осадження зразків відбувалось на мідні підложки діаметром не менш 10 мм при товщині 5–20 мкм. В якості робочої поверхні бралось коло по центру зразків діаметром 7 мм. Попередньо вимірювалась інтенсивність аналітичних ліній – K_{α} елементів Fe, Ni, Cu при прискорювальній напрузі 35 кB, W – анод (35 кB, Rh – анод). За реперні точки для металів брались елементи чистотою більш 99,95 %, для фосфору бралась сіль Ca(H₂PO₂)₂ марки ЧДА. Розрахунки концентрацій проводились по методу фундаментальних параметрів по програмі, котра розрахована на аналіз сталей та сплавів на основі металів підгрупи заліза.

Для визначення концентрації фосфору було достатньо товщини покриття 5 мкм. Для ліній заліза та нікелю була необхідна товщина 20 мкм. Поверхня покрить заздалегідь полірувалась перед опромінюванням для усунення методичної похибки.

2.6 Методика проведення термічних досліджень

Проведення диференціального термічного аналізу (ДТА) здійснювали за допомогою дериватографу «Q-1500» в інертному газовому середовищі аргону зі швидкістю 0,5 К/с. В якості еталону порівняння використовували порошок Al₂O₃. По кривим ДТА визначали температури фазових переходів та температур відпалів.

Ізотермічні відпали зразків проводили в вакуумній печі зі швидкістю нагріву та охолодження 10 град/хв. з фіксацією заданої температури на протязі потрібного часу. Вакуум контролювався у вакуумметрі іонізаційнотермопарному (ВІТ-2) і був не більш 10⁻² Па. Температура фіксувалась універсальним вольтметром В7-21А, підключеним до платино-родієвої термопари, проведеної безпосередньо у зону нагріву зразків.

2.7 Методи дослідження механічних та оптичних властивостей Fe та Fe-P, Fe-Ni, Fe-Ni-P сплавів

Механічні випробування полягали у вимірюванні мікротвердості, зносостійкості. Для визначення мікротвердості використовували метод вимірювання за допомогою приладу ПМТ-3 с урахуванням рекомендацій. За допомогою цього ж приладу вимірювали товщину покрить з точністю ±0,3 мкм, для чого виготовляли торцеві шліфи досліджуваних сплавів.

Випробування на зносостійкість проводились на машині тертя СМЦ-2 за схемою «диск–колодка». В якості контр тіла використовували диск (ролик) з зовнішнім діаметром, рівним 20 мм, виготовленим зі сталі ШХ15.Тиск на колодку, на яку наносився сплав, досягала 1–10 МПа. Кількість циклів випробувань (обертів) складало 70000.

Коефіцієнт дзеркального відображення сплавів визначали за допомогою приладу «SPEKOL 11» (кут падіння 4°, для хвиль 435 нм, 577 нм, 644 нм). В якості еталону використовували алюмінієве дзеркало, напилене у вакуумі.

2.8 Дослідження магнітних властивостей

магнітних Fe-P i Fe-Ni-P Дослідження властивостей сплавів вібраційному магнітометрі ВМ-ЗДР 520-00. проводились який на призначений для вимірювання магнітних характеристик тонкоплівкових зразків. Робота приладу заснована на індукційному методі вимірювання магнітного моменту. Частота вібрації зразків складала 67 Гц, діапазон амплітуд вібрації 0,5-1 мм. Магнітний момент зразків вимірювався у межах від 5·10⁻⁸ до 1·10⁻³ А/м². Напруженість магнітного поля у робочому зазорі електромагніту змінювалась від 0,01 до 1440 кА/м. Результати вимірювання виводились на монітор. Товщина плівок для магнітних вимірювань складала 100-1000 нм.

2.9 Методи корозійних випробувань Fe та Fe-P, Fe-Ni, Fe-Ni-P сплавів

Для корозійних досліджень були використані метод паст і гравіметричний метод [108]. Останній використовувався для випробування зразків, що містять фосфор. Зразки осаджувались на фольгу, зворотня сторона котрої була покрита лаком, абсолютно стійким до середовищ, в яких проводились корозійні випробування. Прискорені випробування на атмосферну корозію проводили у кліматичній камері вологістю 96 % при температурі 45 °C на протязі 10 тижнів. Корозійні осередки виявляли за допомогою пасти такого складу: 1-2 г О-фенантроліну, 100 мл 0,1–0,2 н. розчин HCl, 10–15 г діоксиду титану на кожні 10 мл розчину. Тонким шаром наносили пасту на зразок і витримували не більш 10 хв. Потім підраховували кількість забарвлених ділянок і видаляли пасту, промиваючи зразки дистильованою водою. Отриману пористість відносили до одиниці поверхні.

Гравіметричні випробування полягали у зануренні зразків в агресивні середовища: 13 % розчин NaC1, 10 % розчин NaOH і 15 % розчин NH₄Cl. Після перебування у корозійному середовищі в заданий час зразки промивали у дистильованій воді та просушували, після чого проводилось зважування на аналітичних вагах АДВ-200М. За рахунок зміни ваги зразка визначалась швидкість його корозії.

РОЗДІЛ З

ВПЛИВ ІМПУЛЬСНОГО СТРУМУ НА СТРУКТУРУ, ФАЗОВИЙ СКЛАД І ВЛАСТИВОСТІ Fe TA Fe-Ni СПЛАВІВ

3.1 Роль катодного перенапруження і швидкості його зміни у процесі електрокристалізації металів імпульсним струмом

Однією з умов виникнення і росту металевих покрить з рідкої або газоподібної фази являється створення нерівноважних умов на межі розділу кристалічна фаза – рідина (газ). Мірою нерівно важності таких умов може виступати пересичення (*S*), від величини котрого, на фронті кристалізації твердої фази і швидкості його зміни у часі, буде залежати розмір і швидкість появи зародків нової фази, відповідно, структура та морфологія поверхні в утворених покриттях.

Величина пересичення чисельно дорівнює зміні потенціалу Гіббса при переході із однієї термодинамічної фази у другу [109] або відношенню концентрацій атомів (молекул, іонів) (3.1).

$$S = \frac{\Delta \mu}{RT} \approx \ln \frac{n_{\infty}}{n_0}, \qquad (3.1)$$

де $\Delta \mu$ – зміна хімічного потенціалу;

R – універсальна газова стала;

T – абсолютна температура;

n₀ – концентрація атомів (молекул, іонів) над поверхнею, на якій йде утворення твердої фази;

 n_{∞} – концентрація в глибині розчину (газу).

При електрохімічному виділенні металів і сплавів розчинів електролітів в якості пересичення може використовуватися катодне перенапруження – η (В), яке чисельно можна визначити як різницю значень поточного (*E*) та рівноважного (*E*₀) потенціалів катоду (3.2).

$$\eta = E - E_0 . \tag{3.2}$$

Зв'язок між пересиченням і перенапруженням на катоді [110] має наступний вид:

$$S = \frac{zF}{RT}\eta, \tag{3.3}$$

де *z* – валентність осадженого металу;

F – постійна Фарадея.

Із даного співвідношення видно, що з ростом перенапруження, а відповідно, і пересичення, збільшується нерівноважність процесу кристалізації; вона буде тим більша, чим за більш короткий проміжок часу потенціал катоду максимально відхилиться від свого рівноважного значення.

Величина та швидкість зміни перенапруження дуже сильно залежить від форми електричного струму, котрий використовують для електрокристалізації. Зі всіх форм струму найбільш оптимальною являється імпульсна, яка являє собою чергування імпульсів прямокутної форми і пауз.

Прямі імпульси – основні робочі імпульси при електрокристалізації. Переривистий характер імпульсного струму та ведення процесу кристалізації при фіксованій середній густині (j_{cp}) дозволяє утримувати високі амплітудні (миттєві) густини струмів в момент імпульсу, за рахунок зменшення часу тривалості імпульсу та збільшення часу паузи. За рахунок того, що часу для проходження заряду скрізь електроліт втрачається при цьому дуже мало, це призводить до того, що розряд іонів металу протікає при більш від'ємних значеннях потенціалу катоду, у порівнянні з режимами стаціонарного електролізу. Такий процес сприяє подрібненню структури, збільшенню кількості дефектів кристалічної гратки і, відповідно, змінює фізико-хімічні властивості покрить [111].

Дискретний характер прямого імпульсного струму, на відміну від постійного, дозволяє ефективно впливати на електродні процеси. Зміна тривалості імпульсів і час їх протікання регулює відстань, на яку може віддалятися фронт дифузії, іонів, що розряджалися. Крутий передній фронт імпульсів обумовлює більш швидке збільшення електродного потенціалу від мінімального значення до максимального. Внаслідок цього більш інтенсивно відбувається збіднення іонів електроліту навколо зростаючого кристалу. Відбувається перерозподіл ліній струму, і осадження починається на тих ділянках катоду, в котрих вище концентрація іонів. Більш швидкий перерозподіл ліній струму призводить до отримання більш щільних дрібнокристалічних покриттів [112]. Крутий спад прямих імпульсів викликає збільшення розмаху коливань потенціалу,що чинить вплив як на структуру катодних покрить, так і на окремі показники процесу електрокристалізації вихід металу за струмом.

Нестаціонарний характер значень струму прямого імпульсу у часі обумовлює і нестаціонарність потенціалу у процесі виділення металів із багатокомпонентних розчинів, це дає можливість регулювання хімічного складу сплавів, що утворюються на катоді у широких межах.

Під час дії паузи струму, у залежності від її тривалості, відбувається повне або часткове вирівнювання концентрацій іонів у прикатодній області за рахунок руху їх з об'єму електроліту. Чим коротше був імпульс, тим ближче фронт дифузії до поверхні катоду і тим швидше відбувається вирівнювання концентрацій іонів, що розряджаються, що у свою чергу дозволяє збільшувати амплітуду прямих імпульсів і впливати на структуру і якість покрить.

Найбільш вагома роль паузи полягає у релаксації виведеної з рівноваги системи катод–електроліт і, як наслідок, можливості розряду псевдоємності електроду на реакцію виділення більш електропозитивного компоненту при електролізі сплавів металів. Зі зменшенням тривалості імпульсу (t_i) та збільшенням паузи (t_n) зсув потенціалу електроду від свого рівноважного значення зменшується, що створює умови для більш тривалого розряду електропозитивного компоненту. Якщо час паузи перевищує час, необхідний для повернення електроду до стаціонарного стану, то відносна кількість електропозитивного компоненту у катодних покриттях буде зменшуватися.

Для того, щоб визначити, як змінюється перенапруження на катоді під час протікання імпульсного струму крізь електроліт від його частоти та щільності за допомогою осцилографа, були зняті залежності змін потенціалу катоду під час дії імпульсу, і на основі цього були побудовані криві перенапруження. Із аналізу кривих (рис. 3.1), отриманих для імпульсних струмів малої частоти і великих шпаруватостях ($t_n \gg t_i$), можна бачити, що в момент імпульсу відбувається круте наростання перенапруження до максимального значення (0,5–0,55 В) та його наступний спад до нуля під час паузи. Зріст частоти імпульсів струму і зменшення щільності призводили до того, що максимальне значення перенапруження знижувалось (0,25–0,31 В), і за час дії паузи потенціал катоду не встигав досягти свого стаціонарного значення (рис. 3.2).

Подальше зниження щільності імпульсного струму ($t_n \ge t_i$) призводило до зміни характеру наростання перенапруження, фронт наростав повільніше (рис. 3.3) у максимумі досягаючи значень 0,18–0,23 В, при цьому потенціал катоду у кінці дії паузи все більш виділявся від свого стаціонарного значення.



Рисунок 3.1 – Зміна перенапруження на катоді під час дії імпульсного струму: 1 – *f*=30 Гц, Q=32; 2 – *f*=30 Гц, Q=16



Рисунок 3.2 – Зміна перенапруження на катоді під час дії імпульсного струму: 1 – *f*=200 Гц, Q=8; 2 – *f*=200 Гц, Q=4



Рисунок 3.3 – Зміна перенапруження на катоді під час дії імпульсного струму: 1 – *f*=200 Гц, Q=2; 2 – *f*=300 Гц, Q=2

Особливу увагу треба звернути на форми кривих перенапруження для частот імпульсів, перевищуючих 500 Гц. З їх аналізу можна бачити, що коливання потенціалу катоду відбувалися біля деякого значення (рис. 3.4), відхилення від цього значення зі зменшенням щільності були незначні. Залежність перенапруження від часу за формою наближалися до коливань поблизу прямої, що було характерно для електрокристалізації на постійному струмі (рис. 3.5). Як наслідок, структура покрить стає подібною до структури на постійному струмі.



Рисунок 3.4 – Зміна перенапруження на катоді під час дії імпульсного струму: 1 – *f*=500 Гц, Q=4; 2 – *f*=500 Гц, Q=2



Рисунок 3.5 – Зміна перенапруження на катоді під час дії імпульсного струму: 1 – *f*=1000 Гц, Q=4; 2 – *f*=1000 Гц, Q=2

Величина перенапруження (η), яка визначалась експериментальним шляхом, являється сумарною величиною, яка складається із наступних доданків:

$$\eta_{\text{общ}} = \eta_{\text{K}} + \eta_{\text{II}} + \eta_{\text{XMM}} + \eta_{\text{KP}} , \qquad (3.4)$$

де η_{κ} – концентраційне перенапруження;

 $\eta_{\rm n}$ – перехідне перенапруження, пов'язане з розрядом іонів;

 $\eta_{\rm xim}$ – перенапруження, виникаюче у випадку протікання хімічної реакції;

 $\eta_{\rm kp}$ – кристалізаційне перенапруження.

Як було сказано раніше, міра перенапруження на катоді чинить вплив на структуру покриття, що утворюється. Чим воно вище, тим дрібніші зародки [113] з великою швидкістю виникають на катоді в момент імпульсу. Зв'язок між величиною перенапруження і розміром, виникаючого кристалічного зародку [114] має наступний вигляд:

$$r_{\rm \kappa p} = \frac{2\sigma V}{zF\eta_{\rm \kappa p}},\tag{3.5}$$

де σ – коефіцієнт поверхневого натягу;

V-об'єм моля металу, що виділявся на катоді.

Так як до формули входить не повне перенапруження, а тільки його частина, пов'язана з процесом кристалізації, то виникають труднощі щодо виділення його загальної величини. За думкою авторів [115], доля $\eta_{\rm kp}$ від загального значення ($\eta_{\rm sar}$) складає порядку:

$$\eta_{\rm KP} \approx 0.1 \eta_{\rm 3ar} \,. \tag{3.6}$$

Знаючи величину загального перенапруження та підставивши вираз (3.6) до (3.5), можна визначити радіуси критичних зародків, виникаючих при різних режимах імпульсного струму.

Сильно нерівноважні процеси кристалізації, що призводять до формування дрібнокристалічної структури можна спостерігати також в металургії у процесі лиття металу або при надшвидкісному охолодженні металів і сплавів, що знаходяться в рідкому стані, з можливістю формування в них метастабільних станів. Розмір критичного зародку,що утворюється в рідкий фазі, залежить від ступеню її перехолодження [116] наступним чином:

$$r_{\rm \kappa p} = \frac{2\gamma T_{\rm \kappa p}}{L\Delta T}, \qquad (3.7)$$

де *у* – питома вільна поверхнева енергія;

*T*_{кр} – рівноважна температура кристалізації;

L – прихована теплота кристалізації одиниці об'єму;

 ΔT – ступень переохолодження розплаву.

Прирівнявши формули (3.5) и (3.7) і враховуючи, що σ і γ чисельно рівні між собою, можна отримати залежність поміж перенапруженням кристалізації на катоді, відповідальним за розмір критичних зародків твердої фази, що утворюється, і ступенем переохолодження розплаву, в якому утворюються зародки такого ж розміру (3.8).

$$\Delta T = \frac{T_{\rm KP} zF}{LV} \eta_{\rm KP} . \qquad (3.8)$$

Визначивши часовий інтервал наростання перенапруження з осцилографічних кривих у момент дії імпульсу можна для різних режимів електроосадження розрахувати еквівалентну їм швидкість переохолодження розплаву. Проведені розрахунки показали, що утворюваним зародкам (2– 8 нм) відповідають швидкості охолодження 0,5·10⁶–2·10⁶ К/с. При таких швидкостях охолодження у випадку загартування з рідкого або газоподібного стану в металах і сплавах може реалізуватися метастабільна (аморфна) структура [46, 47, 117].

Формування твердої фази на катоді при електрокристалізації відрізняється від процесів, протікаючи при загартуванні. Утворення і ріст покриття на катоді відбувається в декілька етапів. Після імпульсу струму в момент дії паузи утворення нових зародків припиняється, відбувається ріст раніше утворених і розчин термодинамічно нестійких. Ріст продовжується до моменту, поки перенапруження не стане рівним нулю, тобто потенціал катоду не прийме свого стаціонарного значення. Не дивлячись на те, що з початку розміри зародків були такі як загартовані, наступне зростання призводило до їх укрупнення і реалізації в електролітичних покриттях кристалічної структури, а не аморфної, що підтверджувалося рентгенографічними методами.

Частково подавити ріст кристалів у момент дії паузи можна, подавши зворотній імпульс у момент припинення дії прямого [118]. Як можна бачити з приведених залежностей (рис. 3.6), використання зворотних імпульсів з різними параметрами дозволяє збільшити швидкість скидання катодного перенапруження. Причому, зі збільшенням густини тривалості зворотнього імпульсу струму крутизна кривої скидання зростає до 500 В/с.



Рисунок 3.6 – Зміна перенапруження на катоді під час дії імпульсного струму: f=30 Гц, Q=32; $1 - j_{3B}=0$ А/дм², $2 - j_{3B}=0,3$ А/дм², $3 - j_{3B}=0,5$ А/дм²

Це призводить до заглушення росту зародків, що виникли, та зростанню дефектів кристалічної ґратки. За своєю дією їх можна порівняти з ефектом загартування, фіксуючим структуру в покриттях, що утворилися у момент дії прямого імпульсу.

Необхідно помітити, що у випадку збільшення кількості заряду, що пройшов скрізь електроліт за час дії зворотнього імпульсу, потенціал катоду може зміститися до електропозитивної області відносно свого стаціонарного значення. Це призведе до того, що почнуть розчинятися найбільш активні ділянки катоду. Внаслідку цього, поверхня стає енергетично однорідною та активною для появи нових центрів кристалізації і рівномірного осадження металів при наступному прямому імпульсі. В даному разі відбувається зменшення дефектів кристалічної ґратки та вмісту домішок у покритті.



Рисунок 3.7 – Зміна перенапруження на катоді під час дії імпульсного струму: f=30 Гц, Q=32; $1 - j_{3B}=0$ А/дм², $2 - j_{3B}=0,7$ А/дм², $3 - j_{3B}=0,9$ А/дм²

Подальше збільшення заряду (рис. 3.7) в зворотних імпульсах призведе до ще більшого зміщення потенціалу катоду в електропозитивну область, фактично у цей проміжок часу він починає працювати як анод, що викличе не тільки розчинення граней зростаючих кристалів, але і меж зерен. Як наслідок, зменшиться густина пакування кристалів. Часткове розчинення катоду викличе збільшення концентрації іонів основного металу у при катодному шарі, призведе до рівноважного процесу кристалізації [119]. Структура осаджених покрить сформується великокристалічною. За своїм ефектом дану дію зворотних імпульсів можна порівняти з відпалом у металургії. 3.2 Вплив параметрів імпульсного струму на тонку структуру та фазовий склад Fe i Fe-Ni покриттів

Для отримання та подальшого дослідження електролітичних Fe і Fe-Ni сплавів використовували імпульсний уніполярний струм. Головними параметрами імпульсного струму, котрі впливають на величину і швидкість зміни пересичення на катоді, являються середня густина струму (j_{cp}), впродовж імпульсу, частота імпульсів (f) та їх шпаруватість (Q). Діапазон частоти і шпаруватості імпульсного струму змінювався від 30–1000 Гц і 2–32 відповідно. При вибиранні середньої густини струму виходили з того, що вона не повинна перевищувати допустимої густини ($j_{доп}$), яка лімітує швидкість електроосадження металу з електроліту [109]. У випадку її перевищення різко погіршується якість покриття із-за появи дендритного росту кристалів і утворення на катоді продуктів розкладу електроліту (підгар).

Спочатку дослідження були проведені у стаціонарних режимах осадження. Встановлено, що використання густин струмів у інтервалі від1 А/дм² до 2,5 А/дм², для отримання залізо-нікелевих сплавів, призводить до зміни вмісту заліза в них від 40,9 ат. % до 49,8 ат. %. Переходи від стаціонарних режимів осадження до імпульсних збільшували цей діапазон.

З результатів, наведених у таблиці 3.1, видно, що у сплавах Fe-Ni зі зменшенням частоти імпульсів та одночасним збільшенням щільності відбувається збільшення перенапруження від 0,16 В (при 1000 Гц і Q=2) до 0,41 В (при 30 Гц і Q=16). Потенціал на катоді зміщується у момент дії імпульсу у електронегативну область. Це призводить до того, що на поверхні катоду зростає доля розряду з електроліт у більш електрохімічно від'ємного елементу заліза ($E_{cr.Fe}$ = -0,44 В), у той час як струм розряду нікелю досягає насичення ($E_{cr.Ni}$ = -0,25 В) і подальше збільшуватися не може. Даний перерозподіл струмів розрядів іонів металів призводить до того, що вміст заліза у сплаві збільшується.

Nº	Режими осадження						
	<i>f</i> , Гц	Q	<i>j</i> _{cp} , А/дм ²	$\eta_{\rm max}, { m B}$	Fe ,ат. %		
1	1000	2	1,5	0,16	43,7		
2	1000	8	1,5	0,21	49,7		
3	1000	32	1,5	0,29	58,3		
4	500	4	1,5	0,2	47,2		
5	500	16	1,5	0,28	57,6		
6	200	4	1,5	0,25	51,8		
7	200	32	1,5	0,44	65,3		
8	100	4	1,5	0,28	53,9		
9	100	8	1,5	0,35	58,2		
10	30	16	1,5	0,41	67,2		

Таблиця 3.1 – Залежність вмісту заліза у Fe-Ni сплаві від параметрів імпульсного струму

Якщо при частотах 1000 Гц і малих шпаруватостях (2–8) вміст заліза у сплавах не перевищував 43,7–46,1 ат. %, то при шпаруватостях 16–32 для 30 Гц, за рахунок збільшення перенапруження до 0,46–0,55 В, його концентрація зростала до 67,2–70,3 ат. %.

Отримані покриття заліза і залізо-нікелевих сплавів були досліджені за допомогою рентгеноструктурного аналізу, з метою виявлення можливого формування фаз, текстур та вивчення тонкої структури (рис. 3.8, 3.9). Аналіз дозволив встановити, що послідовність зміни фаз зі збільшенням частки заліза у Fe-Ni сплавах відповідає діаграмі-стану для системи залізо-нікель (рис. 3.10, 3.11). Необхідно відмітити, що область існування окремих фаз не співпадає з результатами для рівноважних систем, а також систем,що пройшли через тривалий відпал.



Рисунок 3.8 – Дифрактограми *α*-Fe: 1 – еталон; 2 – *f*=500 Гц, Q=4;

3*-f*=200 Гц, Q=16; 4*-f*=30 Гц, Q=32



Рисунок 3.9 – Дифрактограми сплавів Fe-Ni: 1 – *f*=30Гц, Q=32; 2 – f=200 Гц, Q=8; 3 – *f*=100 Гц, Q=4; 4 – *f*=500 Гц, Q=4; 5 – *f*=1000 Гц Q=4

При порівнянні даних, наведених у табл. 3.2 для електролітичних сплавів, і даних з діаграм-станів сплавів, отриманих металургійним способом, можна спостерігати значне збільшення області існування фаз з ОЦК граткою на основі заліза, у той час, як область з одночасним існуванням двох фаз з ОЦК та ГЦК ґратками звужена. Так, для металургійних залізонікелевих сплавів, процес формування ГЦК ґратки починався, коли вміст нікелю у сплаві перевищував 7–10 ат.%, у той час, як при осадженні імпульсним струмом це спостерігалось при вмісті нікелю понад 30 ат. %.



Рисунок 3.10 – Діаграма стану сплаву системи Fe-Ni [120]



Рисунок 3.11 – Діаграма стану сплаву системи піддавалась тривалому відпалу Fe-Ni [120]

При перевищенні вмісту нікелю понад 48 ат. %сплави формувались тільки з ГЦК структурою на основі нікелю. З діаграм даному стану відповідає температурний інтервал – 370–380 °C.

No	Режими осадження та фазовий склад					
	<i>f</i> , Гц	Q	Fe _x Ni _y	ОЦК	ГЦК	
1	1000	4	Fe _{46,1} Ni _{53,9}	_	+	
2	1000	16	Fe _{55,4} Ni _{44,6}	+	+	
3	500	2	Fe _{45,4} Ni _{54,6}	_	+	
4	500	16	Fe _{57,6} Ni _{42,4}	+	+	
5	200	4	Fe _{51,8} Ni _{48,2}	_	+	
6	200	8	Fe _{55,9} Ni _{44,1}	+	+	
7	100	4	Fe _{53,9} Ni _{46,1}	+	+	
8	100	16	Fe _{64,9} Ni _{35,1}	+	+	
9	30	32	Fe _{70,3} Ni _{29,7}	+	_	

Таблиця 3.2 – Фазовий склад Fe-Ni сплавів, отриманих імпульсним струмом

Справляючи вплив на фазовий і компонентний склад сплавів, коливання пересичення на фронті кристалізації, на протязі дії імпульсного струму, впливали також на структуру виникаючої кристалічної фази. Важливою особливістю структури електролітичних осадів, отриманих на імпульсному струмі, при високих катодних пересиченнях, являється велика концентрація точкових і лінійних дефектів кристалічної ґратки. Такі надвисокі пересичення відповідають надлишковій енергії іонів (до 10·kT), що розряджаються, це перевищує енергію атомів при передплавильних температурах [121]. Надлишкова енергія атомів швидко розсіюється, але таке значне відхилення від рівноваги не може не вплинути на характер будови кристалічної ґратки. Попередні результати рентгеноструктурних досліджень свідчать про те, що дифракційні лінії, отримані від покрить, розширені, а максимуми зміщені у бік великих кутів ковзання у порівнянні з еталонами. На це могли вплинути як подрібнення блоків мозаїки, так і формування в покритті мікронапружень внаслідок спотворення кристалічної ґратки за рахунок великої кількості точкових та лінійних дефектів. Також необхідно врахувати можливість включення водню у структуру фази, що утворюється на катоді.

Згідно рентгеноструктурного аналізу на постійному струмі із залізних та залізо-нікелевих електролітів на катоді утворювалися покриття з рівноважною, малодефектною структурою, розміри блоків мозаїки, котрі складали 330–340 нм у залізних та 250–280 нм у залізо-нікелевих сплавах [122, 123]. Перехід до осадження імпульсним струмом, внаслідок нестаціонарності процесів зародження і росту кристалів, привів до зменшення розмірів областей когерентного розсіяння (ОКР) (рис. 3.12, 3.13).

Для частоти 1000 Гц при шпаруватості 2–4 розміри блоків склали 250– 280 нм у заліза та 180–200 нм у сплаві Fe-Ni, що порівняно з розмірами ОКР на постійному струмі. Ріст пересичення на катоді у результаті зниження частоти струму до 30–100 Гц та збільшення тривалості пауз між ними (Q=16– 32) призводив до збільшення кількості центрів кристалізації на поверхні катоду. Лінійний ріст утворюваних зародків із-за концентраційних обмежень іонами металів та збіднення розчину іонами у навколишній зоні кристалу знижувався. Це, у свою чергу, призводить до формування дрібнокристалічної структури, та зменшення розмірів блоків до 40–60 нм.

Мінімум ОКР, що спостерігається в залізних покриттях при 100 Гц, можна пояснити наведеними в підрозділі 3.1 залежностями $\eta(t)$. Не дивлячись на те, що максимальне перенапруження на катоді досягається при 30 Гц (0,55 В), під час його спаду процеси росту, зародків, що утворилися, ще продовжуються.



Рисунок 3.12 – Залежність зміни розмірів блоків мозаїки електролітичного заліза від частоти: 1 – Q=32; 2 – Q=16; 3 – Q=4



Рисунок 3.13 – Залежність зміни розмірів блоків мозаїки залізо-нікелевого сплаву від частоти: 1 – Q=32; 2 – Q=16; 3 – Q=4

Зменшення розмірів блоків мозаїки у залізо-нікелевих сплавах в порівнянні з блоками в залізних покриттях, отриманих при тих же режимах

кристалізації, пов'язане скоріш за все, зі значною відмінністю періодів граток заліза (a=2,8664 Å) і нікелю (a=3,5238 Å). Із-за цього при спільному осадженні металів спостерігається подрібнення та спотворення структури в зернах.

У рамках класичної теорії нуклеації В.М. Козловим [124] були розраховані роботи утворення двохмірних зародків у нормальному та некогерентному положенні відносно власної підложки в залежності від величини перенапруження. Згідно до розрахунків, було встановлено, що, починаючи з деякого перенапруження, що перевищувало критичне, стається можливим некогерентне зародкоутворення. Встановлено, що збільшення перенапруження виділення металу на катоді призводить до росту кута субзерен. При розорієнтування цьому зменшується відстань між дислокаціями, які утворюють субзеренну межу, що призводить до збільшення їх густини в кристалі. Причиною, що викликала появу дислокацій, у ряді випадків була відмінність в параметрах ґратки зростаючих зародків. У місцях зростання таких зародків виникають дефекти – дислокації, що виконують роль компенсатора таких невідповідностей.

Для встановлення закономірностей і особливостей внутрішньої структури покрить, що утворилися при умовах нестаціонарного зародкоутворення, були проведені їх дослідження за допомогою методів металографії та електронної мікроскопії.

Металографічні дослідження торцевих шліфів електролітичних сплавів показали, що зі збільшенням перенапруження на катоді, при якому відбувається формування металевих покрить, змінюється характер їх росту.

Нормальний ріст (щільно впакована грань розташовувалась по нормалі до поверхні підложки) зародків спостерігався в покриттях, отриманих на постійному струмі при частотах 1000 Гц і більше (рис. 3.14).

При переході до осадження на імпульсному струмі у структурі сплавів спостерігалась зміна характеру росту кристалів. В наслідок зменшення концентрації іонів біля катоду, а також протіканню періодичних процесів,

пов'язаних з виділенням водню та підлужування електроліту у прикатодній області з послідуючим утворенням гідроокисів і їх адсорбцією на гранях зростаючих кристалів, стовбчастий ріст подавлявся, і переважним ставав пошаровий ріст покриття (рис. 3.15, 3.16).



Рисунок 3.14 – Структура заліза у поперечному перерізі, осадженому імпульсним струмом частотою 1000 Гц, (×500)

Нашарування утворених за даних умов одне на одне двохмірних зародків формували «пакет» росту, товщина котрого залежала від ступеня пересичення. По мірі завершення розвитку даного нашарування по нормалі, відбувався його тангенціальний ріст вздовж поверхні катоду. По досягненню даним «пакетом» краю катоду процес утворення і росту повторювався. Товщина шарів у покритті, з ростом пересичення, змінювалась від 0,4– 0,9 мкм до 0,05–0,1 мкм. Періодичність процесів росту призводила до формування на катоді кристалів, які складалися з великої кількості субзерен шаруватого типу [125].

Електронно-мікроскопічні дослідження морфології поверхні за допомогою вуглецевих реплік свідчили про те, що при малих
перенапруженнях формуються сплави з чітко вираженою зеленною структурою (рис. 3.17), в котрій зустрічаються кристаліти порівняно правильної форми.



Рисунок 3.15 – Структура заліза у поперечному перерізі, осадженому імпульсним струмом(*f*=500 Гц, Q=16), (×800)



Рисунок 3.16 – Структура заліза у поперечному перерізі, осадженому імпульсним струмом (f=100 Гц, Q=32), (×800)

Підвищення перенапруження призводило до того, що розміри кристалів зменшувались, їх форма змінювалась, і вони являли собою фрагменти неправильної форми з гранями у формі ступенів, що свідчило про їх пошарове зростання (рис. 3.18).

Послідуюче збільшення перенапруження призводило до того, що фрагменти зерен подрібнювались настільки, що їх розміри ставали сумірні з розмірами блоків мозаїки (рис. 3.19), структура характеризувалась високою дисперсністю і набувала не кристалічного виду[113].



Рисунок 3.17 – Поверхня електролітичного заліза, отриманого постійним струмом (×20000)



Рисунок 3.18 – Поверхня сплаву Fe_{55,9}Ni_{44,1}, отриманого імпульсним струмом (*f*=200 Гц, Q=8), (×13000)



Рисунок 3.19 – Поверхня сплаву Fe_{70,3}Ni_{29,7}, отриманого імпульсним струмом (*f*=30 Гц, Q=32), (×25000)

Дослідження субструктури металевих покрить показало, що з ростом пересичення густина дислокацій зростала від 10^9 см⁻² при малих пересиченнях до 10^{11} см⁻² на «жорстких» режимах осадження. В покриттях, отриманих на постійному та імпульсному струмах частотою 1000 Гц, спостерігалось формування субзеренних меж полігонального типу (рис. 3.20), які складались з низьки крайових і сітки гвинтових дислокацій, які утворювали межі кручення, розорієнтування фрагментів всередині зерен не перевищувало 1°, у середині фрагментів мікродвійники і дефекти пакування зустрічалися порівняно рідко. Основна маса структурних недосконалостей була зосереджена у міжблокових та міжзеренних областях. Тіло субзерен відзначалося досконалою структурою (рис. 3.21).

Зі збільшенням ступеня перенапруження у сплавах зростало утворення двійникових дефектів пакування (рис. 3.22), механізмом їх утворення являється некогерентне зародкоутворення [126], при якому окремі двохмірні зародки попадають у двійникове положення відносно нижче розташованого шару.

Найбільша ймовірність попадання зародку у двійникове положення, згідно кристалохімічної теорії електрокристалізації, буде спостерігатися під

час зародження нового шару, коли перенапруження досягає свого максимального значення у момент імпульсу струму.



Рисунок. 3.20 – Електронна мікрофотографія структури сплаву Fe_{46,1}Ni_{53,9}, отриманого імпульсним струмом (*f*=1000 Гц, Q=4), (×80000)



Рисунок. 3.21 – Електронна мікрофотографія структури сплаву Fe_{46,1}Ni_{53,9}, отриманого імпульсним струмом (*f*=1000 Гц, Q=4), (×70000)

Подальший ріст перенапруження на катоді викликав зменшення фрагментів та їх розорієнтування до 5°. Ріст концентрації двійників призводив до того, що вони трансформувалися у дефекти пакування деформаційного типу.



Рисунок. 3.22 – Електронна мікроскопія структури сплаву Fe_{55,9}Ni_{44,1}, отриманого імпульсним струмом (*f*=200 Гц, Q=8), (×140000)

Утворення дефектів пакування в електролітичних покриттях здійснювалось за механізмом подвійного двійникування, котре можливе при великих швидкостях електрокристалізації. У процесі осадження на поверхні катоду багато атомів не встигають продифундувати до рівноважних місць, що призводить до виникнення шарів росту, які знаходяться в помилковому положенні [127].

З підвищенням швидкості електрокристалізації ймовірність утворення дефектів пакування збільшується. Як наслідок, перехід до нестаціонарних режимів осадження зі збільшенням катодного перенапруження призводить до трансформації двійників у деформаційні дефекти пакування.

Вивчення внутрішньої будови сплавів показало, що субзеренні межі являються єдиним місцем, де зосереджена основна маса дислокацій. Головною причиною походження лінійних дефектів при імпульсному електролізі являється високе значення пересичення на фронті кристалізації, котре призводить до незбігу кристалографічних орієнтацій наново виникаючих зародків з попередніми.

Збільшення кута разорієнтування поміж фрагментів зі збільшенням катодного перенапруження супроводжувалось перебудовою субзеренних меж, вони з полігональних трансформувались в межі з неправильними дислокаційними сітками. Такі субзеренні межі, на відміну від полігональних, володіють полями далеко діючих напружень та являються ефективними перешкодами для проходження пластичного зсуву [128].

Утворення дислокацій в електролітичних покриттях може протікати також і по вакансійному механізму. Оскільки при великих пересиченнях концентрація вакансій в осадах дуже велика, то такі надмірні вакансії можуть об'єднуватися у скупчення у вигляді дисків, які згодом захлопуючись, можуть утворювати дислокаційні петлі.

3.3 Структурні і фазові зміни у Fe та Fe-Ni сплавах при ізотермічному відпалі

Для визначення спотворення кристалічної ґратки, яке викликало розширення дифракційних максимумів від площин з більшими індексами, були проведені виміри її періодів, у вихідному стані та відпаленому при температурі, що відповідала процесу рекристалізації.

Первісне дослідження залежності параметру гратки від умов отримання металевих покриттів з електроліту залізнення і нікелювання показало, що в покриттях, отриманих на постійному струмі, період гратки збільшується $(a_{\text{Fe}}=0,2871 \text{ нм}, a_{\text{Ni}}=0,3526 \text{ нм})$ у порівнянні з еталонними значеннями $(a_{\text{Fe}}=0,2866 \text{ нм}, a_{\text{Ni}}=0,3524 \text{ нм})$. Це пояснюється спільним виділенням іонами металів на поверхні катоду також водню, котрий, проникаючи у покриття, призводить до утворення пересичених твердих розчинів. Порівнюючи ступінь викривлення кристалічної ґратки залізних та нікелевих осадів, можна було помітити, що у заліза вона викривлена в більшій мірі ($\Delta a/a=1,9\cdot10^{-3}$),

ніж у нікелю ($\Delta a/a=0,6\cdot10^{-3}$). Це пояснюється більшою спорідненістю заліза до водню, залізо поглинає водню приблизно у 7 разів більше, ніж нікель [129]. Другою причиною, яка викликала збільшення періоду, являється те, що залізо має ОЦК ґратку, у котрій самими великими порами, куди може зануриться атом водню, являються тетраедричні [128]. Їх радіус складає 0,291*r*, де *r* – радіус атомів у вузлах ґратки ($d_{\text{тетрFe}}=0,074$ нм), у той час, як у нікелю, що має ГЦК ґратку, такими являються октаедричні – 0,41*r* ($d_{\text{октNi}}=0,1016$ нм). Вважаючи, що радіус атому водню складає ($d_{\text{H}}=0,092$ нм), це призводило до того, що занурення водню у кристалічну гратку заліза у більшій мірі викривляло її, ніж кристалічну ґратку нікелю.

При переході до нестаціонарних режимів осадження залізних і нікелевих покрить на ступінь викривлення їх структури чинила вплив величина катодного перенапруження та швидкість його зміни. Іони металів, що осаджувалися, не встигали продифундувати до своїх рівноважних місць, це призводило до того, що метал ставав перенасичений вакансіями, і як наслідок, періоди ґраток ставали менше еталонних значень (табл. 3.3) [130]. В сплавах виникали внутрішні напруження розтягу (–). По мірі зниження катодного перенапруження домінуючим фактором, що вносив вклад у викривлення ґратки, становив занурений на місце вакансій і в міжвузля атомів металів водень, це призводило до зміни знаку внутрішніх напружень у покриттях з розтягнення (–) на стиснення (+).

У покриттях, осаджених на частоті 1000 Гц, спостерігалось менше викривлення кристалічної ґратки у порівняні з покриттями, отриманими при великих катодних перенапруженнях, і покриттями, отриманими на постійному струмі. Це пов'язано зі зниженням амплітуди перенапруження катоду при зростанні частоти коливань, що призводило до утворення термодинамічно стійких зародків більших розмірів. Окрім того, імпульсів обумовлює пульсацій скорочування паузи зменшення електродного потенціалу E(t), поступово наближаючись до потенціалу стаціонарного електролізу. В паузу Е не встигав спадати до потенціалу виділення металу, тому його осадження за період імпульсного струму високої частоти протікало безперервно, як на постійному струмі. Високочастотні коливання потенціалу змінюють кут змочування бульбашками водню поверхні катоду, тим самим прискорюючи їх відрив від неї [114], що призводить до зниження концентрації занурюваного водню в металі. Вище перераховані факти призводять до формування малодефектної, крупнокристалічної структури.

При сумісному осадженні заліза і нікелю утворюється безперервний ряд твердих розчинів. Часткова заміна атомів заліза в ОЦК гратки на атоми нікелю і атомів нікелю в ГЦК гратки на атоми заліза викликає зміну параметрів їх кристалічної гратки. Для оцінки ступеню викривлення структури сплавів були проведені їх відпали.

Nº	Мікровикривлення в електролітичних покриттях						
	<i>f</i> , Гц	Q	Fe _x Ni _y	<i>а</i> _{перв.} , НМ	<i>а</i> _{відп.} , нм	$\Delta a/a_{\rm Bign.,} \times 10^{-3}$	
1	100	32	Fe	0,2862	0,2866	-1,4	
2	30	16	Fe	0,2863	0,2866	-1,1	
3	1000	8	Fe	0,2867	0,2866	+0,4	
4	500	2	Fe	0,2869	0,2866	+1,0	
5	1000	2	Fe	0,2867	0,2866	+0,4	
6	500	8	Fe _{51,6} Ni _{48,4}	0,3586	0,3588	-0,4	
7	500	2	Fe _{45,4} Ni _{54,6}	0,3577	0,3578	-0,3	
8	1000	4	Fe _{46,1} Ni _{53,9}	0,3583	0,3581	+0,6	
9	1000	2	Fe _{43,7} Ni _{56,3}	0,3568	0,3567	+0,4	

Таблиця 3.3 – Вплив параметрів імпульсного струму на період гратки у залізних та залізо-нікелевих покриттях

В якості температур відпалів були обрані дві температури: 523 К, при якій починається процес розпаду пересиченого твердого розчину водню та 693 К – при якій розпад завершується і починається процес рекристалізації у сплаві. Експеримент показав, що температура 523 К являється недостатньою для отримання рівноважної структури, хоча і спостерігався незначний ріст блоків мозаїки і зменшення мікровикривлень. Ізотермічний відпал цих же покрить 693 К привів осади у стан близький до рівноваги. Розмір блоків мозаїки збільшився від 40–70 до 420–510 нм, густина дислокацій знизилась від 10¹¹ см⁻² до 10⁸ см⁻². В залізо-нікелевих сплавах в початковому стані, маючих об'ємоцентровану кубічну ґратку, в процесі відпалу спостерігалося виділення з α -фази на основі заліза та збільшення кількості γ -фази на основі нікелю за рахунок протікання процесів збиральної кристалізації. Проведений рентгеноструктурний аналіз зразків після відпалу показав, що спостережна фазова будова сплавів відповідає діаграмам-станів із довідникової літератури [120].

Однією з причин більш інтенсивного збільшення розмірів блоків мозаїки при 693 К можна пояснити тим, що водень, який знаходиться у кристалічній гратці у частково іонізованому стані [131] у вигляді хмарин Котрелла, знижує дифузійну рухомість дислокацій і перешкоджає перебудові дислокацій з «горизонтальних» угрупувань у «вертикальні». При підвищенні температури відбувається розпад хмарин Котрелла, водень дифундує з покриття, рухомість дислокацій збільшується, і межі блоків мозаїки стають більш рухливими. Аналізуючи отримані результати зміни тонкої структури заліза і його сплавів з нікелем від температури відпалу, можна припустити, що причиною зменшення періоду кристалічної гратки при великих пересиченнях на катоді являється утворення дефектної структури. Не виключено, що занурення водню в структуру осаду також чинить вплив, однак переважаючим фактором являється нерівноважна кристалізація, про що свідчить велика концентрація вакансій і дислокацій та зменшення періодів ґраток в вихідних зразках у порівнянні з відпаленими. При обраних температурах відпалу була досліджена кінетика зміни питомого опору сплавів з метою визначення енергії активації міграції точкових дефектів [128].

При дослідженні процесів дифузії вакансій та дивакансий звичайно припускають, що вони можуть бути описані кінетичним рівнянням першого порядку

$$\frac{d\rho}{dt} = f(c)\exp(-\frac{W_{\text{aKT}}}{kT}), \qquad (3.9)$$

де ρ - питомий електроопір;

t – час відпалу;

f(c) - функція, яка залежить від типу та кількості стоку вакансій;

Т – температура відпалу;

*W*_{акт} – енергія активації;

k – постійна Больцмана.

Рахуючи, що при підвищенні температури тип та кількість стоків вакансій не змінюються, то для двох різних температур можна записати:

$$\frac{d\rho_1/dt_1}{d\rho_2/dt_2} = \exp\frac{W_{\rm akt}}{k} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right). \tag{3.10}$$

Похідна $d\rho/dt$ чисельно дорівнює тангенсу кута нахилу до кривої, яка показує зменшення питомого опору з часом від температури відпалів (рис. 3.23, 3.24). Для двох температур відпалів були визначені похідні, за якими були визначені енергії активації

$$W_{\rm aKT} = \frac{k ln(\frac{tg\alpha_1}{tg\alpha_2})}{(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1})}.$$
 (3.11)

Оцінка енергії активації процесу ізотермічного відпалу залізних та залізо-нікелевих сплавів, отриманих імпульсним струмом, показала, що її значення не перевищують 0,5–0,6 еВ. Це значно менше, ніж енергія утворення і міграції моновакансій у нікелю (1,4–1,5 еВ) і залізі (1,3–1,6 еВ) [128, 132]. Можна припустити, що у процесі імпульсного електролізу великій

кількості вакансій, що утворюються, енергетично вигідніше об'єднуватися у пари, формуючи дивакансії. Об'єднання моновакансій призводить до зменшення їх сумарної поверхневої енергії, що забезпечує їх стійкість у часі.



Рисунок 3.23 – Залежність питомого електроопору залізних покрить, отриманих імпульсним струмом від часу відпалу: 1 – 523 К, 2 – 693 К



Рисунок 3.24 – Залежність питомого електроопору залізо-нікелевого покриття Fe_{51,8}Ni_{48,2}, отриманого імпульсним струмом, від часу відпалу:

1 – 523 К, 2 – 693 К

3.4 Формування аксіальної текстури у Fe та Fe-Ni сплавах

При порівнянні дифрактограм електролітичних покриттів заліза і залізо-нікелевого сплавів, отриманих при різних режимах імпульсного струму (рис. 3.8, 3.9), можна бачити, ЩО відбувався перерозподіл інтенсивності відбиття від кристалографічних плоскостей зі зростанням перенапруження на катоді. Дана зміна інтенсивності ліній, у порівнянні з дифрактограмами, отриманими від еталонних зразків заліза та нікелю, свідчить про те, що створювані пересичення на фронті кристалізації впливають на тип утворюваного двомірного зародку, що, у свою чергу, визначало вісь переважної орієнтації, яка не змінювалась при подальшому рості трьохмірного кристалу і призводила до формування аксіальної текстури у структурі сплавів. Дослідження заліза показало (рис. 3.25–3.32), що на постійному струмі, а також для частот імпульсного струму 1000 Гц (Q=2-4), у структурі покрить не спостерігалось формування текстур. Підвищення перенапруження на катоді до (0,21–0,24 В) призвело до появи аксіальної текстури по осі <112>, при цьому доля досконалості текстури склала 18%, а ступінь разорієнтування не перевищувала 7 %. Формування подвійної аксіальної текстури <111> + <112> у покриттях заліза відбувалося зі збільшенням перенапруження до 0,33–0,41 В. З ростом амплітудної густини струму від 12 А/дм² до 24 А/дм² доля текстури з віссю <111> збільшувалась, у той час, як доля текстури <112> зменшувалась. Величина впорядкованого 35 %. компоненту зростала ЛО Максимальна доля впорядкованого компоненту (56 %) фіксувалась при частотах 30–100 Гц і шпаруватості Q=32 уніполярного імпульсного струму, віссю текстури було направлення <111>, кут розсіяння складав 3°-4,5°.



Рисунок 3.25 – Крива текстурного запису інтерференції (110) електроосадженого заліза f=1000 Гц, Q=2-4



Рисунок 3.26 – Крива текстурного запису інтерференції (110) електроосадженого заліза f=500 Гц, Q=4



Рисунок 3.27 – Крива текстурного запису інтерференції (110) електроосадженого заліза f=200 Гц, Q=16



Рисунок 3.28 – Крива текстурного запису інтерференції (110) електроосадженого заліза f=30 Гц, Q=32



Рисунок 3.29 – Крива текстурного запису інтерференції (110) електроосадженого сплаву Fe_{68,1}Ni_{31,9} *f*=100 Гц, Q=32



Рисунок 3.30 – Крива текстурного запису інтерференції (110) електроосадженого сплаву Fe_{55,9}Ni_{44,1} *f*=200 Гц, Q=8



Рисунок 3.31 – Крива текстурного запису інтерференції (111) електроосадженого сплаву Fe_{48,3}N i_{51,7} f=500 Гц, Q=4



Рисунок 3.32 - Крива текстурного запису інтерференції (111) електроосадженого нікелю f=500 Гц, Q=4-8

Дослідження текстур бінарних сплавів Fe-Ni, отриманих уніполярним імпульсним струмом, показало, що формування аксіальної текстури відбувалося у сплавах, котрі мали або тільки ОЦК ґратку на основі заліза, або тільки ГЦК ґратку на основі нікелю [133].

В сплавах, які формувалися з ОЦК граткою, отриманих при великих катодних перенапруженнях (0,48–0,55 В), формувалась текстура з віссю <111> (рис. 3.29), подібна той, що і в покриттях чистого заліза (рис. 3.28), отриманих за таких же умов електрокристалізації, за одним виключенням, ступінь розсіяння текстур збільшувався до 6°–7°. Аналіз текстур сплавів з ГЦК граткою на основі нікелю показав зменшення ступеня досконалості текстур у порівнянні з текстурами, отриманими в покриттях чистого нікелю, для тих самих режимів імпульсного струму. Якщо для покрить чистого нікелю при перенапруженні на катоді 0,2–0,25 В (f=500 Гц і Q=4–8) спостерігалось формування подвійної текстури <110> + <100> (рис. 3.32), то у сплавах Fe-Ni спостерігалась тільки текстура <110> (рис. 3.31), котра при цьому була сильно разорієнтована (>9°), і доля впорядкованого компоненту у котрій не перевищувала 21 % [134]. З рентгенографічних досліджень витікає, що текстура заліза дуже стабільна і збільшення концентрації легуючого елементу у сплавах заліза мало змінює її досконалість.

Текстура сплавів на основі нікелю більш чутлива до зміни ступеню легування, ніж текстура заліза. При збільшенні вмісту легуючого елементу відбувалось різке зниження досконалості текстури і зміна її осі. Подібний факт можна пояснити не тільки більшою щільністю пакування ГЦК гратки (меншою її «пухкістю») у порівнянні з ОЦК ґраткою, але і підвищеною схильністю нікелевих сплавів до адсорбції гідроокисів, що утворюються у прикатодній зоні.

Вище наведені факти можна пояснити, скористувавшись теорією молекулярно-кінетичного росту кристалів, запропонованою І. Странським и Р. Каішевим [135], а згодом розвинутою Н.А. Пангаровим [136]. Згідно цієї теорії, орієнтація кристалів в електроосадженому на катоді металу,

визначається величиною роботи утворення двохмірних зародків для різноманітних кристалографічних граней. Для різних кристалографічних напрямків були розраховані ймовірності виникнення тих або інших орієнтацій кристалів в залежності від ступеня пересичення на катоді. Оскільки при електрокристалізації перенапруження на катоді еквівалентне пересиченню, то його величина і визначає тип утворюваного двохмірного зародку, який, у свою чергу, визначає вісь переважної орієнтації росту. Робота утворення двомірних зародків з різними кристалографічними індексами визначалась за наступною формулою (3.10)

$$W_{\rm hkl} = \frac{B_{\rm hkl}}{\frac{ZF}{N_{\rm A}}\eta_{\rm KP} - A_{\rm hkl}}, \qquad (3.12)$$

де *z* – валентність розряджаючихся іонів;

F – постійна Фарадея;

*N*_A – постійна Авогадро;

*η*_{кр} – кристалізаційне перенапруження;

*B*_{hkl} і *A*_{hkl} – постійні величини, що залежать від роботи розриву зв'язків між атомами у кристалічній ґратки.

Використовуючи даний вираз можна розрахувати послідовність появи або від кристалізаційного інших осей текстури величини тих перенапруження, враховуючи, що вісь текстури має індекси тих площин, робота утворення яких при даному перенапружені мінімальна. У випадку рівності робот W_{hkl} для різноманітних направлень $[h_1k_1l_1]$ і $[h_2k_2l_2]$ можна казати про одночасну появу текстур з даними осями. На рисунку 3.33 наведені розраховані Н.А. Пангаровим у відносних одиницях залежності двохвимірних зародків робіт утворення для різних граней від перенапруження для ОЦК та ГЦК ґраток.



Рисунок 3.33 – Роботи утворення двохвимірних зародків [136]: а – ОЦК гратка, б – ГЦК гратка

На основі даних розрахунків були побудовані послідовності появи текстур в металах від ступеня пересичення на катоді:

ОЦК гратка рис. 3.33 (a) – <110>, <112>, <310>, <111>;

ГЦК гратка рис. 3.33 (б) – <111>, <100>, <110>, <113>, <120>;

Необхідно відмітити, що запропоновані Н.А. Пангаровим послідовності текстур від умов електрокристалізації, можуть іноді порушуватися. Це, скоріш за все відбувається у тих випадках, коли ріст виникаючих кристалів неможливий у режимі двохвимірного зародкоутворення або супроводжується процесами двійникування і адсорбції.

3.5 Вплив перенапруження кристалізації на кінетику формування структури в електролітичних покриттях

Класичні уяви про механізми утворення кристалічної фази були закладені Гіббсом [137] і розвивались Фольмером [138], Косселем, Странським, Каішевим [135] та іншими дослідниками. Згідно класичної теорії швидкість переміщення ідеальної, щільно впакованої грані зростаючого кристалу, пропорційне частоті появи на цій грані зародків нових атомарних шарів, котрі називають двохмірними або плоскими зародками. Ймовірність утворення зародків, а разом з нею і швидкість росту грані незначні, аж до пересичень, порядку декілька процентів. Тим не менше, у більшості випадків кристали ростуть навіть при пересиченнях х менше 1 %, неначе для них не існує проблеми утворення зародків. На поверхні таких кристалів морфологічними дослідженнями виявлено велику кількість ступенів різної висоти – від одного параметра ґратки до багато сотень і тисяч таких параметрів. Джерелом цих ступенів слугують міжзеренні межі, сторонні мікрочастинки і, нарешті, точки виходу на поверхню гвинтових дислокацій.

Як вперше казав Франк [139], гвинтова дислокація, що пересікає поверхню кристалу, створює на ній ступінь, яка не зникає в процесі росту. Ріст на дислокаціях може йти при будь-яких пересиченнях, у тому числі,й при малих. Підтвердження даного росту при малих пересиченнях було виявлено на великій кількості кристалів, що виросли з пари [140]. Спіралі, породжені дислокаціями, спостерігалися на кристалах з різними типами зв'язків, будовою гратки та симетрією. Швидкість їх росту легко вимірювалась і складала порядку 10^{-7} – 10^{-6} м/с. При цьому необхідно відмітити, що нормальна швидкість росту була домінуючою, вона на порядок перевищувала тангенціальну швидкість уздовж поверхні катоду (підложки). Так в металах (Zn, Pb, Cd, Sn), які виділяються з низькими пересиченнями на катоді, у поперечному перерізі спостерігався стовпчастий ріст покриття.

З ростом пересичення характер росту кристалів зазнає суттєвої зміни. При пересиченнях (S>3) [141] спостерігався розпад спіральної макроступені з утворенням помітних у мікроскоп ступенів, котрі уявляли собою темні або світлі смуги в залежності від направлення освітлення. Кожна смуга переміщувалась часто з постійною швидкістю паралельно самі собі і, досягаючи краю грані, поновлювалась або у вершині тригранного кута, або у ребра, щоб знову пройти по грані кристалу і знову відновитись у первісного вихідного краю.

Більш детальне дослідження показало, що спостережувані смуги являють собою фронт росту шару металу і, таким чином, рух смуг – це послідовність положень краю шару, що розповсюджується по грані.

Подальший ріст пересичення призводив до більш інтенсивного розпаду спірального шару з виділенням низьких, не помітних у мікроскоп ступенів. Із-за пригнічення спірального росту кристалів на гвинтових дислокаціях та зменшення концентрацій іонів металу в області електроліту, що прилягає до верхньої точки зростаючого кристалу, спостерігалось зменшення їх нормальної швидкості росту. Проте відбувалось збільшення швидкості росту вздовж поверхні катоду. За рахунок підводу іонів на бічну грань кристалу вона весь час переміщувалась в процесі росту паралельно поверхні катоду, виходячи із області з низькою концентрацією іонів в область з високою.

Можна сказати, що торцева поверхня зростаючого кристалу більш ефективно використовує потік іонів, що поступають з електроліту. Багаторазові спостереження дослідників явищ пароутворення на гранях кристалів при електрокристалізації з великими значеннями пересичення призвели до ряду важливих висновків:

а) товщина шарів змінюється при зміні умов росту кристалічної фази
 від значень, що складають малу долю мікрона до декілька мікронів: зі
 збільшенням пересичення (густини струму) та зменшенням концентрації
 іонів основного металу в електроліті;

б) швидкість поширення шару по грані також змінюється у відповідності з його товщиною: раптове збільшення сили струму на стадії поширення шару по грані призводило до різкого збільшення його швидкості;

в) нерідко на ще не завершеному шарі виникають нові шари росту грані, при цьому це здійснюється шляхом одночасного розповсюдження декількох (один на іншому) шарів – так званих пакетів росту. Згідно останнього висновку є зміст казати про полішаровий ріст плівки, котрий описується у рамках моделі Каішева [142], коли зародки нової фази можуть утворюватись на ще не повністю заповненому попередньому шарі.

До металів, здатних електрокристалізуватися з великими пересиченнями, і у поперечному перерізі котрих переважно спостерігається пошаровий (тангенціальний) ріст кристалів, відносяться: Fe, Ni, Co, Mn, Cr.

Приймаючи до уваги, що структура, умови формування і росту металевих плівок на катоді взаємопов'язані з їх фізико-хімічними властивостями, виникає великий інтерес у можливості отримання залежності між розмірами кристалів та величиною перенапруження (пересичення) на катоді. Це дає можливість прогнозувати експлуатаційні властивості електролітичних покрить на основі завданих параметрів імпульсного струму.

Для визначення розмірів кристалітів була використана формула Колмогорова для випадку двомірного росту [143], котра дозволяє розрахувати долю незаповненої кристалічними зародками поверхні на протязі часу q(t)

$$q(t) = \exp\left(-\frac{\pi \cdot J \cdot v^2 \cdot t^3}{3}\right),\tag{3.12}$$

де *v* – тангенціальна швидкість росту фронту зародку кристалу вздовж поверхні;

J – швидкість, з котрою виникають зародки за одиницю часу на одиниці поверхні;

t – час початку моменту росту покриття на підложці.

Доля поверхні, що не заросла у момент часу $t \in$ величина q(t) і, як наслідок, кількість зародків, що з'явились у період від t до t + dt, дорівнює $q(t) \cdot J \cdot dt$. Якщо припустити, що з одного зародку розвивається одно зерно, тоді кількість зерен (n) на одиницю поверхні полікристалічного зразка можна розрахувати за формулою:

$$n = \int_0^T q(t) J dt, \qquad (3.13)$$

де Т – час заростання поверхні катоду.

Величина $\frac{1}{\sqrt{n}}$ буде являтися оцінювальною величиною лінійних розмирів зерна (*L*). Звідси:

$$L = \frac{1}{\sqrt{n}} \,. \tag{3.14}$$

Раніш було наведено, що для великих пересичень ріст зародків на поверхні підложки здійснюється пошарово, при цьому торцева поверхня, зростаючого кристалу являє собою набір паралельних одна до іншої елементарних ступенів. Для розрахунку швидкості фронту росту паралельних елементарних ступенів [144] скористаємось наступною формулою:

$$v = S_{\rm \kappa p} \lambda_{\rm s} v \cdot \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \left(1 + \frac{\lambda_{\rm s} \tau}{a\tau_{\rm s}} \cdot \operatorname{th} \frac{\lambda}{\lambda_{\rm s}}\right)^{-1} \cdot \operatorname{th} \frac{\lambda}{\lambda_{\rm s}}, \qquad (3.15)$$

де *v* – частота теплових коливань атомів на підложці;

 λ_{s} – довжина дифузійного пробігу атома по поверхні кристалу;

λ – відстань між ступенями;

W – робота, затрачувана для переведення атома у розчин;

а – постійна кристалічної ґратки;

 $\tau_{\rm s}$ – середній час життя атома у стані адсорбції на поверхні;

τ – час релаксації для встановлення рівноваги між кристалом та адсорбційним шаром поблизу ступені;

 $S_{\rm kp}$ – кристалізаційне пересичення, котре від формули (3.3) відрізняється тим, що замість загального перенапруження (η) до неї входить кристалізаційне перенапруження ($\eta_{\rm kp}$). При цьому формула приймає вид

$$S_{\rm \kappa p} = \frac{z \cdot F \cdot \eta_{\rm \kappa p}}{RT} \,. \tag{3.16}$$

Швидкість виникнення зародків на поверхні катоду описується наступним рівнянням [145]:

$$J = Z \cdot \omega \cdot n, \tag{3.17}$$

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

Велицина фактору Зель порина залежить рід роботи ул

Величина фактору Зельдовича залежить від роботи утворення зародку $G_{\text{обр}}$ та кількості атомів металу у зародку (i)

$$Z = \left(\frac{G_{00p}}{4\pi \cdot kT \cdot i^2}\right)^{\frac{1}{2}},\tag{3.18}$$

Енергія утворення G_{обр} тривимірних зародків у процесі електрокристалізації визначається згідно формулою виведеною Эрдей – Грузом та Фольмером [110].

$$G_{\rm obp} = \frac{4\pi}{3} \sigma \cdot r_{\rm \kappa p}^2 , \qquad (3.19)$$

де $r_{\rm kp}$ – радіус критичного зародку;

 σ – питома поверхнева енергія матеріалу зародку;

Кількість атомів *i*, з яких складається зародок – це відношення радіусу критичного зародку – $r_{\rm kp}$ до радіусу атома – $r_{\rm ar}$ в третій степені. Розмір критичного зародку визначається за формулою Томсона для електрокристалізації:

$$r_{\rm \kappa p} = \frac{2\sigma \cdot V}{z \cdot F \cdot \eta_{\rm \kappa p}}, \qquad (3.20)$$

де *V* – питомий об'єм моля речовини;

z – валентність іонів, що розряджаються;

F – постійна Фарадея;

*η*_{кр} – кристалізаційне перенапруження.

Частота появи надкритичних зародків – ω дорівнює добутку кількості числа адсорбованих іонів металу, здатних з'єднуватися з зародком критичного розміру на частоту, з якою такі атоми переміщуються для з'єднання з зародком

$$\omega = n_{\rm agc} \cdot 2\pi r_{\rm \kappa p} \cdot \lambda_{\rm s} \nu \cdot \exp\left(-\frac{G_{\rm akt}}{kT}\right),\tag{3.21}$$

де *n*_{адс} – густина адсорбованих атомів;

*G*_{акт} – енергія активації для приєднання атому до зародку.

Згідно роботам Фольмера [138], кількість часток, що потрапляють на торець ступені безпосередньо з пари, мала, у зв'язку з малою густиною пари і малою поверхнею торця. Вважаючи, що процес електрокристалізації подібний кристалізації з пари, так як концентрація іонів металу у розчині замала, із-за цього взаємодія поміж ними практично відсутня. Основний внесок у ріст кристалів, у випадку великих пересичень, дає плоский дифузійний потік атомів, що абсорбуються на поверхні катоду та які рухаються у напрямку до зародків. Густину адсорбованих іонів (n_{adc}) можна розрахувати за формулою:

$$n_{\rm adc} = \frac{j}{\nu} \cdot \exp\left(\frac{G_{\rm adc}}{kT}\right),\tag{3.22}$$

де *j* – потік іонів, котрий визначається, як середня густина струму осадження металу, поділена на заряд іонів;

*G*_{адс} – енергія адсорбції часток.

Максимальна концентрація зародків критичного розміру [145, 146] дорівнює

$$n = n_{\text{agc}} \cdot \exp\left(-\frac{G_{\text{obp}}}{kT}\right). \tag{3.23}$$

Підставляючи формулу (3.15) в (3.16) і вирази (3.18) – (3.23) в (3.17), отримаємо формули для розрахунку швидкості росту зародків та швидкості їх виникнення на катоді, як функції кристалізаційного перенапруження.

$$v = S_{\rm \kappa p}(\eta_{\rm \kappa p}) \cdot \lambda_{\rm s} v \cdot \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \left(1 + \frac{\lambda_{\rm s} \tau}{a\tau_{\rm s}} \cdot \operatorname{th} \frac{\lambda}{\lambda_{\rm s}}\right)^{-1} \cdot \operatorname{th} \frac{\lambda}{\lambda_{\rm s}}.$$
 (3.24)

$$J = 2\pi r_{\rm Kp}(\eta_{\rm Kp}) \cdot \lambda_{\rm S} \nu \cdot n_{\rm adc}^2 \left(\frac{G_{\rm obp}(\eta_{\rm Kp})}{4\pi kT i^2(\eta_{\rm Kp})}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{G_{\rm obp}(\eta_{\rm Kp}) + G_{\rm aKT}}{kT}\right).$$
(3.25)

Кристалізаційне перенапруження, яке входить до формул, є величиною, котра змінюється на протязі дії імпульсу. На підставі результатів робіт [115] перенапруження кристалізації можна представити, як суму

$$\eta_{\rm \kappa p}(t) = \eta_0 + \Delta \eta_{\rm \kappa p}(t), \qquad (3.26)$$

де η_0 – залишкове перенапруження (значення, до якого спадає перенапруження за час паузи між імпульсами струму в даному режимі); $\Delta \eta_{\rm kp}(t)$ – зміна кристалізаційного перенапруження у часі, що визначається як 0,1 $\eta(t)$, де $\eta(t)$ – повне перенапруження на катоді.

Форми кривих для повного перенапруження на катоді були наведені у розділі 3 (рис. 3.1–3.5). Згідно [147, 148] ці криві можуть бути апроксимовані поліномом виду

$$\eta_{\rm KD}(t) = \eta_0 + a \cdot t^b \cdot \exp(-ct), \qquad (3.27)$$

де *а*, *b*, *c* – постійні апроксимації.

Із праць по імпульсному електроосадженню металів [149–151] відомо, що на протязі дії імпульсу струму величини *J* та v зазнають змін, досягаючи найбільших значень при максимумі $\eta_{\kappa p}(t)$. Експериментально (за допомогою осцилографа) встановивши вид $\eta(t)$ і підібравши постійні апроксимації *a*, *b*, *c*, можна отримати аналітичний вираз зміни $\eta_{\kappa p}(t)$ для кожного режиму осадження металу. Підставивши формулу (3.27) у вираз (3.24) і (3.25), отримаємо залежність швидкості пакету росту та швидкості зародкоутворення, як функції часу.

Для підтвердження даної математичної моделі в якості досліджуваних зразків використовували залізні електролітичні покриття. В якості верхньої межі інтегрування у формулі (3.13) брався час, на протязі якого відбувалось заростання поверхні катоду.

Дослідження показали, що поверхня катоду, в залежності від режимів електрокристалізації, заростає за час від 4 до 8 с. При цьому доля поверхні, що не заросла, складає вельми малу величину (10⁻⁵–10⁻⁶) від всієї поверхні підложки.

При експериментальній перевірці моделі припускали, що в процесі електрокристалізації заліза з кожного критичного зародку виростає зерно.



Рисунок 3.34 – Залежність розмірів зерен електролітичного заліза від величини кристалізаційного перенапруження: 1 – розрахунок,

2 – експеримент.

Із аналізу отриманих даних (рис. 3.34 і табл. 3.4) можна зробити висновок про задовільні відповідності між теорією та експериментом [152], однак при малих кристалізаційних перенапруженнях спостерігається розходження експерименту з теорією. Це можна пояснити тим, що зі зменшенням катодного перенапруження відбувається зміна механізму росту кристалічної фази на катоді з пошарового на стовбчастий.

Таблиця 3.4 – Залежність розміру зерен електролітичного заліза від умов імпульсного електролізу

N⁰,	Режими				
			$J \cdot 10^{11}$, м ⁻² · с ⁻¹	$L_{\text{teop, HM}}$	$L_{ m eкc, }$ нм
п/п	<i>f</i> , Гц	Q			
1	30	32	58,1	115	110
2	30	16	49,8	130	115
3	100	16	36,9	150	135
4	100	8	21,1	190	165
5	200	8	13,5	240	200
6	200	4	8,1	280	235
7	500	16	5,4	320	270
8	500	8	4,2	355	300
9	500	4	3,1	390	324

РОЗДІЛ 4

ВПЛИВ ІМПУЛЬСНОГО СТРУМУ НА СТРУКТУРУ, ФАЗОВИЙ СКЛАД Fe-P TA Fe-Ni-P СПЛАВІВ

4.1 Вплив катодного перенапруження на тонку структуру і склад сплавів Fe-P та Fe-Ni-P

Для дослідження структури і фазового складу сплавів Fe-P та Fe-Ni-P використовувались електроліти, що містили в якості донору фосфору сіль NaH₂PO₂ (гіпофосфіт натрію). В залежності від концентрації гіпофосфіту у розчині електроліту і густини струму структура металевих покриттів, що утворювались на катоді, могла бути аморфною (А), кристалічною (К) або змішаною (A+K).

Утворення аморфної структури у сплавах металів підгрупи заліза з фосфором пов'язане з тим, що для даних сплавів на діаграмах станів можна спостерігати глибоку евтектику (рис. 4.1 і 4.2), і відношення радіусів металів ($r_{\rm Fe} = 0,127$ нм і $r_{\rm Ni} = 0,124$ нм) до радіусу фосфору ($r_{\rm P}=0,11$ нм) лежать в інтервалі 0,88–1,22, що являється умовами для схильності сплавів до аморфізації.

Зміна структури сплавів, отриманих на постійному струмі, при незмінній концентрації гіпофосфіту в електроліті, досягалась за рахунок зміни густини струму при осадженні сплавів. Так, у сплавах Fe-P при збільшенні густини струму від 3 А/дм² до 6 А/дм² концентрація фосфору зменшувалась від 19,5 ат.% до 5 ат.%, а у Fe-Ni-P при збільшенні густини від 1,5 А/дм² до 5 А/дм² концентрація фосфору знижувалась від 19 до 3 ат.%.

У випадку переходу до осадження сплавів імпульсним уніполярним струмом, з фіксованими середньою густиною струму і концентрацією гіпофосфіту, вміст фосфору у сплаві залежав тільки від параметрів: частоти і шпаруватості, котрі задавали амплітудне значення густини струму у момент дії імпульсу, а відповідно, і величину катодного перенапруження.



Рисунок 4.1 – Діаграма стану сплаву системи Fe-P [153]



Рисунок 4.2 – Діаграма стану сплаву системи Ni-P [154]

З робіт [53, 57, 155] відомо, що на формування аморфної структури в електроосаджених сплавах великий вплив чинить величина катодного перенапруження, котра являється основним чинником нерівноважних умов електрокристалізації.

Для з'ясування більш повної залежності структури і складу сплавів, вміщуючих фосфор, від величини катодного перенапруження, як функції параметрів імпульсного струму, були проведені серії експериментів. В цих дослідах величини середньої густини струму, концентрації гіпофосфіту та температури електроліту фіксувалися, а частота і шпаруватість імпульсів, а відповідно, і перенапруження, змінювались. В таблицях 4.1 і 4.2 наведені залежності хімічного складу сплавів Fe-P, Fe-Ni-P, їх структури від параметрів імпульсного струму.

Таблиця 4.1 – Залежність структури Fe-P сплавів від параметрів імпульсного струму

N⁰		Структура				
	<i>f</i> , Гц	Q	<i>j</i> _{cp} , А/дм ²	$\eta_{\rm max}, { m B}$	Р, ат. %	сплавів
1	1000	4	3	0,12	18,3	А
2	1000	8	3	0,15	16,7	А
3	1000	16	3	0,19	15,2	А
4	1000	32	3	0,21	13,8	А+К
5	200	8	3	0,20	14,2	А
6	200	16	3	0,24	12,8	А+К
7	200	32	3	0,29	11,9	К
8	30	4	3	0,22	13,4	А
9	30	8	3	0,26	12,2	К
10	30	16	3	0,34	10,7	К

Nº		Структура					
	<i>f</i> , Гц	Q	<i>j</i> _{cp} , А/дм ²	$\eta_{\rm max}, { m B}$	Ni, ат.%	Р, ат.%	сплавів
1	1000	4	1,5	0,10	46,0	18,2	А
2	1000	8	1,5	0,13	45,6	15,9	А
3	1000	16	1,5	0,17	43,8	14,5	А
4	1000	32	1,5	0,19	42,5	13,9	А+К
5	200	8	1,5	0,18	39,6	14,3	А
6	200	16	1,5	0,22	36,9	12,9	А+К
7	200	32	1,5	0,25	34,8	12,0	А+К
8	30	4	1,5	0,20	37,6	13,2	А
9	30	8	1,5	0,24	35,7	11,8	К
10	30	16	1,5	0,31	32,0	9,9	К

Таблиця 4.2 – Залежність структури сплавів Fe-Ni-P від параметрів імпульсного струму

З результатів, наведених у таблиці 4.1, видно, що у сплавах Fe-P зі збільшенням шпаруватості імпульсів при одночасному зменшенні частоти відбувалось збільшення катодного перенапруження від 0,12 В (при 1000 Гц і Q=4) до 0,34 В (при 30 Гц, Q=16), що, у свою чергу, призводило до росту ступені нерівноважності процесу кристалізації. При цьому з ростом перенапруження відбувалось повільне зниження концентрації фосфору у сплаві [156] від максимального значення 19 ат. % при 1000 Гц і шпаруватості 2 до мінімального значення 9,9 ат. % (при 30 Гц і Q=32). Дані зміни впливали на структуру сплавів, котра змінювалась від аморфної до повністю кристалічної. Подібна залежність вмісту фосфору у сплаві від величини перенапруження на катоді спостерігалась і для сплавів Fe-Ni-P (табл. 4.2), в котрих перенапруження збільшувалось від 0,10 В до 0,31 В. Максимальне значення фосфору у покритті досягало 19,5 ат. % при 1000 Гц і шпаруватості
2, а мінімальне – 9,1 ат. % для 30 Гц і Q=32. Двофазні покриття (суміш аморфної і кристалічної фаз) формувались при вмісті фосфору 12,0–13,9 ат. % у сплаві [157] в залежності від умов отримання.

Мікроаналіз сплавів показав, що при частотах осадження, більших за 800 Гц, і шпаруватостях рівних або менших 4, сплави, отримані на імпульсному струмі, за своїм складом і структурою мало чим відрізнялись від сплавів, отриманих на постійному струмі, при умові, що густина струму в обох випадках оставалась незмінною.

Дослідження структури проводилось 3a допомогою рентгеноструктурного аналізу сплавів. Як можна бачити з рисунку 4.3-1 структура сплаву аморфна. Дифракційна картина являла собою дифузне гало на місці, де повинно бути відбиття від площин з індексами (110), відбиття від інших кристалографічних площин не спостерігалось. По мірі зниження вмісту металоїду гало звужувалось і витягувалось. На його тлі з'являлося відображення від площини (110), інтенсивність котрого збільшувалась. Окрім цього, виникали відбиття і від інших кристалографічних площин. Так, на рисунку 4.3-2 можна було спостерігати, окрім дифузного гало, відображення від площин заліза (110) та (211), структура сплаву являла собою суміш аморфної і кристалічної фаз. Кристалічна фаза відповідала α-твердому розчину заліза з ОЦК ґраткою. Подальше зниження концентрації фосфору з ростом перенапруження катоду призводило до того, що дифузне гало зникало i дифрактограм спостерігались тільки відображення на від кристалографічних площин α-твердого розчину заліза (110), (200), (211) та (220) (рис. 4.3–3), це свідчило про те, що структура сплаву кристалічна.

Не дивлячись на наявність кристалічної структури, спостерігалось розширення дифракційних ліній, що свідчило про сильне викривлення кристалічної ґратки сплаву із-за присутності фосфору в покритті, а також про нерівноважні умови кристалізації, що призводило до збільшення концентрації дефектів пакування і подрібнення блоків мозаїки.



Рисунок 4.3 – Дифрактограми сплавів Fe-P, отриманих імпульсним струмом: 1 – Fe_{81.7}P_{18.3} (*f*=1000 Гц, Q=4) – аморфна структура;

- 2 Fe_{87,2}P_{12,8} (f=200 Гц, Q=16) аморфно-кристалічна структура;
- 3 Fe_{89,3}P_{10,7} (f=30 Гц, Q=16) кристалічна структура

Для сплавів Fe-Ni-P спостерігалися подібні зміни дифракційної картини від вмісту фосфору [158]. Так, на рисунку 4.4–1 реєструвалось дифузне гало на кутах, на яких мали бути присутні відображення від найбільш інтенсивних площин (110) для заліза (кут 52°24') і (111) для нікелю (кут 52°12'). По мірі зменшення концентрації фосфору (рис. 4.4–2), поруч з аморфною фазою, формувалась кристалічна фаза, котра являла собою безперервний ряд твердих розчинів: α -твердий розчин на основі заліза та γ -твердий розчин на основі нікелю, про що свідчили відображення від площин (110) і (211) для ОЦК та (111) і (200) для ГЦК граток. Подальше зменшення концентрації фосфору призводило до того, що фаза з аморфною структурою зникала повністю (рис. 4.4–3), сплав набував повністю кристалічної структури, яка складалась з суміші α - і γ -фаз зі значною долею першої.



Рисунок 4.4 – Дифрактограми сплавів Fe-Ni-P, отриманих імпульсним струмом:

- $1 Fe_{38,5}Ni_{45,6}P_{15,9}$ (f=1000 Гц, Q=8) аморфна структура
- $2 Fe_{50,2}Ni_{36,9}P_{12,9}$ (f=200 Гц, Q=16) аморфно-кристалічна структура
- 3 Fe_{58,1}Ni_{32,0}P_{9,9} (f=30 Гц, Q=16) кристалічна структура

Окрім ліній (111) і (200) на дифрактограмі також реєструвались лінії на великих кутах (220) і (311), сильне розширення котрих, як і в Fe-P сплавах, свідчило про значне подрібнення блочної структури.

Поряд зі зниженням концентрації фосфору в сплавах при зростанні перенапруження спостерігалось також зменшення вмісту нікелю. Так, для частот 1000 Гц вміст нікелю у сплавах складав 42,5–47 ат. %, тоді як для частот 30 Гц його вміст знизився до 29,5–38,5 ат. %, тобто зі збільшенням перенапруження відбувалось збагачення сплавів залізом,максимум якого досягав до 60 ат. %.

Із діаграм станів залізо-фосфорних та залізо-нікель-фосфорних сплавів випливає, що при вмісті фосфору понад 1 ат. % у сплавах повинні утворюватися фосфіди заліза (Fe₃P) і нікелю (Ni₃P), або неперервний ряд твердих розчинів на основі (Fe,Ni)₃P, чого, у нашому випадку, не спостерігалось. Можна припустити, що в результаті осадження сплавів якщо і виникали фосфіди, то вони були дисперсні, внаслідок чого не могли бути зареєстровані рентгенографічним методом.

Щоб зрозуміти, чому із зростом перенапруження відбувалось зменшення концентрації фосфору, необхідно розглянути механізм його утворення і включення до поверхні катоду.

Гіпофосфіт натрію, котрий являється джерелом фосфору для утворення сплавів на основі заліза з ним, в розчині електроліту дисоціює з утворенням негативно зарядженого іону $H_2PO_2^-$, котрий, адсорбуючись на поверхні катоду, відновлюється воднем до фосфору.

$$NaH_2PO_2 \rightarrow Na^+ + H_2PO_2^-$$
(4.1)

$$H_2PO_2^{-} + H^+ + e^{-} \rightarrow P + OH^- + H_2O$$

$$(4.2)$$

При збільшенні перенапруження потенціал катоду зміщувався у більш електронегативну область. Так як катод заряджений негативно, а однойменні заряди відштовхуються, то іону $H_2PO_2^-$ ставало трудніше адсорбуватися на поверхні катоду, до котрої він переносився у результаті конвекції з розчину електроліту. Окрім цього, на режимах осадження, для яких характерні великі значення перенапруження (великі шпаруватості імпульсів і малі частоти), вихід основного металу по струму знижувався, в наслідок великого виділення водню. Водень, у свою чергу, виділяючись на катоді, утворював бульбашки, котрі перешкоджали контакту іонів з каталітичною по верхньою катоду, на якій протікала реакція відновлення фосфору. Як наслідок, вміст фосфору у сплаві зменшився.

У зв'язку з цим великий інтерес викликає можливість дослідити, як розподілявся фосфор по поверхні катоду при різних режимах осадження.

Відомо, що силові лінії електричного поля по поверхні катоду розподіляються нерівномірно.



Рисунок 4.5 – Розподіл фосфору по перерізу зразків Fe-P сплавів:

1 – Fe₈₁P₁₉ (*f*=1000 Гц, Q=2) – аморфна структура;

2 – Fe_{87,2}P_{12,8} (f=200 Гц, Q=16) – аморфно-кристалічна структура;

3 – Fe_{90,1}P_{9,9} (*f*=30 Гц, Q=32) – кристалічна структура

Якщо у центральній частині електричне поле однорідне, то на краях зразків його напруженість збільшувалась (крайовий ефект), внаслідок перерозподілу зарядів, що призводило до підвищення локальної густини струму, а, відповідно, і до перенапруження. Як наслідок, концентрація фосфору на краях зразків зменшувалась, що можна було спостерігати (рис. 4.5. і 4.6). Необхідно відмітити, що на "жорстких" режимах це падіння відбувалось сильніше. Якщо на частотах 800–1000 Гц різниця концентрацій фосфору між центральною частиною і краєм підложки складала 1,9–2,2 ат. % (рис. 4.5–1), то для малих частот (30–100 Гц) це відхилення збільшувалось до 3,5–4 ат. % (рис. 4.5–3).



Рисунок 4.6 – Розподіл фосфору по перерізу зразків Fe-Ni-P сплавів: 1 – Fe_{34,7}Ni_{45,8}P_{19,5} (*f*=1000 Гц, Q=2) – аморфна структура 2 – Fe_{50,2}Ni_{36,9}P_{12,9} (*f*=200 Гц, Q=16) – аморфно-кристалічна структура 3 – Fe_{62,1}Ni_{28,8}P_{9,1} (*f*=30 Гц, Q=32) – кристалічна структура

Окрім зниження концентрації фосфору, ті ж самі фактори призводили у Fe-Ni-P сплавах до зниження концентрації нікелю на краях катоду. В залежності від режиму це зменшення складало від 2,8–4,1 ат. % до 5,2–6,1 ат. %.

При порівнянні структур сплавів, вміщуючи приблизно однакову кількість фосфору у межах 12–14 ат. %, але отриманих за допомогою стаціонарних та нестаціонарних режимів електроосадження, була відзначена наступна особливість. Вона полягала у тому, що сплави, отримані на "жорстких" режимах, характеризувались наявністю повної або часткової аморфної структури, у той час як отримані на "м'яких", з тією ж концентрацією фосфору, мали повністю кристалічну. В таблицях 4.3 та 4.4 приведені зв'язки між значеннями максимального (η_{max}), і остаточного перенапруження (η_{oct}) катоду, швидкість його зміни в імпульсі струму ($\Delta \eta / \Delta t$)

зі структурою сплаву. Сплави, отримані на постійному струмі, мали виключно тільки кристалічну будову.

Таблиця 4.3 – Вплив перенапруження та швидкості його зміни на структуру Fe-P сплавів

Nº	I	Режими	Рат %	Структура			
	<i>f</i> , Гц	Q	$\eta_{\rm max}, { m B}$	$\eta_{\text{ост}}, B$	$\Delta \eta / \Delta t$, B/c	1, u1. /0	e rpjiijpw
1	30	4	0,22	0,01	27	13,4	А
2	30	8	0,26	0,01	47	12,2	К
3	200	16	0,24	0,08	156	12,8	А+К
4	500	16	0,22	0,11	280	13,3	А+К
5	1000	32	0,21	0,12	360	13,8	А+К
6	Постійний струм		0.11	_	_	13.4	К
			- ,				

Таблиця 4.4 – Вплив перенапруження та швидкості його зміни на структуру Fe-Ni-P сплавів

N⁰	ł	Режими	Рат %	Структура			
	<i>f</i> , Гц	Q	$\eta_{\rm max}, { m B}$	$\eta_{\text{ост}}, B$	$\Delta \eta / \Delta t$, B/c	1, u1. 70	cipjilijpu
1	30	4	0,20	0,01	26	13,2	А
2	30	8	0,24	0,01	45	11,8	К
3	200	16	0,22	0,06	141	12,9	А+К
4	500	16	0,19	0,12	264	13,4	А+К
5	1000	32	0,19	0,11	348	13,9	А+К
6	Постійний		0.1	_	_	13.1	К
	струм		~,1			10,1	

Це можна пояснити тим, що ріст перенапруження на катоді в імпульсі призводив до збільшення швидкості виникнення зародків на його поверхні і зменшення їх критичних розмірів ($2r_{\rm kp}$ =8–11 нм), як наслідок, тих

концентрацій фосфору в сплавах, отриманих на малих частотах ($\eta_{max}-\eta_{ocr}=$ 0,22–0,25 В), цілком достатньо, щоб, адсорбуючись на активно зростаючих гранях щойно виникнувши кристалів встигнути подавити їх ріст внаслідок пасивації їх поверхні. Тим самим зафіксувати аморфний стан [159–161].

Тоді як для великих частот із-за незначних змін перенапруження в $(\eta_{\text{max}} - \eta_{\text{oct}} = 0,07 - 0,09 \text{ B})$ паузу імпульсу цих концентрацій фосфору виявляється недостатньо, щоб дуже швидко пригнітити ріст утворених зародків, і кристали виростають розмірів достатніх, ДО щоб на спостерігались відображення від дифрактограмах кристалографічних площин.

У тому, що електролітичні сплави металів підгрупи заліза з фосфором, володіючи аморфною структурою, являють собою суміш нанозародків металічних фаз, було показано у роботах [162–164]. Проведені дослідження сплавів за допомогою мало кутового розсіяння і наступного моделювання функцій радіального розподілу атомів показали, що в об'ємі аморфних сплавів існують області впорядкованого розташовування атомів (OBPA), котрі близькі до структури основного металу. За формою ці OBPA були близькі до октаедрів і тетраедрів. На стиках цих областей існують зазори, які хаотично заповнені атомами фосфору. При цьому металоїд, змінюючи близький порядок в аморфному сплаві, не впливає на структуру всередині цих областей, маючих будову, близьку до структури вихідного металу.

Виконані розрахунки показали, що ріст вмісту фосфору від 13 до 17 ат. % у сплавах заліза призводив до зменшення розмирів ОВРА від 5,6 до 2,5 нм, для нікелевих сплавів відповідно від 5,7 до 2,8 нм, що співставне з розрахованими розмірами зародків, що утворюються у момент імпульсу струму. Зазори між ОВРА при цьому збільшувались від 0,12 до 0,16 нм, куди, очевидно, і занурювались атоми фосфору.

При дослідженні нікелю і заліза у рідкому стані [165], шляхом розшифрування функцій радіального розподілення атомів, було встановлено, що середній розмір кластерів у рідкій фазі (для Ni – 2,3 нм, для Fe – 2,1 нм)

зіставний з розмірами кластерів в аморфних електролітичних сплавах. Кількість атомів в кластерах такого розміру складає від 450 до 550.

Така ж кількість атомів у кластерному зародку аморфної фази була отримана при виготовленні аморфних стрічок Fe₈₃P₁₇ [166] на швидкостях охолодження – 6·10⁶ K/c.

Сплави, на дифрактограмах від котрих було присутнє дифузне гало, у подальшому були досліджені за допомогою просвітньої електронної мікроскопії з метою уточнення їх внутрішньої будови і фазового складу [167]. На рисунках 4.7–4.10 наведені їх електронограми.

Електронограми, отримані від аморфних сплавів Fe-P та Fe-Ni-P, які містили великий вміст фосфору (17 ат. % і більш), (рис. 4.7), показали, що дані сплави можна вважати істинно аморфними, про це свідчило відсутність відбивань від кристалічних площин. На їх місці спостерігались розмиті дифузні кільця, ширина яких відповідала (ОУРА) порядку 3 нм.



Рисунок 4.7 – Електронограми сплавів Fe_{83,3}P_{16,7} (100 кВ)

У сплавів з вмістом фосфору 13–15 ат. %, маючих аморфну структуру (за результатами дифрактограм), електронограми зазнавали змін: дифузні

кільця звужувались, на них спостерігались рефлекси від кристалічних площин (рис. 4.8). Дані зміни свідчили про те, що хоча сплави і залишались аморфними, але розміри їх (ОУРА) ставали більше 7–9 нм, – для таких областей характерно більш упорядковане розташування атомів.



Рисунок 4.8 – Електронограма сплавів Fe_{46,1}Ni_{39,6}P_{14,3} (100 кВ)

Аналіз електронограм сплавів зі змішаною структурою (рис. 4.9 та 4.10) показав збільшення в них кристалічної долі. Про це свідчило збільшення кількості розривних кілець з рефлексами на них, які утворилися внаслідок відбиття від кристалічних площин з більшими індексами. Розмір областей упорядкування зростав до 16–24 нм.

Аналізуючи отримані результати, можна сказати, що на умови утворення аморфної структури у сплавах Fe-P і Fe-Ni-P чинило суттєвий вплив катодне перенапруження. За рахунок цього на імпульсних режимах з'явилась можливість формування аморфної структури у покритті при меншому вмісті фосфору (на 2-3 ат. %) у порівнянні зі сплавами такого ж складу, але отриманими на постійному струмі.

Порівнюючи розміри областей когерентного розсіяння в електролітичних аморфних сплавах зі сплавами, отриманими при

надшвидкісному охолодженні [168, 169], можна зробити висновок про те, що аморфна структура в електролітичних сплавах відповідає швидкостям охолодження – 10⁷–10⁸ К/с.



Рисунок 4.9 – Електронограма сплаву $Fe_{53,2}Ni_{34,8}P_{12,0}$ (100 кВ)



Рисунок 4.10 – Електронограма сплаву $Fe_{87,2}P_{12,8}$ (100 кВ)

4.2 Вивчення часової і температурної стабільності аморфних Fe-P та Fe-Ni-P сплавів

За результатами проведеного термічного аналізу Fe-P і Fe-Ni-P сплавів були визначені температури фазових переходів і температури ізотермічних відпалів. На підставі отриманих даних були обрані найбільш характерні криві ДТА сплавів, отриманих при різних умовах електрокристалізації (рис. 4.11 та 4.12).

Інтерес для дослідження становили сплави, які мали аморфну структуру.





1a – Fe_{85,8}P_{14,2} – імпульсний струм; 1б – Fe_{85,6}P_{14,4} – постійний струм; 2a – Fe_{82,3}P_{16,7} – імпульсний струм; 2б – Fe_{82,9}P_{17,1} – постійний струм

Аналізуючи хід кривих, можна сказати, що до температури нагрівання 300 К вони ведуть себе однаково без змін. В інтервалі температур від 300 до 540 К для залізо-фосфорних сплавів з концентрацією фосфору 14,2– 14,4 ат. % та від 300 до 600 К з концентрацією 16,8–17,1 ат. % криві монотонно спадали, це може свідчити про те, що в сплавах відбувалось поступове впорядкування аморфної структури [170], поступове зростання густини сплавів внаслідок виходу надлишкового вільного об'єму. В залізонікель-фосфорних сплавах [167] відповідно спад таких кривих продовжувався до 600 К при 14,3–14,6 ат. % фосфору, та до 650 К при 15,9–16,1 ат. % відповідно.



Рисунок 4.12 – ДТА сплавів Fe-Ni-P:

 $1a - Fe_{46,1}Ni_{39,6}P_{14,3}$ - імпульсний струм; $16 - Fe_{44,9}Ni_{40,5}P_{14,6}$ - постійний струм; $26 - Fe_{38,5}Ni_{45,6}P_{15,9}$ - імпульсний струм; $26 - Fe_{37,9}Ni_{46,0}P_{16,1}$ - постійний струм

У діапазонах 550–650 К і відповідно 600–700 К у сплавах відбувався розпад аморфної структури з утворенням кристалічних фаз металів Fe, Ni та їх фосфідів зі значним виділенням тепла, про що свідчили екзотермічні піки на графіках ДТА. Екзотермічна реакція обумовлена тим, що аморфну структуру сплавів можна порівняти зі структурою переохолодженої рідини, кристалізація якої призводить до виділення надлишкової енергії.

Величину надлишкової енергії, запасеної у сплавах, можна оцінити за наступною формулою (4.3):

$$\Delta G \approx knF\eta, \tag{4.3}$$

122

де k – активність; n – валентність; F – постійна Фарадея; η – перенапруження.

При переході сплавів з аморфного стану у кристалічний виділяється велика кількість запасеної енергії, що складає приблизно 0,2 теплоти плавлення металу [45]. Значення енергії, запасеної в аморфних сплавах, на 2-З порядки вище, ніж при електроосадженні покрить із сильними порушеннями кристалічної структури. Так, для нікелевих електролітичних покрить з густиною дислокацій $\rho=10^{10}$ см⁻² величина запасеної енергії не перевищувала 0,1 % [83].

На збільшення термічної стабільності аморфних сплавів, окрім високого вмісту фосфору, також чинять вплив і умови їх отримання. З рисунків 4.11 і 4.12 можна бачити, що у покриттів, близьких за складом, але отриманих у імпульсних режимах на противагу стаціонарним, початок розпаду метастабільного стану і утворення та росту кристалічних зародків зсувається у бік більш високих температур [167, 170, 171] на 14-20 К. Теж саме можна сказати про температуру завершення фазових перетворень у сплавах, отриманих на імпульсних та стаціонарних режимах. Пояснити дану особливість можна, з однієї сторони тим, що, як раніше згадувалось, перенапруження на катоді і швидкість його зміни можна порівняти зі швидкістю переохолодження. Зі збільшенням швидкості охолодження аморфний стан фіксується при більш високих температурах склування, тому аморфна структура відповідає більш високим температурам рідини. Внаслідок цього аморфні сплави, отримані при різних перенапруженнях катоду мають у початковому стані різні значення в'язкості, а відповідно, і різні значення коефіцієнту дифузії. Так, у роботі [172] збільшення швидкості охолодження від 10⁵ К/с до 10¹⁰ К/с підвищувало температуру склування у сплавах Fe-Ni-P в 1,3 рази, що призводило до зростання в'язкості на 7 порядків, а це, у свою чергу, сильно відбивалось на термічній стійкості аморфного стану.

Друга причина, що породжує зсув температури початку розпаду метастабільного стану, може бути пов'язана з домішковим гальмуванням між фазної межі (MM) між зародками, що утворилися у момент дії імпульсу. Тоді ці дані можна пояснити у рамках теорії домішкового гальмування (ТДГ). В основу ТДГ [173, 174] покладено експериментальний факт, що домішкові атоми (в нашому випадку фосфор) адсорбуються на неоднорідностях структури, на міжзеренних та міжфазних межах, в даному випадку на бічних гранях зародків (кластерів) металічної фази. Чим менші зародки, тим вище їх сумарна площа поверхні, що покрита домішками. У результаті нагріву відбувався ріст зародків, що призводило до збагачення ММ домішками, внаслідок зменшення сумарної площі меж і перерозподілу домішок між фазами. Межа ставала "навантажена" домішками, а її переміщення, у результаті росту нової фази, вимагало затрат енергії. Це призводило до зменшення швидкості руху меж, так як вони повинні витрачати енергію на "штовхання" перед собою домішок (скупчення фосфору), що, у свою чергу викликало зсув у часі температури початку і закінчення фазового переходу. Слід відмітити, що чим гірше розчинення домішок в об'ємі речовини, тим більше їх прагнення адсорбуватись на межі. Максимальна рівноважна розчинність фосфору у залізі і нікелі з діаграм стану становить 0,3–0,6 ат. %. З ТДГ також випливає, що значний гальмівний ефект мають ті домішкові атоми, дифузійна рухливість котрих більш низька, ніж у атомів основної речовини. Оцінюючи передекспоненційні множники коефіцієнтів дифузії фосфору у залізі — 7,1·10⁻⁷ м⁻²·c⁻¹, та взаємодифузії заліза — 2·10⁻⁴ м⁻²·c⁻¹ (енергії активації мають однаковий порядок) при 1000 °С, можна бачити, що вони відрізняються на три порядки.

Враховуючи, що фазовий перехід у сплавах з аморфного стану у кристалічний, в процесі відпалу, відбувається за дифузійним механізмом, скористувавшись формулою Френкеля [175], розрахували енергію активації (Q_a) цього переходу на один атом (4.4).

$$Q_{\rm a} = kT_{\rm \scriptscriptstyle K} \cdot \ln \frac{t}{t_0} \,, \tag{4.4}$$

де T_{κ} – температура, при якій відбувається перехід з аморфного у кристалічний стан;

t – час переходу покриття з аморфного стану у кристалічний;

 t_0 – час переходу атома із одного стану в інший, складає $10^{-12} - 10^{-13}$ с.

Ця енергія для сплавів в аморфному стані з різною концентрацією фосфору складала на один атом – 1,4–1,7 еВ (135–163 кДж/моль). Значення цієї величини у подальшому можна використовувати для визначення часових інтервалів існування аморфної структури в обраних покриттях при заданих температурах експлуатації.

Проведені дослідження морфології поверхні фосфоровмісних сплавів під електронним мікроскопом виявили її взаємозв'язок зі структурою.

Роздивляючись поверхню осадків з аморфною структурою (рис. 4.13) можна помітити, що на ній відсутні будь-які структурні елементи, тоді як поверхні сплавів, маючих кристалічну будову (рис. 4.14), характеризувались чітко виявленими межами зерен.



Рисунок 4.13 – Поверхня аморфного сплаву Fe_{38,5}Ni_{45,6}P_{15,9} (x20000)



Рисунок 4.14 – Поверхня кристалічного сплаву Fe_{58,1}Ni_{32,0}P_{9,9} (x5000)



Рисунок 4.15 – Поверхня аморфно-кристалічного сплаву Fe_{50,2}Ni_{36,9}P_{12,9} (x20000)

Інтерес викликали поверхні сплавів зі змішаною структурою (рис. 4.15), морфологія їх поверхні нагадувала будову поверхонь аморфних сплавів. Даний факт підтверджує припущення, висунуте В.В. Бондарем та іншими дослідниками [176] про те, що при визначених умовах електрокристалізації може спочатку утворюватися сплав з аморфною структурою, котра для даної температури являється нестійкою, і у подальшому відбувається її кристалізація. При цьому морфологія поверхні таких сплавів залишалась подібна поверхні сплавів з аморфною структурою.

4.3 Вплив ізотермічного відпалу на структуру і фазовий склад сплавів Fe-P та Fe-Ni-P

На підставі проведених досліджень ДТА сплавів були обрані температури відпалів сплавів. Для сплавів Fe-P ці температури були наступні: 500 K, 550 K, 630 K, 680 K,730 K, 800 K, 890 K, для Fe-Ni-P сплавів, відповідно – 520 K, 580 K, 620 K, 670 K, 700 K, 780 K, 850 K, 910 K. З аналізу дифрактограм відпалених покрить (рис. 4.16 і 4.17) визначали, які фазові перетворення відбуваються в них зі зростанням температури. Отримані результати наведені у таблицях 4.5 та 4.6.

З результатів, наведених у таблиці 4.5 для залізо-фосфорних сплавів можна бачити, що зі збільшенням вмісту фосфору початок розпаду аморфної фази зміщується у бік вищих температур. При вмісті фосфору понад 15 ат. % значна частина аморфної фази зберігалась до 670 К.

Склад сплавів	500 К	570 К	670 К	730 К	800 K	890 K
Fe _{90,1} P _{9,9}	α	α	α+δ	α+δ	α+δ	α+δ
$Fe_{87,2}P_{12,8}$	A+α	A+α	$\alpha + \delta$	$\alpha + \delta$	$\alpha + \delta$	α+δ
Fe _{85,8} P _{14,2}	А	A+α	$\alpha + \delta$	$\alpha + \delta$	α+δ	α+δ
$Fe_{84,8}P_{15,2}$	A	A	A+α	Α+α+δ	α+δ	α+δ
D			A .			
$Fe_{83,7}P_{16,7}$	A	A	A+α	Α+α+δ	α+δ	α+δ
			1			

Таблиця 4.5 – Залежність фазового складу Fe-P сплавів від температури відпалів

А – аморфна фаза, α – фаза заліза, δ – фаза фосфіду заліза Fe₃P

Розпад аморфної фази відбувався по наступному механізму (4.5).

$$A \rightarrow A + \alpha - Fe \rightarrow A + \alpha - Fe + Fe_3P \rightarrow \alpha - Fe + Fe_3P.$$
(4.5)

Спочатку з аморфної фази виділялось α-залізо, про що свідчили відбиття від площин з індексами (110) та (211) (рис. 4.16). Дифракційні лінії від цих площин були розширені, це свідчило про те, що розміри блоків мозаїки нової фази були дисперсні. У сплавах з вмістом фосфору <15 ат.%, при температурі понад 670 К аморфна фаза встигала розпастися повністю. На дифрактограмі, окрім ліній заліза, з'являлися також відображення від площин (321), (330), (411) нової фази – фосфіду заліза (Fe₃P).



Рисунок. 4.16 – Дифрактограми сплавів Fe_{83,7}P_{16,7} після відпалів при наступних температур: 1 – 570 К, 2 – 670 К, 3 – 730 К, 4 – 800 К

Можливо, фосфід заліза існував у сплавах первісно, до початку процесу відпалу, але із-за своєї дисперсності рентгенографічними методами не спостерігався.

Подальший ріст температури відпалів призводив до зменшення частки аморфної фази там, де вона ще існувала, і збільшення частки кристалічної – рефлекси, від площин якої, ставали більш чіткішими. При 730 К у всіх сплавах реєструвалась поява фази Fe₃P.

Температура відпалів понад 800 К не змінювала фазовий склад сплавів, а призводила тільки до перерозподілу часток α-Fe та Fe₃P фаз. За рахунок протікання процесів збиральної рекристалізації розширення дифракційних ліній поступово зникало, збільшувалась їх інтенсивність.

Відпал Fe-Ni-P сплавів показав, що в них, також як і в Fe-P сплавах, зі зростанням концентрації фосфору збільшується стабільність аморфної фази. Низькотемпературний відпал при 550 К не змінював фазовий склад частково і повністю кристалічних сплавів. Нагрів до 620 К призводив до того, що у сплавах з вмістом фосфору, рівним або меншим 13,3 ат. % починався розпад А-фази з первісним виділенням γ-фази на основі нікелю (табл. 4.6) та α-фази на основі заліза. У сплавах з кристалічною будовою збільшувалась інтенсивність ліній α і γ фаз твердих розчинів.

Таблиця 4.6 – Залежність фазового складу Fe-Ni-P сплавів від температури відпалів

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

А – аморфна фаза, α – фаза заліза, γ – фаза нікелю, δ – фаза фосфіду (Fe,Ni)₃P

При температурі відпалу 670 К аморфна фаза частково зберігалась, якщо вміст фосфору перевищував 13 ат. %, її частка, що розпадалася,

призводила до збільшення α і γ фаз, що підтверджувалось збільшенням інтенсивності ліній (110) і (211) для ОЦК та (111), (200) для ГЦК граток (рис. 4.17).

Реакція розпаду аморфної фази від температури відпалу в загальному вигляді наведена у послідовності (4.6).

$$A \rightarrow A + \alpha - Fe + \gamma - Ni \rightarrow A + \alpha - Fe + \gamma - Ni + (Fe, Ni)_3 P \rightarrow \alpha - Fe + \gamma - Ni + (Fe, Ni)_3 P.$$
 (4.6)



Рисунок 4.17 – Дифрактограми сплавів Fe_{38,5}Ni_{45,6}P_{15,9} після відпалів при наступних температур: 1 – 600 К, 2 – 670 К, 3 – 710 К, 4 – 780 К

У сплавах з вмістом фосфору менш 14 ат. % для даної температури відпалу окрім дифракційних ліній α та γ фаз твердих розчинів спостерігались також лінії фосфіду (Fe,Ni)₃P. Подальше підвищення температури до 700 К призводило до виникнення фаз фосфідів металів у сплавах з будь-яким вмістом фосфору. На дифрактограмах можна було спостерігати чіткі лінії (301), (321), (411), (503), (523), для фази (Fe,Ni)₃P. В покриттях з концентрацією фосфору 15,9 ат. % і вище ще спостерігалось часткове збереження аморфної структури. Відпал за температурою 780 К переводив сплави у кристалічний стан.

На рисунку 4.18 наведені розміри областей когерентного розсіяння (ОКР) аморфних сплавів від температур відпалів. Визначення ОКР проводили за допомогою формули Селякова-Шеррера (4.7) по фізичному розширенню інтерференційного максимуму (110), [104].

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cdot \cos \theta}, \qquad (4.7)$$

де D – розмір ОКР, β – ширина інтерференційного максимуму, λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання;



Рисунок 4.18 – Залежність розмірів областей когерентного розсіяння в сплавах 1 – Fe_{38,5}Ni_{45,6}P_{15,9} та 2 – Fe_{82,3}P_{16,7} від температур відпалів

У початковому стані розміри (ОКР) складали 3–3,5 нм для обох типів сплавів. Зростання температури до 550 К у Fe-P сплавах збільшував ОКР незначно: до 4,5–5 нм, що пов'язане з внутрішнім впорядкуванням і частковим зникненням вільного об'єму. Подальший ріст температури і початок процесу розпаду аморфного стану з формуванням кристалічної фази призводив до їх збільшення – 10–12 нм. При температурах понад 800 К за рахунок початку процесів збиральної кристалізації розміри областей когерентного розсіяння склали 190–210 нм.

У Fe-Ni-P сплавах ОКР практично залишалися незмінними до 570 К. 3 650 К починалось їх стрімке укрупнення, і при 780 К їх розмір склав 9–11 нм. Нагрів до 900 К та витримування на протязі 10 хвилин призвели до їх укрупнення до 180–200 нм.

Для сплавів, що мали кристалічну структуру, були розраховані параметри їх кристалічної ґратки (*a*) від температур відпалів. Параметр ґратки визначали для лінії заліза по інтерференційному максимуму (220).

Відомо, що при формуванні сплавів можуть утворюватися тверді розчини, як занурення, так і заміщення. Згідно емпіричному правилу Хегга, при утворенні твердих розчинів занурення, відношення діаметрів атомів зануреного елемента і розчинника не повинно перевищувати 0,59. У випадку сплавів металів підгрупи заліза з фосфором утворюються тверді розчини заміщення, так як розміри атому фосфору ($r_{\rm P}=0,11$ нм) сумірні з розмірами атомів заліза (*r*_{Fe}=0,127 нм) та нікелю (*r*_{Ni}=0,124 нм), при цьому розчинність фосфору як в залізі, так і в нікелі не перевищує 0,3–0,7 ат. %. З рисунку 4.19 видно, що у початковому стані параметр ґратки кристалічного сплаву Fe_{90.1}P_{9.9} дорівнює 0,2861 нм, тоді як еталонне значення періоду ґратки чистого α-Fe складає 0,2866 нм. Виходячи з того, що на дифрактограмах кристалічних сплавів у початковому стані спостерігалась тільки фаза а твердого розчину заліза, а лінії фосфідів були відсутні, можна зробити висновок, що у сплавах залізо-фосфор, отриманих на імпульсних режимах, утворюються пересичені тверді розчини заміщення. Таку велику кількість атомів фосфору, що заміщають атоми заліза у кристалічній ґратці, можна пояснити тим, що процеси кристалізації при великих перенапруженнях на катоді, як згадувалося раніше, призводять до виникнення великої кількості дефектів пакування у кристалічній будові сплавів.



Рисунок 4.19 – Залежність параметру гратки α-Fe у сплаві Fe_{90,1}P_{9,9} від температури відпалу

На місце вакансій, що утворилися, вбудовуються атоми фосфору. Подібне явище спостерігалось у роботі [177], в якій сплав Fe-P отримували за допомогою надшвидкісного охолодження з розплаву. При цьому вміст фосфору в розчинах заміщення досягав 19 ат. %.

У Fe-Ni-P сплаві з кристалічною будовою після його осадження період гратки склав 0,2863 нм (рис. 4.20), що менше, ніж у сплаві залізо-нікель, котрий мав аналогічне співвідношення атомів заліза і нікелю (*a*=0,2869 нм), тобто спостерігалось формування пересичених розчинів фосфору.

Проведення відпалів сплавів призводило до збільшення періодів кристалічних ґраток, за рахунок розпаду твердих розчинів заміщення, в наслідку дифузії атомів фосфору і утворення фосфідів.



Рисунок 4.20 – Залежність параметру гратки α-Fe у сплаві Fe_{60,8}Ni_{29,5}P_{9,7} від температури відпалу

Процес дифузії атомів фосфору в процесі відпалу сплавів може протікати як по вакансійному механізму, так і по міжвузельному. Враховуючи, що розчинення атомів фосфору в перехідних металах в результаті їх додатної іонізації, може призводити до зменшення їх розмірів [178], що дозволяє їм в процесі дифузії переміщуватись по октаедричним та тетраедричним порам. Тому зі збільшенням температури відпалів міжвузельний механізм стає домінуючим. Підтвердження цьому можна знайти, розрахувавши, параметри ґраток сплавів, після їх відпалів, проведених вище температури рекристалізації основних металів.

Із рисунків (4.19, 4.20) можна бачити, що для фази α-заліза у залізофосфорних, та в залізо-нікель-фосфорних сплавах параметри граток перевищують еталонні значення, це свідчить про те, що атоми фосфору можуть знаходитись у порах кристалічної ґратки, утворивши тим самим тверді розчини занурення.

РОЗДІЛ 5

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ Fe, Fe-Ni, Fe-P TA Fe-Ni-P СПЛАВІВ, ОТРИМАНИХ ІМПУЛЬСНИМ СТРУМОМ

5.1 Магнітні властивості Fe-P і Fe-Ni-P сплавів

При вивченні сплавів, вміщуючи фосфор, одним із методів, котрий дозволяє зробити висновок про структурну будову вивчаємої системи, являється магнітний метод дослідження. Приймаючи до уваги високу структурну чутливість магнітних властивостей (коерцитивна сила, намагніченість насичення), можна припустити наявність відмінностей магнітних характеристик у сплавів з аморфною та кристалічною структурою. Використовуючи дані, отримані за допомогою цього методу, можна вважати додатковий аргументом доказу існування аморфної структури у сплавах на основі заліза, що вміщують фосфор.

При проведенні магнітних дослідів були обрані сплави з різним вмістом фосфору і структурою. З рисунків 5.1 та 5.2 можна бачити, що при вмісті фосфору 6–8 ат. % значення коерцитивної сили (H_c) складає 3,3 кА/м у залізо-фосфорних сплавах та 8,5 кА/м в залізо-нікель-фосфорних, що пов'язано зі зменшенням розмірів зерен, а, відповідно, зі зменшенням енергії кристалографічної анізотропії. Крім цього, утворення дрібнокристалічної структури в покриттях при великих перенапруженнях на катоді, спричиняє, як це згадувалось раніше, до утворення великої кількості точкових та лінійних дефектів, на яких при перемагнічуванні відбувається гальмування зміщення доменних стінок.

Густина дислокацій в досліджуваних сплавах, отриманих за допомогою імпульсного струму, коливалась в межах $10^{10}-10^{11}$ см⁻², тоді як для сплавів того ж складу, отриманих постійним струмом, була на порядок менша. Сплави, які мали такі значення H_c , характеризують, як магнітожорсткі.



Рисунок 5.1 – Залежність коерцитивної сили *H*_c (1а,1б) та намагніченості насичення *B*_s (2а, 2б) сплавів Fe-P від концентрації фосфору: 1а, 2а – постійний струм; 1б, 2б – імпульсний струм



Рисунок 5.2 – Залежність коерцитивної сили *H*_c (1а, 1б) та намагніченості насичення *B*_s (2а, 2б) сплавів Fe-Ni-P від концентрації фосфору: 1а, 2а – постійний струм; 1б, 2б – імпульсний струм

Зі збільшенням кількості фосфору до 12 ат. %, і як наслідок початку формування аморфної структури, відбувається значне зменшення коерцитивної сили у 3-4 рази, що пов'язане із зникненням доменної структури у феромагнетиках. Внаслідок переходу сплавів в аморфний стан (фосфору більше 14 ат. %) коерцитивна сила різко зменшилась, і її значення не перевищувало 80 А/м для Fe-P та 67 А/м для Fe-Ni-P сплавів.

Низькі значення коерцитивної сили у сплавах з аморфною структурою можуть бути викликані тим, що аморфні структури ізотропні, у них відсутня кристалографічна анізотропія, а константа магнітної анізотропії близька до нуля. Сплави з аморфною структурою внаслідок малих значень коерцитивної сили можна віднести до магнітом'яких.

Дослідження намагніченості насичення свідчили, що в аморфному стані сплави зберігають свої феромагнітні властивості [179–182]. Це можна пояснити тим, що умовою феромагнетизму є обмінна взаємодія, здійснювана між найближчими сусідніми атомами, а для цього не потрібна наявність дальнього порядку у структурі сплаву.

Найбільше значення намагніченості насичення досягала при вмісті фосфору у сплавах 8-9 ат. %. Для залізо-фосфорного сплаву її значення було рівне 0,22 Тл, а при додаванні нікелю у сплави її значення збільшувалось до 0,67 Тл. При утворенні аморфної структури у покриттях намагніченість насичення незначно знижувалась у Fe-P до 0,15 Тл, у Fe-Ni-P до 0,22 Тл. Таке велике зменшення намагніченості насичення у залізо-нікель-фосфорному сплаві, певно, пов'язане з тим, що сплав нікелю з фосфором, що має аморфну будову, виявляється слабомагнітним [183] йому властиві риси парамагнітних матеріалів.

Для дослідження впливу відпалу на магнітні властивості сплавів, були обрані сплави з кристалічною (Fe_{92,1}P_{7,9} і Fe_{65,9}Ni_{33,9}P_{8,2}) та аморфною структурою (Fe_{81,7}P_{18,3} і Fe_{35,8}Ni₄₆P_{18,2}). З рис. 5.3 та 5.4 видно, що з ростом температури в кристалічних сплавах починається повільне зменшення коерцитивної сили до 2,6 кА/м та 7,1 кА/м при 400–450 К, що пов'язане з



Рисунок 5.3 – Залежність коерцитивної сили та намагніченості насичення сплавів Fe-P від температур відпалів: 1a і 2a – Fe_{92,1}P_{7,9} – (K), та 1б і 2б – Fe_{81,7}P_{18,3} – (A)



Рисунок. 5.4 – Залежність коерцитивної сили і намагніченості насичення сплавів Fe-Ni-P від температур відпалів:

1a i 2a - Fe_{65,9}Ni_{33,9}P_{8,2} - (K) ta 16 i 26 - Fe_{35,8}Ni₄₆P_{18,2} - (A)

розпадом пересичених твердих розчинів водню, що призводить до часткового зникнення спотворення кристалічної ґратки.

Більш великі значення температур відпалів викликали у сплавах процеси анігіляції лінійних дефектів, концентрація яких зменшувалась до 10^{10} см⁻² в наслідку рекристалізації та зростання розмірів зерен. Це призводило до зменшення значень H_c до 1,5 кА/м та 3,8 кА/м.

У сплавах, що мають аморфну структуру, ріст температури відпалів призводив до зростання коерцитивної сили, що було пов'язане з виділенням із аморфної матриці і збільшенням частки α твердих розчинів на основі заліза та γ твердих розчинів на основі нікелю, а також утворенням фосфідів Fe₃P і (Fe,Ni)₃P. За температури 700–750 К значення H_c досягли максимальної величини 2,8 кА/м і 9,8 кА/м відповідно. Подальший відпал при 900 К понизив значення коерцитивної сили, що було обумовлено зростанням зерен окремих фаз, а також зняттям внутрішніх напруг, які виникли з початку кристалізації сплавів.

5.2 Механічні властивості Fe, Fe-Ni, Fe-P та Fe-Ni-P сплавів

Зміна структури сплавів від умов їх кристалізації позначилась на їх механічних властивостях [118]. Збільшення ступеню пересичення на катоді в імпульсних режимах осадження, і як наслідок, збільшення нерівноважності процесу утворення кристалічних зародків призвело до формування дрібнокристалічної структури в електролітичних покриттях [184]. Це також позначилось на збільшенні густини дислокацій від 10^9 см^{-2} до 10^{11} см^{-2} і збільшенні кута разорієнтування сусідніх субзерен. Відомо, що збільшення кута разорієнтування між фрагментами супроводжується перебудовою субзеренних меж, вони із полігональних перетворюються у межі з неправильними дислокаційними сітками. Такі межі, на відмінність від полігональних, характеризуються полями далекосяжних напружень, які є ефективними перешкодами для проходження пластичного зрушення [128], про що свідчить (рис. 5.5, 5.6) зростання мікротвердості покрить.



Рисунок 5.5 – Залежність мікротвердості електролітичного Fe від частоти імпульсного струму: 1 – Q=4; 2 – Q=8; 3 – Q=32



Рисунок 5.6 – Залежність мікротвердості Fe-Ni сплавів від частоти імпульсного струму: 1 – Q=4; 2 – Q=8; 3 – Q=32

Максимальне значення мікротвердості для залізних покрить склало 7000–7200 МПа (100 Гц та Q=32), у той час як для залізо-нікелевих 7600–7700 МПа (30 Гц та Q=32).

Вимірювання мікротвердості фосфоровміських сплавів у первинному стані показали (рис. 5.7), що її максимальне значення не перевищувало 4900– 5100 МПа за концентрації фосфору 8-10 ат. %, отриманих на частоті 30 Гц. Ці значення менші у порівнянні з покриттями, отриманими за тих же параметрів імпульсного струму, але без фосфору. Це, вочевидь, пов'язане з тим, що фосфор, виділяючись на катоді, призводить до зменшення сумарної енергії зв'язку поміж атомами.

Подальше збільшення вмісту металоїду (14–20 ат. %) збільшує частку вільного об'єму в покриттях, що ще більш зменшує мікротвердість – до 3000–3300 МПа.



Рисунок 5.7 – Залежність мікротвердості сплавів з фосфором від температур відпалів : 1 – 300 К, 2 – 500 К, 3 – 600 К, 4 – 750 К

Низькотемпературний відпал сплавів при 500 К протягом 20 хвилин призводив до збільшення їх мікротвердості. Переважно зріст спостерігався у сплавах з кристалічною та змішаною структурами (5800–6100 МПа), та був пов'язаний з початком процесу формування фосфідів.

У сплавах, що мали аморфну фазу, внаслідок її стабільності для даної температури і повільних процесів дифузії, утворення фаз фосфідів було обтяжливе. Мікротвердість збільшувалась незначно – до 3500–3700 МПа. Подальше зростання температури до 600 К призводило до зменшення частки вільного об'єму аморфних сплавів, збільшенню швидкості дифузії фосфору та упорядкуванню внутрішньої структури.

Підвищення температури відпалу до 750 К призводило до розпаду аморфного стану та інтенсивного утворення фосфідів [161, 167, 180]. Оскільки мікротвердість фосфідів достатньо велика [178], а збільшення частки металевих фаз викликало спотворення їх кристалічних ґраток, як наслідок загальна мікротвердість різко зростала. При змісту фосфору понад 17-18 ат. % вона досягала 9400–9700 МПа.

Збільшення часу відпалу при 900 К до 20 хвилин призводило до зняття внутрішніх напруг, коагуляції часток Fe₃P і (Fe,Ni)₃P, та збільшенню зерна металевої фази, в наслідку протікання процесів збиральної рекристалізації, що спричиняло падіння мікротвердості до 7900–8100 МПа.

Дослідження зносостійкості електролітичних сплавів показали, що зміна структури покрить відбувається аналогічно зміні мікротвердості. Для сплавів заліза спостерігалось порушення цієї залежності. При розмірі ОКР – 50–160 нм у покриттях, отриманих на частоті 30 Гц, спостерігалось падіння зносостійкості (рис. 5.8).

Пояснити це можна більшою кількістю водню, що проникає у покриття, деформація котрого призводить до виникнення сітки мікротріщин і його крихкості при терті по поверхні.



Рисунок 5.8 – Залежність масового зносу електролітичного Fe від частоти імпульсного струму: 1 – Q=4; 2 – Q=8; 3 – Q=32



Рисунок 5.9 – Залежність масового зносу Fe-Ni сплавів від частоти імпульсного струму: 1 – Q=4; 2 – Q=8; 3 – Q=32

Дослідження сплавів, вміщуючи фосфор виявило, що покриття які не пройшли термообробку, не можуть бути зносостійким матеріалом, вони вже при навантаженні 1 МПа руйнуються і відшаровуються від основи. Термообробка протягом 20 хвилин дозволяє нівелювати цей недолік. На рисунку 5.10 наведені залежності зносостійкості сплавів з кристалічною (≈9 ат. %) та аморфною (≈17 ат. %) структурами від температури відпалів на протязі 20 хвилин під навантаженням 3 МПа. З графіків видно, що зі зростанням температури зносостійкість сплавів збільшувалась. Максимальне її значення приходиться на інтервал 650–780 К (2,5–3,5 г), що відповідає масовому виникненню фосфідів у структурі покриття. Подальше збільшення температури відпалів призводить до укрупнення структури у сплавах, і, як наслідок, падінню зносостійкості.



Рисунок 5.10 – Залежність масового зносу (на 500 м шляху) сплавів, з фосфором, від температур відпалів: 1 – Р≈9 ат.% і 2 – Р≈17 ат.%.

5.3 Оптичні та корозійні властивості електролітичних сплавів Fe, Fe-Ni, Fe-P та Fe-Ni-P

Зовнішній вигляд покрить, які утворилися на поверхні катоду, показав, що в залежності від умов осадження (параметрів імпульсного струму) їх поверхня змінювалась від матової до дзеркальної. Величиною, яка визначає відбивну здатність покрить, виступає коефіцієнт дзеркального відбиття – k %.

Існує декілька факторів, які визначають дзеркальний блиск покрить: дрібнокристалічна структура, наявність аксіальної структури і ступінь її досконалості, згладжений рельєф у поверхні. Певно, тільки у сукупності всі перелічені чинники повною мірою будуть задовольняти умовам формування на катоді покрить з високим коефіцієнтом відбиття.

Коефіцієнт дзеркального відбиття для залізних та залізо-нікелевих сплавів (рис. 5.11) лінійно зростав до 71–85 % зі зменшенням ОКР до 47–62 нм.



Рисунок 5.11 – Залежність коефіцієнта дзеркального відбиття для сплавів 1 - Fe-Ni та 2 - Fe від розміру ОКР
Для Fe-Ni сплавів в інтервалі ОКР, рівних 157–225 нм, спостерігалось падіння, що, скоріш за все, пов'язане з відсутністю формування аксіальних текстур в відповідних режимах осадження.

На рисунку 5.12 наведені залежності дзеркального відбиття для сплавів Fe-P та Fe-Ni-P від концентрації фосфору у них. З рисунків видно, що з ростом вмісту фосфору в сплавах коефіцієнт відбиття зростає, при цьому різкий ріст спостерігається в інтервалі концентрації фосфору 13–16,5 ат. %. Це пов'язане з тим, що структура плавів при даному вмісті металоїду змінюється від кристалічної до повністю аморфної. Збільшення коефіцієнта дзеркального відбиття до 100 % можна пояснити тим, що розміри областей відбиття стають сумірними з областями розсіяння в алюмінієвому дзеркалі, використаному в якості еталона.



Рисунок 5.12 – Залежність коефіцієнта дзеркального відбиття для сплавів 1 – Fe-P і 2 – Fe-Ni-P сплавів від концентрації фосфору

Хімічний складі структура сплавів справляли вплив на їх корозійні властивості. Проведені дослідження показали, що у покриттях, отриманих на

імпульсному струмі, пористість значно менша, у порівнянні з покриттями, отриманими на постійному струмі. До початку проведення випробувань у кліматичній камері в покриттях заліза та залізо-нікелю, отриманих на постійному струмі фіксувалось 1,1–1,3 пор/см² при товщині 19–21 мкм та 13–15 мкм відповідно. У покриттях, отриманих на імпульсних режимах осадження, пори не спостерігались вже при товщині понад 2-3 мкм. Проведені випробування у кліматичній камері показали, що у покриттях, отриманих на постійному струмі виявлено велику кількість корозійних ушкоджень, кількість пор збільшилась до 6,7–8,4 пор/см². Для покрить, отриманих імпульсним струмом, осередки пошкоджень практично не реєструвались, пористість складала не більш 0,1–0,3 пор/см².

Такі зміни кількості пор у покриттях пояснюються тим, що для імпульсних режимів осадження зі збільшенням перенапруження на катоді характерний шаровий ріст кристалів. Якщо в процесі росту шару в ньому виникала пора, то формівний послідуючий шар її перекривав.

У сплавах, вміщуючи фосфор, за рахунок подрібнення структури і зникнення анізотропії швидкість росту граней, відсутність пор спостерігалась при товщині понад 2 мкм.

Відомо, що на ступінь корозійної стійкості матеріалів в агресивних середовищах чинить вплив концентрація неметалевих елементів, використаних в якості аморфізаторів [44, 45], які за ступенем впливу можна розташувати у наступній послідовності: P>Si>C>B.

Випробування в корозійних середовищах показали (табл. 5.1), що швидкість корозії сплавів з фосфором, що мають кристалічну структуру, мало чим відрізняється від швидкості у сплавах, в котрих фосфор був відсутній, а інколи і перевищувала. У сплавах з аморфною структурою, стійкість в агресивних середовищах зростала [185]. Порівняння Fe_{40,8}Ni_{42,2}P₁₇ в аморфному стані с аморфним сплавом Ni₈₃P₁₇, показало, що часткова заміна атомів нікелю на атоми заліза не призводить до значного погіршення стійкості сплаву.

No	Склад сплавів	Структура	Швидкість корозії мм/рік			Рівноваж.
			NaOH	NaCl	NH ₄ Cl	потенціал, В
1	Fe	К	0,05	0,21	0,62	-0,44
2	Fe _{90,1} P _{9,9}	К	сильн.	сильн.	сильн.	-0,49
3	Fe _{87,3} P _{12,7}	А+К	сильн.	сильн.	сильн.	-0,43
4	Fe _{83,2} P _{16,8}	А	0,41	0,24	сильн.	-0,30
5	Fe ₈₁ P ₁₉	А	0,01	0,09	0,38	-0,23
6	Fe ₆₇ Ni ₃₃	К	0,01	0,05	0,03	-0,38
7	Fe _{60,8} Ni _{29,5} P _{9,7}	К	0,01	0,07	0,06	-0,42
8	Fe ₄₂ Ni _{43,8} P _{14,2}	А+К	0	0,04	0,02	-0,35
9	Fe _{40,8} Ni _{42,2} P ₁₇	А	0	0	0	-0,21
10	Fe _{34,6} Ni _{46,3} P _{19,1}	А	0	0	0	-0,15
11	Ni ₈₃ P ₁₇	А	0	0	0	-0,11

Таблиця 5.1 – Швидкість корозії Fe-P і Fe-Ni-P сплавів

Таку поведінку сплавів, вміщуючи фосфор, можна пояснити наступними двома факторами. З однієї сторони, при розчиненні сплавів з фосфором утворюється газ фосфін (PH₃), котрий, розпушуючи оксиди, які утворюються, може їх відновлювати, що призводить до розчинення поверхні. З іншої сторони, в аморфних сплавах відбувається пасивація поверхні з утворенням оксидної плівки.

Так як в аморфних сплавах відсутні межі зерен, лінійні дефекти та кристалічна анізотропія, то виникаюча оксидна плівка виявляється бездефектною. Згідно працям [186, 187], в аморфних сплавах з фосфором енергія його зв'язку зменшується на 3 еВ, що можна трактувати як перенос заряду від атому металу до атому фосфору. Згідно теорії електронних конфігурацій, однією із гіпотез пасивності металів подібне перенесення заряду від атомів заліза до атомів фосфору можна вважати, як додатковий пасивуючий вплив фосфору, подібний до впливу атомів хрому.

Таким чином, пасивація аморфних сплавів, що містять фосфор, відбувається внаслідок конкуренції двох реакцій: реакції утворення фосфіну, руйнуючого метал, та реакції утворення оксиду. Заміна частини атомів заліза атомами нікелю внаслідок розчинення покриття і збагачення поверхні хімічно стійким елементом призводить до збільшення корозійної стійкості сплавів. Оксидні і фосфідні плівки, які утворюються на його основі, мають більш високі корозійні властивості.

Треба звернути увагу на те, що зміна структури сплавів з кристалічної на аморфну, призводила до зсуву їх рівноважних потенціалів в електропозитивну область. Сплави в ряді електрохімічної активності металів зміщувались вбік благородних металів, які відзначаються хімічною інертністю (Pt²⁺=+1,28 B, Au²⁺=+1,5 B), тож їх реакційні (відновлювальні) властивості зменшилися, що призводило до погіршення розчинності.

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 науковий базис 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 η =190–250 мВ) до дрібнокристалічної з великою кількістю дефектів упаковки типу віднімання і двійників (при η =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 eB) 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 залізонікель 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 (*η*>0,35 B).

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 складає ≈1 ат. % фосфору.

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

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

 Stager H. Zur Kenntnis der Elektroden Vorgange. Kontraktometrische Beobachtungen an Anoden / H. Stager // Helv. Chim. Acta. – 1921. – No. 4. – P. 821–837.

2. Kohlschutter V. Über den Einfluss von Wechselstrom Überlagerung auf das Abscheidung und Auflosungspotential des Nickels / V. Kohlschutter, H. Schodl // Helv. Chim. Acta. – 1922, – No. 5. – P. 593–609.

3. Ysgaryschew N. Der Einfluss des Wechselstromes auf die Stromausbeute bei der elektrolytischen Abscheidung von Metallen /N. Ysgaryschew, N. Kudrjawzew // Elektrochem. – 1931, – No.38. – P. 131–135.

4. Steiner I. Messung der kathodischen Stromverteilung in galvanischen
Elektrolyten / I. Steiner // Elektrochem und Phys. Chem. – 1950. – No. 196. –
P. 235–257.

5. Ваграмян А. Т. Влияние переменного тока на процесс электроосаждения никеля / А. Т. Ваграмян, А. А. Сутягина // Изв. АН СССР ОХН. – 1952. – № 3. – С. 409–414.

6. Горбунова К. М. О механизме влияния переменного тока на строение осадков меди / К. М. Горбунова, А. А. Сутягина // Журнал физ. химии. – 1955. – Т. 29, № 3. – С. 542–547.

 Сутягина А. А. Электрокристаллизация никеля при наложении переменного тока / А. А. Сутягина, К. М. Горбунова // Журнал физ. химии. -1959. – Т. 33, № 9. – С. 1982–1988.

 Сутягина А. А. Электрокристаллизация никеля в условиях переменного тока / А. А. Сутягина, К. М. Горбунова // Журнал физ. химии. -1959. – Т. 33, № 10. – С. 2128–2136.

9. Поперека М. Я. Теория и практика электроосаждения металлических покрытий / М. Я. Поперека, О. И. Авраменко. – Рига, 1965. – 182 с.

10. Поперека М. Я. Внутренние напряжения электроосажденных металлов / М. Я. Поперека. – Новосибирск: Зап. Сиб. Изд-во, 1966. – 173 с.

11. Кривцов А. К. Осаждение металлов при импульсном токе: автореф. дис. на соискание уч. степ. канд. тех. наук: спец. 05.17.03 «Технология электрохимических процессов» / А. К. Кривцов. – М., 1962. – 22 с.

12. Creusat. F. Deports de nickel obtenus par elektrolysa en courant pulse
/ F. Creusat., J. Pegetti. // Etalvano-Organo-Trait Surfase. – 1988. – No. 5. –
P. 875–878.

13. Мунтян В. Е. Влияние параметров асимметричного тока на свойства электролитических железных покрытий / Мунтян В. Е // Твердость, износостойкость гальванических и химических покрытий. Материалы семинара. – 1984. – С. 96–100.

14. Озеров А. Н. Нестационарный электролиз / А. Н. Озеров,
А. К. Кривцов, В. А. Хамаев. – Волгоград: Нижне-Волжское кн. изд-во, 1972.
– 160 с.

15. Пиявский А. И. Осаждение железных покрытий легированных никелем, в холодном хлористом электролите / А. И. Пиявский // Защита металлов. – 1982. – Т. 18, № 5. – С. 779–782.

16. Srimathi S. N. Electrodeposition of iron-nickel alloy, influence of alternating current / S. N. Srimathi, S. M. Hayanna // J. Electrochem. Soc. India. – 1982. – No. 3. – P. 59–62.

17. Srimathi S. N Electroplating of thin films of Ni-Fe alloys / S N. Srimathi, B. S. Sheshadri // Surface Technol. – 1982. – No. 3. – P. 217–227.

 Терентьева В. В. Исследование структуры электролитического Fe-Ni-Co сплава / В. В. Терентьева, В. Л. Кукоз, Н. В. Бондаренко // Тр. Новочеркасского политехнического института. – 1973. – Вып. 2. – С. 38–41.

19. Marikar Y. M. Electrodeposition of the ternary, iron-nickel-cobalt alloy from the floubarate bath / Y. M. Marikar, K. I. Faruq // Electrodeposed and Surface Treatment. – 1974. – No. 4. – P. 295–302.

20. Srimathi S. N. Nickel-iron alloy deposition / S. N. Srimathi,
S. M. Mayarna // Metal Finishing. – 1985. – No. 3. – P. 45–48.

21. Полукаров Ю. М. Возникновение двойников роста при (111)электрокристаллизации меди на грани монокристалла меди /Ю.М. Полукаров, З. В. Семенова // Электрохимия. – 1966. – № 2. – С. 184– 188.

22. Stobe J. J. Transmission electromicroscope observations of the structure of electrolytically deposited copper its annealing behavior / J. J. Stobe,
P. H. Hammad, M. L. Fudee // Electrochem. Acta. – 1964. – No. 9. – P. 925–928.

23. Мамонтов Е. А. О механизме образования дефектов структуры электролитической меди, полученной при нестационарных условиях электролиза / Е. А. Мамонтов, В. М. Козлов, Л. А. Курбатова // Электрохимия. – 1976. – № 4. – С. 508–512.

24. Полукаров Ю. М. Структура электроосажденных сплавов металлов подгруппы железа / Ю. М. Полукаров // Изв. АН СССР, Металлы. – 1983. – № 2. – С. 108–111.

25. Астафьев В. Н. Структура и фазовый состав Fe-Co покрытий /
В. Н. Астафьев, О. П. Храмов // Электрохимия. – 1966. – № 1. – С. 67–75.

26. Nakahara S. Defect-structure in nickel electrodeposited / S. Nakahara,
E. Felder // J. Electrochem. Soc. – 1982. – No. 1. – P. 45–49.

27. Томов И. Ф. Определение размеров ОКР в матричных и двойниковых кристаллах текстурированного гальванического никелевого покрытия / И. Ф. Томов, Д. С. Стойчев // Изв. Физики АН Болг. – 1976. – № 2. – С. 254–264.

28. Федоров И.С. Структура гальванических покрытий железа / И.С. Федоров, А. Ю. Митрофанов // Физика металлов и металловедение. – 1969. – Т. 27, № 1. – С. 23–28.

29. Бек Р. Ю. Изучение процесса электроосаждения меди из пирофосфатных электролитов / Р. Ю. Бек, Г. Н. Сорокин // Изв. Сибирского отделения АН СССР сер. хим. науки. – 1970. – № 5. – С. 142–147.

30. Полукаров Ю. М. Структура и механические свойства осадков никеля, полученных в присутствии поверхностно-активных веществ

/Ю.М.Полукаров, З.В. Семенова // Электрохимия. – 1976. – № 12. – С. 1153–1157.

31. Kocher R. Über die Faserstruktur elektrolytischer Mettallniederschlage /
R. Kocher, E. Kaypp // Physik. – 1938. – № 48. – P. 121–139.

32. Усиков Л. И. Рентгенографическое исследование электролитических цинковых покрытий / Л. И. Усиков // Журнал прикладной химии. – 1939. – № 12. – С. 479–451.

33. Кочергин С. М. Текстура электроосажденных металлов
 / С. М. Кочергин. – М.: Металлургия, 1970. – 627 с.

34. Шевелёва А. К. О влиянии условий электрокристаллизации на структуру осадков цинка / А. К. Шевелёва // ЖТФ. – 1966. – Т. 16, № 11. – С. 1299–1302.

35. Горбунова К. М. Закономерности образования и роста кристаллов при электролизе / К. М. Горбунова // В кн.: Труды II конференции по коррозии металлов. – М.: АН СССР. – 1953. – Т. 11. – С. 143–152.

36. Воеводина С. Д. О влиянии режима электролиза на структуру хрома / С. Д. Воеводина // Электрохимия. – 1975. – Т. 11, № 5. – С. 777-778.

37. Кочергин С. М. Образование текстур при электрокристаллизации металлов / С. М. Кочергин, А. В. Леонтьев. - М.: Металлургия, 1984. – 184 с.

38. Николова М. Изследование структурата на златни покрити и процесите на електролитих отлачане на злато от неацианови електролити / М. Николова // Известия по химия Българска АН. – 1977. – Т. 10, № 3. – С. 345–360.

39. Крстев И. Влияние на условията на електролиза върху структурата на сребърни галъванични покрития, отложъени из цианови електролити / И. Крстев, В. Беликов // Известия по химия Българска АН. – 1977. – Т. 10, № 1. – С. 48–57.

40. Сяурукайте Л. М. О структуре осажденных палладиевых покрытиях / Л. М. Сяурукайте, В. В. Гирдаускас // Исследование в области электроосаждений металлов. – Вильнюс, 1977. – Т. 1. – С. 237–241.

41. Логинова А. И. О структуре электроосажденного сплава Fe-Ni / А. И. Логинова, В. А. Зайцев // Электрохимия. – 1974. – № 12. – С. 61–71.

42. Аптекарь Л. И. Ближний порядок и термодинамические свойства аморфных и жидких металлов и сплавов / Л. И. Аптекарь // Труды Всесоюзной научной конференции «Исследование структуры аморфных металлических сплавов». – 1985. – С. 198–201.

43. Wagner C. N. Structure of Amorphous Thin Films / C. N. Wagner // J. Vacuum and Technology. – 1969. – Vol. 6. – P. 650–655.

44. Золотухин И. В. Физические свойства аморфных металлических материалов / И. В. Золотухин. - М.: Металлургия, 1986. – 176 с.

45. Судзуки К. Аморфные металлы / К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото. – М.: Металлургия, 1987. – 328 с.

46. Салли И. В. Кристаллизация при сверхбольших скоростях охлаждения / И. В. Салли. – Киев: Наукова думка, 1970. – 135 с.

47. Мирошниченко И.С. Закалка из жидкого состояния / И.С. Мирошниченко – М.: Металлургия, 1982. – 167 с.

48. Duwez P. Metastable Phases Obtained by Rapid cooled from the liquid State / P. Duwez // Prog. Solid State Chem. – 1966. – Vol. 3. – P. 377–406.

49. Klement W. Phase relations and structures of solids at high pressure / W. Klement // Prog. Solid State Chem. – 1967. – Vol. 3. – P. 289–376.

50. Лысенко А. Б. Кинетический критерий склонности металлических расплавов к аморфизации / А. Б. Лысенко, О. Л. Кравец, А. А. Лысенко // Металлофизика и новейшие технологии. – 2009. – Т. 31, № 10. – С. 1311–1320.

51. Turnbull D. Chen R. E. Microscopic observation of the solidification of small metal droplets / D. Turnbull, R. E. Chen // J. Appl. Phys. – 1950. – Vol. 21, № 8. – P. 804–810.

52. Кёстер У. Кристаллизация металлических стекол / У. Кёстер, У Герольд // Металлические стекла. Ионная структура, электронный перенос и кристаллизация; под ред. Р. Гюнтеродта и Г. Бека. – М.: Мир, 1983. – Вып. 1. – 371 с.

53. Ковнеристый Ю.К. Физико-химические основы создания аморфных металлических сплавов / Ю.К. Ковнеристый, Э.К. Осипов, Е.А. Трофимова. – М.: Наука, 1983. – 145 с.

54. Куницкий Ю. А. Некристаллические металлические материалы и покрытия в технике / Ю. А. Куницкий, В. Н. Коржик, Ю. С. Борисов. – Киев: Техника, 1988. – 197 с.

55. Григорянц А. Г. Методы поверхностной лазерной обработки / А. Г. Григорянц, А. Н. Сафонов. – М.: Высшая школа, 1987. – 191 с.

56. Лысенко А.Б. Структура и свойства стеклующихся сплавов, подвергнутых лазерному оплавлению поверхности / А.Б. Лысенко, А.А.Лысенко, Н.А. Коровина, О.Л. Кравец, С.В. Губарев // Физика и химия обработки материалов. – 2008. – № 3. – С. 81–88.

57. Бондарь В. В. Электроосаждение сплавов аморфного строения / В. В. Бондарь, Ю. М. Полукаров // Труды 1 Украинской Республиканской конференции по электрохимии. – Киев: Наукова думка, 1973. – Ч. 1. – С. 204–214.

58. Гамали Н. В. Электрокристаллизация марганца, структура его осадков и окклюзия ими водорода / Н. В. Гамали, А. В. Ворошко // Материалы 8-ой Всесоюзной научно-технической конференции по электрохимии, 26–30 сентября 1977 г. – Казань. – С. 26.

59. Агладзе Г. Н. Влияние водорода на модификацию электролитического марганца / Г. Н. Агладзе, Н. Т. Гофман // Изв. АН ГССР, Сер. хим. – 1986. – Т. 12, № 2. – С. 126–132.

60. Бондар В. В. Электроосаждение аморфных сплавов Fe-Re / В. В. Бондар, И. И. Брик, Г. С. Коняшина // УХЖ. – 1984. – Т. 50, № 4. – С. 413–415.

61. Суров Ю. И. Исследование метастабильной структуры
электролитического Re / Ю. И. Суров, Г. А. Вартанова // Электрохимия. –
1976. – Т. 12, № 9. – С. 1378–1382.

62. Ваграмян А. Т. Физико-механические свойства электролитических осадков / А. Т. Ваграмян, Ю. С. Петрова – М.: Изд. АН СССР, 1960. – 206 с.

63. Данилов Ф. И. Коррозионные свойства и структура электролитических покрытий хрома и сплавов железо-хром / Ф. И. Данилов, О. Б. Гирин, М. Н. Демина // Защита металлов. – 1993. – Т. 23, № 6. – С. 942–944.

64. Бигелис В. М. Структура теллуровых покрытий, полученных из солянокислого электролита / В. М. Бигелис, Г. Н. Ким, Л. В. Навалихин // Электрохимия. – 1982. – Т. 18, № 11. – С. 1791–1793.

65. Варич Н. И. Особенности электрокристаллизации, структура и физические свойства электролитических сплавов Мо и W с металлами группы Fe / H. И. Варич, Л. М. Буров, Т. Е. Петрунина // Материалы Всесоюзной конференции по электрохимии, 15–18 октября 1982 г. – Тольятти. – С. 187–190.

66. Грязнова Г. И. Физико-механические и электрофизические свойства гальванических сплавов вольфрама с железом и кобальтом / Г. И. Грязнова, В. Л. Котов, А. К. Кривцов // Твердые износостойкие гальванические покрытия. – М.: Наука, 1980. – С.46–50.

67. Бубялис Ю. С. Об использовании импульсного тока для получения Со-W гальванических покрытий / Ю. С. Бубялис, А. К. Бярнатас. – Вильнюс, 1982. – 11 с. – Деп. в ЛитНИИНТИ 12.10.82, №164380.

68. Котов В. П. Осаждение сплавов Fe-W переменным током / В. П. Котов, А. К. Кривцов, С. И. Павельева // Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 1977. – Т. 20, № 6. – С. 874–877.

69. Грязнова Г. И. Нестационарные электрохимические процессы/ Г. И. Грязнова, В. П. Котов, А. К. Кривцов. – Барнаул, 1989. – 98 с.

70. Костин Н. А. Импульсный электролиз сплавов / Н. А. Костин, В. С. Кублановский. – Киев: Наукова думка, 1989. – 206 с.

71. Zecevic S. K. Electrochemically deposited thin films of amorphous Fe-P alloy. Part 1. Chemical composition and phase structure characterization / S. K. Zecevic, J. B. Zotovic, S. Lj. Gojkovic, V. B. Radmilovic // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 1988. – No. 418. – P. 245–252.

72. Henry J. Electrolysis plating. Part 2. Nickel / J. Henry // Metal Finish. – 1984. – Vol. 82, No. 10. – P. 45–47.

73. Lewis D. B. Investigation into the structure of electrodeposited nickelphosphorous alloy deposits / D. B. Lewis, G. W. Marshall // Surfase and Coatings Technology. – 1996. – No. 78. – P. 150–156.

74. Microstructure evolution of electrolysis Ni-P and Ni-Cu-P deposits on Cu in the presence of additives / Lin Kwang-Lung, Chang Yu-Lan, Huang Chiao-Chan, Li Fang, Hsu Jen-Che // Applied Surface Science. – 2001. – No. 181. – P. 166–172.

75. Chun-Jen Chen. Internal stress and adhesion of amorphous Ni-Cu-P alloy on aluminum / Chen Chun-Jen, Lin Kwang-Lung // Thin Solid Films. – 2000.
– No. 370. – P. 106–113.

76. Fujita N. Fabrication of amorphous iron-boron films by electrolysis plating / N. Fujita, A. Tanaka, E. Makino, P. T. Squire, P. B. Lim // Applied Surface Science. – 1997. – No. 133. – P. 61–65.

77. Житкявичюте И.И. Структура Ni-P и Ni-Cu-P покрытий, осажденных с помощью гипофосфита / И.И. Житкявичюте, Р.К. Тарозайте // Труды. АН ЛитССР. – 1989. – Б, № 2. – С. 14–21.

78. Vitkova S. Electrodeposition of amorphousiron nickel-phosphorus alloys
/ S. Vitkova, Y. Ganchev, G. Raichevsky // 7 galvanotechn. symp. 10–19 Apr.,
1985 y. – Budapest. – P. 381–386

79. Поветкин В. В. Электронно-микроскопическое исследование текстуры электролитических Ni-P покрытий / В. В. Поветкин,
Ю. Н. Установщик // Металлы. – 1989. – № 3. – С. 10–15.

80. Mencer D. Electrolysis deposition of amorphous Ni-Fe-P alloy from acidic hypophosphite solutions / D. Mencer // Journal of Alloys and Compounds. – 1994. – № 300. – P. 144–148.

81. Kreye H. Aufband und thermische Stabilität von chemisch ab geschiedenen Nickel-Phosphor-Schichten / H. Kreye, H. Muller // Galvanotechnik.
– 1989. – No. 3. – P. 561–567.

82. Wilson R. Tool company switches to nickel-phosphor / R. Wilson // Plat and Surface Finish. – 1988. – Vol. 75, No. 1. – P. 24–25.

83. Заблудовский В. А. Исследование структуры и свойств никелевых покрытий, полученных при импульсном электролизе: автореф. дис. на соискание уч. степ. канд. тех. наук: спец. 01.04.07 «Физика твёрдого тела» / В. А. Заблудовский. – К., 1981. – 22с.

84. Smith G. Electrolytic preparation of Fe-Ni-Cr allow using a practicalocclusion and heat-treatment method / G. Smith, J. Allison // Journal Metals. – 1990. – Vol. 12, No. 12. – P. 55–57.

85. Ishihama A. T. Electrodeposition of a chromium-nickel alloy from a trivalent chromium electrolyte / A. Ishihama, T. Tayashi // Surface and Coatings Technology. – 1992, – No. 100. – P. 57–62.

86. Кузнецов Е. Г. Коррозионно-электрохимические поведения кристаллических и аморфных титано-кобальтовых сплавов с добавками бора, кремния, фосфора / Е. Г. Кузнецов, И. Г. Борисенко // Защита металлов. – 1985. – Т. 21, № 3. – С. 372–377.

87. Васильев В. Ю. О пассивируемости аморфных сплавов с различным содержанием фосфора / В. Ю. Васильев, М. В. Зудин // Защита металлов. – 1983. – Т. 19, № 3. – С. 401–404.

88. Княжева В. М. Коррозионная стойкость и электрохимические свойства аморфных сплавов / В. М. Княжева, Е. А. Ульянина // Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии – М.: ВИНИТИ – 1989. – Т. 23. – С. 225–251. 89. Коррозионные свойства аморфных сплавов на основе железа
/ В. Ю. Васильев, Н. И. Исаев, В. Н. Шумилов, А. В. Ревякина, Н. Н. Родин
// Металлы. – 1983, – № 2. – С. 180–184.

90. Naka M. Corrosion Resistant Amorphous Fe-C Alloys Containing Chromium or Molybdenum. / M. Naka, K. Hashimoto, T. Masumoto // J. Non-Crystalline Solids. – 1979. – Vol. 31. – P. 347–351.

91. Влияние структурных особенностей быстрозакалённых лент сплава Fe_{76,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{13,8}B_{6,1} на их электрохимическое поведение / Л. И. Жданов, В. И. Ладьянов, В. А. Волков, Е. Х. Шарипова, В. С. Цепелев // Защита металлов. – 2000. – Т. 36, № 4. – С. 366–370.

92. Электрохимические особенности коррозионной стойкости аморфных сплавов / Н. И. Исаев, В. Ю. Васильев, Л. В. Серебряков, В. Н. Шумилов, С. П. Панкратов // Защита металлов. – 1980. – Т. 26, № 1. – С. 9–13.

93. Wolf I. W. The magnetic properties of the electrolytic Fe-Ni films / W. I. Wolf, V.P. McConnell // Techn. Proc. Am. Electroplaters Soc. – 1956. – Vol. 43. – P. 215–217.

94. Котов Е. П. Носители магнитной записи / Е. П. Котов,
М. И. Руденко. – М.: Радио и связь, 1990. – 384 с.

95. Федосюк В. М. Сверхтонкие электролитические осаждённые многослойные Со/Си и Со-Ni/Си плёнки на арсениде галлия / В. М. Федосюк,
В. Шварцатер, О. И. Касютич // Металлофизика и новейшие технологии. – 2000. – Т. 22, № 4. – С. 42–47.

96. Парфенов В. А. Влияние термообработки на магнитные свойства и структуру электролитических покрытий из некоторых сплавов Со / В. А. Парфенов, В.Э. Карлушене // Труды АН ЛитССР. – 1990. – В, № 5. – С. 35–48.

97. Walker K. Electrodeposition of the Ni-Fe-P alloys with ultrasound / K. Walker, S.A. Halagan // Plat. and Surface Finish. – 1985. – Vol. 72, No. 4. – P. 68–73.

98. Бондарь В. В. Магнитные свойства аморфных слоев из сплавов на основе железа и кобальта, полученных электроосаждением / В. В. Бондарь, К. М. Горбунова, Ю. М. Полукаров // Физика металлов и металловедение. – 1968. – Т. 26, Вып. 4. – С. 568-569.

99. Поветкин В. В. Электроосаждение текстурированных пермаллоев
/ В. В. Поветкин, А. И. Жихарев, М. С. Захаров // Изв. высш. учеб. заведений.
Химия и хим. технолог. – 1978. – Т. 19, № 5. – С. 807-808.

100. Riedel W. Elektrochemisches Abscheiden von Nickel-Phosphor Legierungen auf kompliziert geformten teilen / W. Riedel // Maschineumarkt. – 1989. – No. 35. – P. 58–61.

101. Riviera J. M. Structural Relaxation of Co-P Amorphous Alloys / J. M. Riviera, A. Hernando // Physical Review B1. – 1985. – Vol. 32, No. 8. – P. 5102–5106.

102. Majdu J. Comparison of electrolysis deposits for electromagnetic interference shielding / J. Majdu, G. Krulic // Plat. and Surface Finish. – 1983. – Vol. 70, No. 7. – P. 42–44.

103. Karaces W. N. Electrolysis nickel-boron, iron-boron for electronics / W. N. Karaces // Plat. and Surface Finish. – 1981. – Vol. 74, No. 12. – P. 34–37.

104. Горелик Я. С. Рентгенографический и электроннооптический анализ / Я. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков. – М.: Металлургия, 1970. – 360 с.

105. Воробьев Г. М. Определение текстуры в трансформаторной стали
/ Г. М. Воробьев, Л. И. Котова // Заводская лаборатория. – 1964. – Т.30, №10,
- С. 1124–1226.

106. Вашуль В. Практическая металлография / В. Вашуль, П. Хорст; пер. с нем. В. А. Федорович. – М.: Металлургия, 1988. – 318 с.

107. Смирнова А. В. Электронная микроскопия в металловедении
/ А. В. Смирнова, Г. А. Кокоркин, С. М. Полонская. – М.: Металлургия, 1985.
– 191 с.

108. Розенфельд И. Л. Ускоренные методы коррозионных испытаний металлов / И. Л. Розенфельд, К. А. Жигалова. – М.: Металлургия, 1966. – 348 с.

109. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия / Л. И. Антропов. – М.: Высш. шк., 1984. – 519 с.

110. Феттер К. Электрохимическая кинетика / К. Феттер.; пер. с нем.Я. М. Колотыркин. – М.: Химия, 1967. – 856 с.

111. О механизме блескообразования никелевых покрытий при импульсном электролизе / Н. А. Костин, А. К. Кривцов, В. С. Абдулин, В. А. Заблудовский // Электрохимия. – 1982. – Т. 21, – № 7. – С. 874–877.

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

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

114. Костин Н. А. Импульсный электролиз / Н. А. Костин,
В. С. Кублановский, В. А. Заблудовский. – К.: Наукова думка, 1989. – 168с.

115. Трофименко В. В. О разделении перенапряжения кристаллизации и перехода при электролитическом фазообразовании / В. В. Трофименко, Ю. М. Лошкарёв, В. С. Коваленко // Докл. АН СССР. – 1976. – Т. 227, № 5. – С. 1181–1184.

116. Вайнгард У. Введение в физику кристаллизации металлов /У. Вайнгард.; пер. с англ. О. В. Абрамова. – М.: Мир, 1967. – 160с.

117. Перспективность методов сверхбыстрого охлаждения для дальнейшего развития физики неравновесного состояния и создания новых классов материалов / В. Ф. Башев, С. И. Рябцев, Ф. Ф. Доценко, З. В. Балюк, Н. А. Куцева, А. Н. Гуливец // Вісник Дніпропетровського університету, Серія: «Фізика. Радіоелектроніка». – 1998. – Т. 1, № 3. – С. 4–12.

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

119. Грибок В. С. Структура и свойства электролитических медных покрытий, полученных в импульсных режимах / В. С. Грибок, В. А. Заблудовский // Металлофизика и новейшие технологии. – 1998. – Т. 20, № 9. – С. 53–57.

120. Банных О. А. Диаграммы состояния двойных многокомпонентных систем на основе железа / О. А. Банных, М. Е. Дриц. - М.: Металлургия, 1986. – 224 с.

121. Гамбург Ю. Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов / Ю. Д. Гамбург. – М.: Янус, 1997. – 386 с.

122. 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. Радіоелектроніка». – 2000. – Вип. 6. – С. 22–25.

123. Ганич Р. П. Структура електролітичних сплавів Fe-Ni отриманих імпульсним струмом / Р. П. Ганич, В. О. Заблудовський, В. В. Артемчук // Тези 76 Міжнародної науково-практичної конференції «Проблеми та перспективи розвитку залізничного транспорту» 19-20 травня, 2016. – Дніпропетровськ – С. 75-76.

124. Козлов В. М. О связи дислокационной структуры электроосаждения металлов с некогерентным зародышеобразованием / В. М. Козлов // Электрохимия. – 1981. – Т. 17, № 9. – С. 1319–1326.

125. Поветкин В. В. Структура электроосаждённых сплавов металлов подгруппы железа / В. В. Поветкин, И. М. Ковенский // Металлы. – 1982, – № 2. – С. 108–111.

126. Структура электролитических осадков меди из пирофосфатного раствора/ Ю. Д. Гамбург, В. М. Голубов, Г. С. Книжник, Ю. М. Полукаров // Электрохимия. – 1974. – Т. 10, № 10. – С. 1492–1496.

127. Мамонтов Е. А. О механизме образования дефектной структуры электролитической меди, полученной, при нестационарных условиях электролиза / Е. А. Мамонтов, В. М. Козлов, Л. А. Курбатова // Электрохимия. – 1976. – Т. 12, № 4.- С. 508–512.

128. Новиков И. И. Дефекты кристаллической решётки кристаллов / И. И. Новиков. – М.: Металлургия, 1968. – 188 с.

129. Ваграмян А. Т. Физико-механические свойства электролитических осадков / А. Т. Ваграмян, Ю. С. Петрова. – М.: АН СССР, 1960. – 240 с.

130. Ганич Р. П. 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», 18-20 квітня 2012 р. – Дніпропетровськ. – С. 243.

131. Петров Ю. Н. Рентгенографическое исследование рекристаллизации электролитического железа / Ю. Н. Петров, Е. А. Мамонтов, В. М. Козлов // Физика металлов и металловедение. – 1966. – Т. 22, № 5. – С. 716–720.

132. Ковшневый В. В. Энергия образования вакансий в икосаэдрических структурах / В. В. Ковшневый, Д. В. Оленев, Ю. Х Векилов // ЖЭТФ. – 1998. –Т. 113, № 2. – С. 679–687.

133. 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 фізикоматеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів», 19-20 квітня 2018 р. – Київ. – С. 62-63.

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

135. Странский И. К теории роста кристаллов и образования кристаллических зародышей / И. Странский, Р. Каишев // Успехи физических наук. – 1939. – Т. 21. – С. 408–427.

136. Pangarov N. Preferred orientations in electrodeposited metals/ N. Pangarov // J. Electroanal. Chem. – 1965. – Vol. 9. – P. 70–85.

137. Гиббс Д. В., О равновесии гетерогенных веществ / Д. В. Гиббс; пер с англ. К. В. Никольский – М., Гостехиздат, 1950, – 328 с.

138. Volmer M. Kinetik der Phasenbildung / M. Volmer – Dresden und Leipzig: Steinkopf Verlag, 1939. – 207 p.

139. Frank F. C. Growth and Perfection of Crystals / F. C. Frank – N. Y.: Plenum Press, 1958. – 411 p.

140. Milchev A. Electrolytic nucleation of silver on a glassy carbon. Part 1. Mechanism of critical nucleus formation / A. Milchev, E. Vassileva, V. Kertov // J. Electroanal. Chem. – 1980. – Vol. 107. – P. 323–336.

141. Леммлейн Г. Г., Секторальное строение кристаллов / Г. Г. Леммлейн. – М.: АН СССР, 1948. – 196 с.

142. Kaishev R. Elektrolytische Keimbildung auf kugelförmigen Pt-Einkristallelektroden / R. Kaishev, B. Mutafchiev // Z. Phys.Chem. – 1955, – B. 204. – P. 334–347.

143. Колмогоров А. Н. К статистической теории кристаллизации металлов / А. Н. Колмогоров // Изв. АН СССР. Сер. Матем. – 1937. – № 3. – С. 355–359.

144. Чернов А. Н. Слоисто-спиральный рост кристаллов / А. Н. Чернов // УФН. – 1961. – Т. 73, Вып. 2. – С. 277–331.

145. Хирс Д. Испарение и конденсация / Д. Хирс, Г. Паунд; пер. с англ. Ю. А. Сапожникова. – М.: Металлургия, 1966. – 195 с.

146. Стрикленд-Констебл Р. Ф. Кинетика и механизм кристаллизации / Р. Ф. Стрикленд-Констебл; пер. с англ. Э. М. Бородянская. – Л.: Недра, 1971. – 412 с.

147. Штапенко Э. Ф. Скорость зародышеобразования при импульсном электролизе / Э. Ф. Штапенко, В. А. Заблудовский // Физика и химия обработки материалов. – 2001. – № 2. – С. 59–62.

148. 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.

149. Заблудовский В. А. Перенапряжение кристаллизации при электролизе импульсным током сверхвысоких амплитуд. / В. А. Заблудовский, Н. А. Костин // Доклады АН УССР, сер. Б. – 1985. – С. 59–60.

150. Заблудовский В. А. К механизму электрокристаллизации никелевых осадков импульсным током / В. А. Заблудовский, Н. А. Костин // Вопр. Химии и хим. технологии. – 1981. – № 65. – С. 12–15.

151. Осипов А. В. Кинетика зарождения покрытий при высоких пересыщениях / А. В. Осипов // Физика и химия обработки материалов. – 1991. – № 5. – С. 71–76.

152. 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.

153. Лякишев Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: в 3 т. / Н. П. Лякишев. – М.: Машиностроение, 1997. – Т. 2. – 514 с.

154. Лякишев Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: в 3 т. / Н. П. Лякишев. – М.: Машиностроение, 2001. – Т. 3, книга 1. – 872 с.

155. Полукаров Ю. М. Структура электроосажденных металлов, полученных в условиях высоких пересыщений и адсорбций примесей / Ю. М Полукаров, Ю. Д. Гамбург // Труды 5-го Всесоюзного Совета по электрохимии. – 1974. – Т. 2. – С. 136–138.

156. 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.

157. Структура и свойства Fe-P и Fe-Ni-P покрытий, полученных импульсным током / 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.

158. 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.

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

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

161. Заблудовский В. А. Структура и свойства гальванических сплавов Fe-Ni-P, полученных при импульсных режимах осаждения

/ В. А. Заблудовский, Р. Ф. Ганич // Тезисы 70 Международной научнопрактической конференции «Проблемы и перспективы развития железнодорожного транспорта», 15-16 апреля 2010 г. – Днепропетровск. – С. 303-304.

162. Изучение ближнего порядка рентгеноаморфных сплавов Fe-P, A.C. полученных импульсным электроосаждением / Баскевич, B. A. // А. Н. Гуливец, Заблудовский, B.C. Краева Вісник Дніпропетровського університету. Серія: «Фізика. Радіоелектроніка». – 2004. - Вип. 12. - С. 109-116.

163. Гуливец А. Н. Изучение локальной атомной структуры аморфных сплавов Со-Р и Ni-Р / А. Н. Гуливец, А. С. Баскевич, Э. Ф. Штапенко // Вісник Дніпропетровського університету. Серія:«Фізика. Радіоелектроніка». – 2001. – Вип. 7. – С. 3–8.

164. 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.

165. Waseda Y. The structure of Liquids, Amorphous solid and solid fast ion conductors / Y. Waseda – N.Y.: Pergamon Press. – 1981. – 122 p.

166. Определение критических условий охлаждения расплава Fe₈₃P₁₇ при сверхбыстрой закалке в аморфное состояние / М. Х. Шоршоров, А. П. Куприн, А. А. Новакова, Г. В. Сидорова, Г. А. Сиротинина, С.И. Харатьян // Физика металлов и металловедение. – 1990. – № 9. – С. 130– 135.

167. 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.

168. Метастабильные состояния в быстро охлаждённых сплавах Ni-В / В. Ф. Башев, Л. С. Слипченко, Г. П. Брехаря, З. В. Балюк // Физика металлов и металловедение. – 1997. – Т. 84, № 2. – С. 103–108.

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

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

171. The Structural relaxation of amorphous Co-P films obtained by pulsed current / V. A. Zabludovsky, E. Ph. Stapenko, A. N. Gulivets, A. S. Baskevich, R. Ph. Ganitch // Transaction of the Institute of Metal Finishing. – 2001. – Vol. 79, No. 6. – P. 207-208.

172. Башев В. Ф. Перспективность методов сверхбыстрого охлаждения для дальнейшего развития физики неравновесного состояния и создания новых классов материалов / В. Ф. Башев, С. И. Рябцев, Ф. Ф. Доценко, З. В. Балюк, Н. А. Куцева, А. Н. Гуливец // Вісник Дніпропетровського університету. Серія: «Фізика. Радіоелектроніка». – 1998. – Вип. 1. – С. 4–12.

173. Хиллерт М. Анализ примесного торможения движущихся границ зерен и межфазных границ в бинарных сплавах / М. Хиллерт, Б. Сундман // Атомная структура межзёренных границ; пер. с англ. В. Н. Перевезенцева и В. В. Рыбина. – М.: Мир, 1978. – С. 259–287.

174. Матвиенко А.А. Торможение межфазной границы примесными атомами при β→α превращении олова / А. А. Матвиенко, А. А. Сидельников // Физика металлов и металловедение. – 1997. – Т. 84, № 2. – С.89–96.

175. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей / Я. И. Френкель. – Л.: Наука, 1975 – 596 с.

176. Бондарь В. В. Электроосаждение сплавов аморфного строения / В. В. Бондарь, Ю. М. Полукаров, К. М. Горбунова // Труды 1 Украинской Республиканской конференции по электрохимии. – Часть 1. – Киев: Наукова думка, 1973. – С. 204–214.

177. Воробьёв Г. М. Особенности кристаллизации твёрдых растворов в сплавах Fe-P и Fe-B при закалке из жидкого состояния / Г.М. Воробьёв, В. Ф. Башев, В. И. Большаков // Физика металлов и металловедение. – 1998. – Т. 85, № 2. – С. 183–186.

178. Самсонов Г. В. Фосфиды / Г. В. Самсонов, Л. Л. Верейкина – Киев: АН УССР, 1961. – 126 с.

179. Магнитные плёнки Со-Р, Fe-Р, 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.

180. 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.

181. Магнитные многослойные плёнки, полученные программным импульсным электролизом / В. А. Заблудовский, Э. Ф. Штапенко, В. С. Грибок, А. Н. Гуливец, Р. Ф. Ганич, М. В. Гаджилов // Труды 17 Международной школы-семинара «Новые магнитные материалы микроэлектроники» 20–23 июня 2000 г. – Москва. – С. 56–58.

182. 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.

183. Магнитные свойства никеля, восстановленного гипофосфитом из щелочных растворов / К. М. Горбунова, А. А. Никифорова, Ю. М. Полукаров, В. П. Моисеев // Журнал физической химии. – 1964, – № 6. – С. 1580–1587.

184. Заблудовський В. О. Дослідження властивостей електроосаджених сплавів Fe-Ni / В. О. Заблудовський, Р. П. Ганич, В. В. Артемчук // Тези 73 Міжнародної науково-практичної конференції «Проблеми та перспективи розвитку залізничного транспорту», 23-24 травня 2013 р. – Дніпропетровськ. – С. 251.

185. Влияние импульсного электролиза на коррозионную стойкость пленок Со-Р, Fe-P, Fe-Ni-P / В. А. Заблудовский, Т. И. Анищенко, А. Н. Гуливец, Э. Ф. Штапенко, Р. Ф. Ганич, А. С. Баскевич, Б. М. Балашов // Материалы 3 Международной научно-технической конференции «Инженерия поверхности и реновация изделий», 27–29 мая 2003 г. – Ялта. – С. 65–66.

186. Коррозионные свойства аморфных сплавов на основе железа
/ В. Ю. Васильев, Н. И. Исаев, В. Н. Шумилов, А. В. Ревякин, Н. Н. Родин,
М. Б. Зудин, А. Г. Каневский // Металлы. – 1983. – № 2. – С. 180–185.

187. Hashimoto K. XPS-Studies an Electrochemical studies of Effect
Metalloid Addition on Corrosion Behavior or Amorphous Alloys / K. Hashimoto,
M. Naka, M. Asam // Boshoku gifts. Corros. Eng. – 1978. – Vol. 27. – P. 279–285.

ДОДАТОК

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. Радіоелектроніка» – 2000. – Вип. 6. – С. 22–25.

2. The application of program-controller pulsed current for obtaining metallic coatings with specific properties / V. A. Zabludovsky, 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.

 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. Гаджилов // Вісник Дніпропетровського університету, Серія: «Фізика. Радіоелектроніка» – 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. Радіоелектроніка» – 2002. – Вип. 9. – С. 57–60.

6. Магнитные плёнки Со-Р, Fe-Р, 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. Zabludovsky, 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. Zabludovsky, 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.

Дослідження впливу катодної перенапруги на структуру електроосаджених плівок Ni-P, Co-P / O. M. Гулівець, O. C. 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.

 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.

 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, С25D5/18. Спосіб електролітичного осадження аморфних сплавів залізо-фосфор / Заблудовський В. О., Штапенко Е. П., Грибок В. С., Гулівець 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, С25D5/18. Спосіб електролітичного осадження аморфних сплавів нікель-фосфор / Заблудовський В. О., Гулівець 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, С25D21/00. 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 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 декабря 2000 г. – Москва. – ИК РАН. – С. 505.

19. Структура и свойства Fe-P и Fe-Ni-P покрытий, полученных импульсным током / 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 Х 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. Заблудовський, Р. Ф. Ганич, А. Н. Гуливец, В. С. Краева // Матеріали Ювілейної X 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», 18–20 апреля 2012 р. – Днепропетровск. – С. 243.

27. Zabludovsky V. O. Research and Design of Iron Films, Electrodeposited Surge Current / V. O. Zabludovsky, 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 фізикоматеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів», 19-20 квітня 2018 р. – Київ. – С. 62-63.