

Р.П. Ганич, В.В. Артемчук

Властивості плівок Fe-Ni-P, отриманих імпульсним струмом

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

Представлено результати дослідження впливу імпульсного струму на структуру і фізико-механічні властивості електроосаджених плівок Fe-Ni-P сплавів. Показано, що на їх структуру і властивості суттєво впливає не тільки концентрація фосфору, але і нерівноважні умови кристалізації викликані імпульсними режимами осадження. Встановлено, що коерцитивна сила і намагніченість насичення плівок, осаджених при великих значеннях величини катодної поляризації вище ніж у плівок, отриманих в більш нерівноважних умовах.

Ключові слова: аморфний, залізо-нікель-фосфорний сплав, коерцитивної сила, намагніченість насичення, мікротвердість, імпульсний струм.

Стаття поступила до редакції 05.04.2012; прийнята до друку 15.06.2012.

Вступ

Феромагнітні плівки на основі металів підгрупи заліза з фосфором широко досліджуються і використовуються в електротехніці в якості виготовлення сердечників високочастотних трансформаторів, магнітних екранів, котушок індуктивності, магнітопроводів у зв'язку з унікальністю їх магнітних і корозійних властивостей [1, 2]. Відомо, що в залежності від концентрації фосфору в сплаві, його структура може кардинальним чином змінюватись – від кристалічної до аморфної. Це в свою чергу впливає на магнітні характеристики сплавів, переводячи їх з магнітожорсткого стану в магнітом'який. Практично не досліджено вплив нерівноважних умов кристалізації (імпульсного струму) на властивості сплавів з аморфною структурою, що необхідно для розвитку фізики нерівноважних станів.

I. Експеримент

Для отримання сплавів Fe-Ni-P використовували сульфатні солі заліза і нікелю, у якості добавки виступаючої в ролі донора фосфору використовували сіль гіпофосфіту натрію. Електроліти мали наступний склад (г/л): $FeSO_4 \cdot 7H_2O - 220$; $NiSO_4 \cdot 7H_2O - 80$; $H_3BO_3 - 20$; $Na_2PO_2 - 8...12$. Корекція кислотності $pH = 2...2,5$ здійснювали додаванням 5% розчину H_2SO_4 . Осадження проводили при температурі 293...298 К прямокутними імпульсами струму з частотою f

30...1000 Гц і шпаруватістю імпульсів Q від 2 до 32 та середньою густиною струму 1.5...4 А/дм². Порівняння проводили із сплавами, отриманими за допомогою постійного струму. Фазовий склад визначали на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3.0 у монохроматизованому $Co - K\alpha$, $Cu - K\alpha$ випромінюванні. Елементний склад визначали на рентгенівських спектрометрах VRA 20, VRA 30 шляхом виміру інтенсивності аналітичних ліній $K\alpha$ для елементів заліза та нікелю (35 кВ, W – анод) і для фосфору (Rh – анод). Магнітні дослідження проводили на вібраційному магнітометрі ВМ-3 ДР 520-00.00.00 в зовнішньому полі до 1600 кА/м. Мікротвердість вимірювали на приладі ПМТ-3 при навантаженні на індентор 0,2 Н.

II. Результати та їх обговорення

Відомо [3], що концентрація фосфору в електролітичних сплавах металів підгрупи заліза суттєво впливає на їх структуру. Сплави можуть мати як кристалічну структуру, для якої характерний дальній порядок розташування атомів, так і аморфну, з ближнім порядком (рис 1). Необхідно зауважити, що використання імпульсного струму в порівнянні з постійним струмом, при осадженні сплавів на катоді дозволяє отримувати плівки з аморфноподібною структурою при меншому вмісті фосфору в сплаві [4], за рахунок того, що процес електрокристалізації сильно нерівноважний (табл. 1).

Для визначення структури плівок, що утворюються на катоді, широко використовується метод рентгенівської дифрактографії. Незважаючи на

Таблиця 1

Залежність структури сплавів Fe-Ni-P від параметрів імпульсного струму

Q f, Гц	2	4	8	16	32
30	Fe ₄₇ Ni _{38.5} P _{14.5}	Fe _{49.4} Ni _{37.6} P ₁₃	Fe _{53.2} Ni _{35.7} P _{11.3}	Fe _{58.1} Ni ₃₂ P _{9.9}	Fe _{60.8} Ni _{29.5} P _{9.7}
	A	A	A+K	K	K
200	Fe _{40.8} Ni _{41.2} P ₁₈	Fe _{40.8} Ni _{42.2} P ₁₇	Fe _{46.1} Ni _{39.6} P _{14.3}	Fe _{50.3} Ni _{36.9} P _{12.8}	Fe _{53.1} Ni _{34.8} P _{12.1}
	A	A	A+K	A+K	K
1000	Fe ₃₄ Ni ₄₆ P ₂₀	Fe _{35.8} Ni ₄₆ P _{18.2}	Fe _{38.5} Ni _{45.6} P _{15.9}	Fe ₄₂ Ni _{43.8} P _{14.2}	Fe ₄₄ Ni _{42.5} P _{13.5}
	A	A	A	A+K	K

його простоту і доступність, даний метод не завжди дозволяє точно визначити – чи перебуває сплав в істинно аморфному стані або досліджуваному покриттю притаманна нанокристалічна структура. При розмірах блоків мозаїки менших 100 нм відбувається уширення і виродження дифракційних ліній (відбитків від кристалографічних площин), і на дифрактограмах сплаву на місці, де повинен знаходитися перший дифракційний максимум може спостерігатися дифузійне гало подібне до того, яке реєструється від аморфних сплавів отриманих при надшвидких (10^{10} - 10^{12} К/с) швидкостях охолодження [5]. Вийти з даного ускладнення дозволяє використання магнітних методів дослідження. Враховуючи високу структурну чутливість магнітних властивостей можна дозволити розраховувати на суттєве розходження магнітних характеристик сплавів з аморфною і кристалічною структурою, і отримання за допомогою цього методу додаткових аргументів на користь їх аморфної будови.

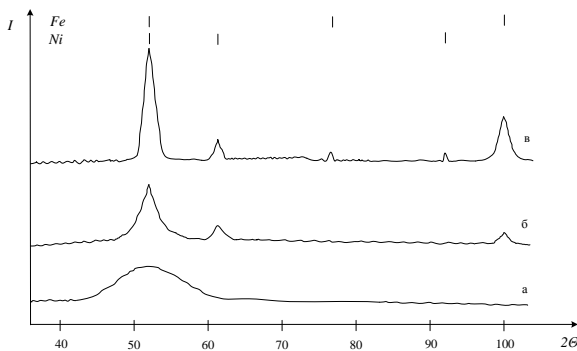


Рис. 1. Дифрактограми сплавів Fe-Ni-P: а) Fe₃₄Ni₄₆P₂₀ – аморфна структура; б) Fe_{50.3}Ni_{36.9}P_{12.8} – аморфно-кристаллическая структура; в) Fe_{60.8}Ni_{29.5}P_{9.7} – кристалічна структура.

Для дослідження магнітних властивостей були обрані сплави з різною концентрацією фосфору в покритті. Крім цього сплави, що мають однаковий хімічний склад, були отримані як на постійному, так і на імпульсному струмі. З рис. 1 а, 1 б видно, що з ростом вмісту фосфору до 6-7 ат. % коерцитивна сила сплавів плавно збільшується, досягаючи максимуму 0.82 кА/м. Такі сплави можна охарактеризувати, як магнітожорсткі. Подальше зростання концентрації фосфору до 10 ат. % приводить до поступового зменшення коерцитивної сили до 0.7 кА/м. При переході до аморфного стану

речовини (фосфору більше 16 ат. %) коерцитивна сила різко знижується і її значення не перевищує 20 А/м.

Необхідно зауважити, що сплави, які мають кристалічну структуру, але отримані за допомогою імпульсного струму мали коерцитивну силу на 10 % більше ніж аналогічні, отримані на постійному струмі. Даний факт можна пояснити тим, що при імпульсній електрокристалізації за рахунок великих катодних пересичень, процес зростання плівки відбувається в сильно нерівноважних умовах, що, у свою чергу, призводить до виникнення дрібнокристалічної структури [6]. Отримана дисперсна структура характеризується наявністю великої кількості лінійних дефектів, які надають гальмування переміщенню доменних стінок при перемагнічуванні зразка. Густина дислокацій у Fe-Ni-P сплавах отриманих за допомогою постійного струму не перевищувала 10^{11} см⁻², в той час як для плівок, отриманих на імпульсних токах, вона перевищувала 10^{12} см⁻².

Зниження до мінімального значення коерцитивної сили при концентраціях фосфору більше 14 % ат. в сплавах отриманих на імпульсних режимах настає раніше, ніж на постійних, що пов'язано з великими пересиченнями на катоді. Розмір утворюваних кристалічних зародків із зростанням пересичення знижується до 2-4 нм, а фосфор, відновлюючись з гіпофосфіту на гранях зростаючих кристалів, перешкоджає подальшому їх зростанню. У свою чергу зазначене призводить до виникнення аморфної структури в сплавах, отриманих на імпульсних режимах, при менших

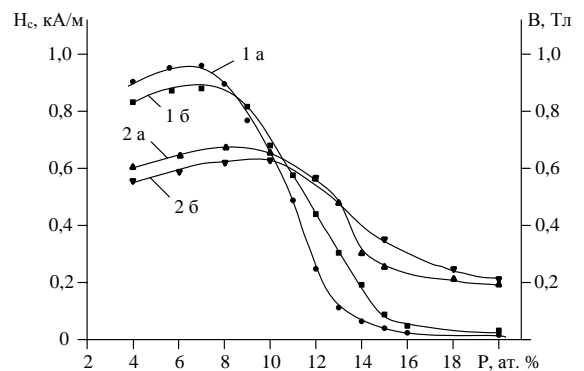


Рис. 2. Залежність коерцитивної сили (1 а, 1 б) і намагніченості насичення (2 а, 2 б) в сплавах Fe-Ni-P від концентрації фосфору; а – імпульсний струм, б – постійний струм.

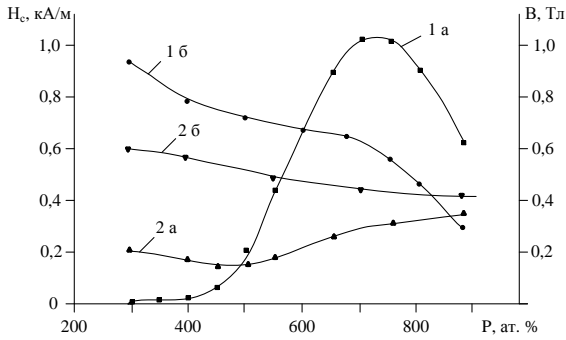


Рис. 3. Залежність коерцитивної сили (1 а, б) і намагніченості насичення (2 а, б) в сплавах Fe-Ni-P від температури відпалів: 1 а, 2 а – сплав $Fe_{35.8}Ni_{46}P_{18.2}$, 1 б, 2 б – $Fe_{64.2}Ni_{31.6}P_{4.2}$.

концентраціях фосфору.

Низька коерцитивна сила в аморфних сплавах може бути викликана тим, що аморфні структури ізотропні, тобто в них відсутня кристалографічна анізотропія, а константа магнітної анізотропії близька до нуля. Сплави з аморфною структурою через низьку коерцитивну силу є магнітом'якими матеріалами.

Дослідження залежності намагніченості насичення від концентрації фосфору і умов осадження плівок показали, що її максимум припадає на 8-9 ат. %. При цьому намагніченість насичення більше в плівках, отриманих на імпульсних режимах (рис. 2 а, б). Для плівок отриманих на імпульсних режимах вона склала 0.67 Тл, для плівок отриманих на постійному струмі – 0.62 Тл. З ростом вмісту фосфору в сплавах намагніченість насичення монотонно зменшувалася і при 20 ат. % фосфору склала 0.19-0.20 Тл. Можна зробити висновок, що навіть в аморфному стані сплави Fe-Ni-P зберігають свої феромагнітні властивості. Це можна пояснити тим, що однією з умов феромагнетизму є обмінна взаємодія, здійснювана між найближчими сусідами, тобто не потребується наявності далекого порядку в структурі сплаву.

При проведенні досліджень впливу відпалів на магнітні властивості Fe-Ni-P сплавів, були обрані сплави з кристалічною ($Fe_{64.2}Ni_{31.6}P_{4.2}$) і аморфною ($Fe_{35.8}Ni_{46}P_{18.2}$) структурами. З рис. 3, б видно, що з ростом температури в кристалічному сплаві спостерігається плавне зниження коерцитивної сили до 0.27 кА/м. При малих температурах це пов'язано із розпадом пересичених твердих розчинів водню в залізо-нікель-фосфорному сплаві, що призводить до часткового усунення спотворень кристалічної решітки. При великих температурах відпалу зниження коерцитивної сили викликано, початком рекристалізації сплаву і анігіляції лінійних дефектів, концентрація яких знижується до 10^{-10} см^{-2} . Відпал аморфного сплаву привів до збільшення H_c до 1 кА/м при 720 К (рис. 3 а), що, швидше за все, пов'язано з виділенням мілкодисперсної фази $(Fe,Ni)_3P$. Подальше підвищення температури відпалу призвело до укрупнення зерен утворених фаз, а відповідно до

зменшення коерцитивної сили до 0.63 кА/м.

Намагніченість насичення в кристалічному сплаві знижувалася від 0.6 до 0.45 Тл (рис. 3 б); в той час, як в аморфному, вона збільшувалася до 0.35 Тл, що, можливо, пов'язано з утворенням двох фаз на основі заліза з ОЦК решіткою і на основі нікелю з ГЦК решіткою. Хімічний склад фази на основі нікелю подібний до складу сплавів званих пермалой, які характеризуються великими значеннями магнітної проникності [7].

Сплави з високим вмістом фосфору були піддані відпалу з метою визначення, як змінюється їх мікротвердість (рис. 4). У початковому стані максимальна мікротвердість була притаманна сплавам з вмістом фосфору 10-11 ат. % і досягала значень порядку 4700 МПа. Зниження її до 3100 МПа при збільшенні фосфору до 20 ат. % викликано тим, що за рахунок великого втискування фосфору в кристалічну решітку знижувалася частка металевого зв'язку між атомами сплаву.

Відпал при температурі 570 К призвів до розпаду пересичених твердих розчинів водню в кристалічних

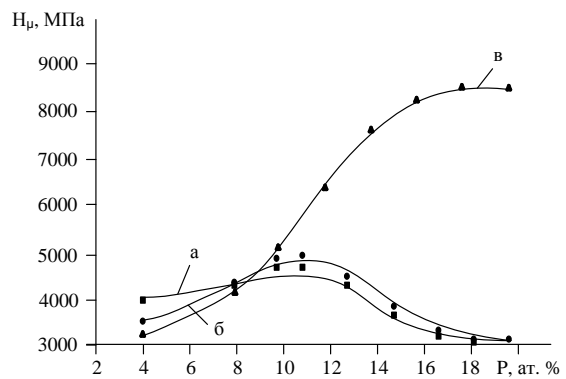


Рис. 4. Залежність мікротвердості сплавів Fe-Ni-P від температури відпалів (час 20 хв): а – вихідний стан 300К; б – температура відпалу 570К; в – температура відпалу 800К.

покриттях [8], що викликало зниження мікротвердості до 3600 МПа при 4 ат. %. Збільшення мікротвердості при 10-12 ат. % до 5100 МПа, швидше за все пов'язано з початком зародження фази $(Fe,Ni)_3P$. У сплавах з аморфною структурою при високих концентраціях фосфору через високу термічну стабільність утворення фосфідів для даної температури було неможливо [4]. Як наслідок, мікротвердість майже не змінилася. При температурі відпалу 800 К у сплавах з низькою концентрацією фосфору за рахунок початку процесу рекристалізації (зростання зерен, зниження густини дислокацій) відбулося зниження мікротвердості сплавів. У сплавах з аморфною структурою, за рахунок виділення значної кількості дисперсної фази $(Fe,Ni)_3P$, яка сама по собі має високу мікротвердість і одночасно є перешкодою для розвитку пластичної деформації [9], відбулося значне збільшення H_μ . Для сплавів з вмістом понад 16 ат.% мікротвердість склала близько 9000 МПа.

Висновки

Дослідження показали, що магнітні властивості плівок залежать від фазового складу і структури. На їх магнітні характеристики суттєво впливає нерівноважність процесу кристалізації при осадженні імпульсними струмами. Врахування цього фактора дозволяє в широких межах керувати магнітними

характеристиками плівок шляхом варіювання величини катодного пересичення, яке залежить від частоти та шпаруватості імпульсного струму.

Ганич Р.П. – асистент каф. фізики;
Артемчук В.В. – к.т.н., доцент кафедри електрорухомого складу.

- [1] A. Garcia-Arribas, M.L. Fdez-Gubieda, J.M. Barandsaran. Structure and magnetic of Fe-Co-P amorphous alloy // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, (196-197), pp. 164-165 (1999).
- [2] S.K. Zecevic, J.B. Zotovic, S.Lj. Gojkovic, V.S. Radmilovic. Electrochemically deposition thin films of amorphous Fe-P alloy Part 1, Chemical composition and phase structure characterization // *Journal of Electroanalytical Chemistry*, (448), pp. 245-252 (1998).
- [3] В.О. Заблудовський, Р.П. Ганич, В.В. Артемчук. Вплив параметрів імпульсного струму у формуванні структури сплавів металів групи заліза з фосфором // *Фізика і хімія твердого тіла*, **13** (1), сс. 214-219 (2012).
- [4] В.О. Заблудовський, Р.П. Ганич, В.В. Артемчук. Дослідження структурних перетворень в сплавах Fe-Ni-P, отриманих в нерівноважних умовах електрокристалізації // *Фізика і хімія твердого тіла*, **13** (2), сс. 462 - 4685 (2012).
- [5] В.Ф. Башев, И.С. Мирошниченко. Кристаллизация сплавов системы Fe-P и Sb-Zn при сверхвысоких скоростях охлаждения // *Неорганические материалы*, **20**(1), сс. 9-12 (1984).
- [6] Н.А. Костин, В.С. Кублановский, В.А. Заблудовский. *Импульсный электролиз*. Наукова думка, Киев. 168 с. (1989).
- [7] Л.Ф. Ильюшенко, М.У. Шелег, А.В. Болтушкин. *Электролитически осаждённые магнитные плёнки*. Наука и техника, Минск. 384 с. (1979).
- [8] В.А. Заблудовский. Условия образования пересыщенного твёрдого раствора внедрения водорода в никеле при импульсном электролизе // *Электрохимия*, **21**(7), сс. 874-877 (1985).
- [9] С.А. Вишенков. *Химические и электрохимические способы осаждения металлопокрытий*. "Машиностроение", М. 312 с. (1975).