

Р.П. Ганич, В.В. Артемчук

Фізичні 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 височастотних 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.

І. 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 рН = 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.

ІІ. 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

Таблиця 1

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

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

Примітка: А – аморфна; А + К – аморфно-кристалічна; К – кристалічна структура

сильно нерівноважний (табл. 1).

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

Для дослідження магнітних властивостей були

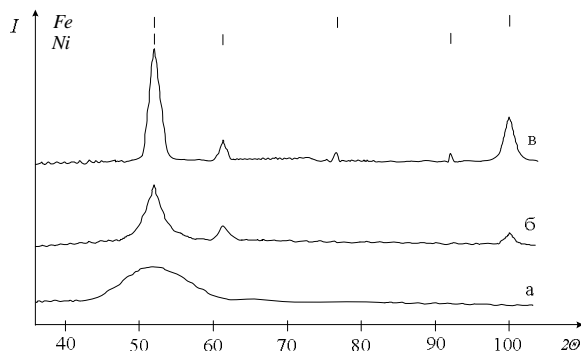


Рис. 1. Дифрактограми сплавів Fe-Ni-P: а) $\text{Fe}_{34}\text{Ni}_{46}\text{P}_{20}$ – аморфна структура; б) $\text{Fe}_{50.3}\text{Ni}_{36.9}\text{P}_{12.8}$ – аморфно-кристаллическая структура; в) $\text{Fe}_{60.8}\text{Ni}_{29.5}\text{P}_{9.7}$ – кристалічна структура.

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

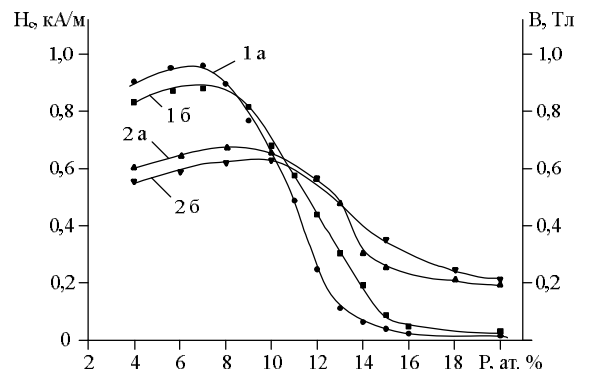


Рис. 2. Залежність коерцитивної сили (1 а, 1 б) і намагніченості насичення (2 а, 2 б) в сплавах Fe-Ni-P від концентрації фосфору; а – імпульсний струм, б – постійний струм.

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

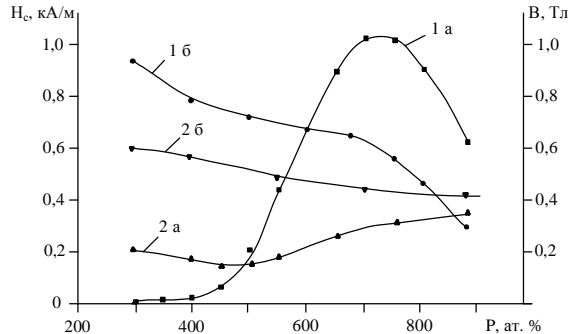


Рис. 3. Залежність коерцитивної сили (1 а, б) і намагніченості насичення (2 а, б) в сплавах Fe-Ni-P від температури відпалів: 1 а, 2 а – сплав $Fe_{35.8}Ni_{46}P_{18.2}$, 1 б, 2 б – $Fe_{64.2}Ni_{31.6}P_{4.2}$.

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. % викликане 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

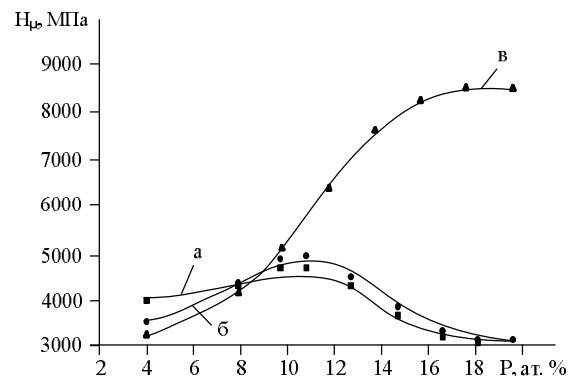


Рис. 4. Залежність мікротвердості сплавів Fe-Ni-P від температури відпалів (час 20 хв): а – вихідний стан 300К; б – температура відпалу 570К; в – температура відпалу 800К.

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 Н_с. Для сплавів з вмістом понад 16 ат.% мікротвердість складала близько 9000 МПа.

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.

Висновки

Дослідження показали, що магнітні властивості плівок залежать від фазового складу і структури. На їх магнітні характеристики суттєво впливає

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. Barandaran. 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. Ильющенко, М.У. Шелег, А.В. Болтушкин. *Электролитически осаждаемые магнитные пленки*. Наука и техника, Минск. 384 с. (1979).
- [8] В.А. Заблудовский. Условия образования пересыщенного твердого 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).

R. Ganich, V. Artemchuk

Physical Properties of the Films Fe-Ni-P, Obtained by Pulsed Current

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

The results of study of the effect of pulse current on structure and physico-mechanical properties of electrodeposited Fe-Ni-P alloys. It is shown that their structure and properties significantly affect not only the concentration of phosphorus, but the equilibrium crystallization conditions caused by pulsed mode of deposition. Found that the coercivity and saturation magnetization films deposited at high values of cathodic polarization higher than the films obtained in a non-equilibrium conditions.