

Д.В. Герасименко, В.О. Заблудовський

## Вплив параметрів імпульсного струму на формування структури аморфних сплавів Co-W та їх термічну стабільність

*Дніпропетровський національний університет залізничного транспорту  
ім. ак. В. Лазаряна, Україна, 49010 Дніпропетровськ, вул. ак. В. Лазаряна, 2, e-mail: [DVG80@mail.ru](mailto:DVG80@mail.ru)*

Методами рентгеноструктурного та диференціального термічного аналізів досліджено структуру та термічну стійкість сплавів Co-W, електроосаджених при постійному та імпульсному струмах. Встановлено, що на аморфізацію сплавів впливають режими осадження та концентрація аморфізуючого компонента в електроліті. Показано, що при збільшенні вмісту вольфраму в сплаві, або при більш нерівноважних умовах електроосадження початок кристалізації зміщується в область більш високих температур.

**Ключові слова:** аморфно-кристалічна структура, імпульсний електроліз, диференціально-термічний аналіз, фаза

*Стаття поступила до редакції 03.06.2013; прийнята до друку 15.06.2014.*

### Вступ

У зв'язку з відкриттям унікальних фізичних властивостей сплавів на основі кобальту їх дослідження представляє науковий та практичний інтерес. Зазвичай аморфні структури отримують доволі складними та дорогими способами, наприклад, напиленням в надвисокому вакуумі, молекулярно-променевої епітаксії, помолом у високоенергетичних кульових млинах або відносно дешевшими, як електроосадження. В даний час зростає інтерес до методу нестационарного осадження сплавів, що обумовлено не тільки його ефективністю і відносною простотою, але і широкими можливостями керування кінетикою кристалізації і відповідно зміни фізико-хімічних властивостей електроосаджених сплавів [1, 2]. Як правило, аморфний стан у плівках Co досягається введенням другого компонента [3 - 4]. У даній роботі аморфізуючим компонентом є вольфрам. Але крім додавання вольфраму для отримання аморфного стану використовували нерівноважні умови електроосадження [5]. Метою даної роботи є проведення порівняльного аналізу змін структури та температурної стабільності сплавів Co-W, електроосаджених при імпульсному та при постійному струмах.

електролітів наступного складу :  $\text{CoSO}_4$  – 10 г/л,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  – 60 г/л,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  – 6 ÷ 16 г/л. Значення  $\text{pH} = 11$  досягалося додаванням водного аміаку. Температура електроліту дорівнювала 333 К. У якості анода використовувалися пластини чистого кобальту, що дозволяло підтримувати концентрацію основної солі незмінної. Електроосадження проводили прямокутними імпульсами струму, частотою (f) 20 ÷ 300 Гц, шпаруватість імпульсів (Q) змінювалася від 2 до 6. Середня щільність струму залишалася постійною і дорівнювала 6 А/дм<sup>2</sup>. Осадження проводили на мідну фольгу. Фазовий склад визначали на рентгенівському дифрактометрі ДРОН 3.0 в монохроматизованому Co-K $\alpha$  випромінюванні. Криві диференціального термічного аналізу (ДТА) отримували на дериватографі Q-1500 в інертному газовому середовищі аргону зі швидкістю нагрівання 10 град/хв. В якості порівняльного еталону рівномірного нагріву використовувався порошок  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ізотермічні відпали проводили у вакуумі не нижче  $10^{-2}$  Па із швидкістю нагріву 20 град/хв. Елементний склад визначали на рентгенівських спектрометрах VRA 20, VRA 30 шляхом вимірювання інтенсивності аналітичних ліній K $\alpha$  для елементів кобальту (35 кВ, W - анод) і для вольфраму (35 кВ, Rh - анод).

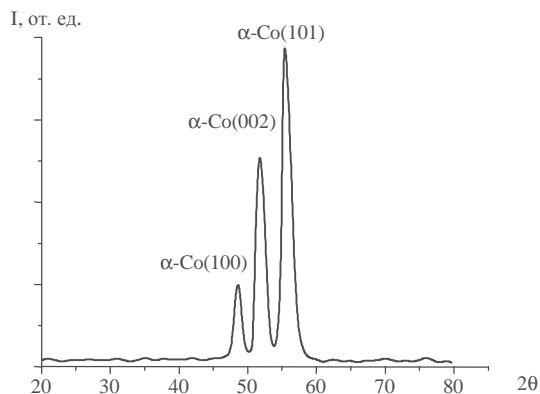
### II. Результати та їх обговорення

Дослідження фазового складу сплавів Co-W, отриманих електроосадженням на постійному або

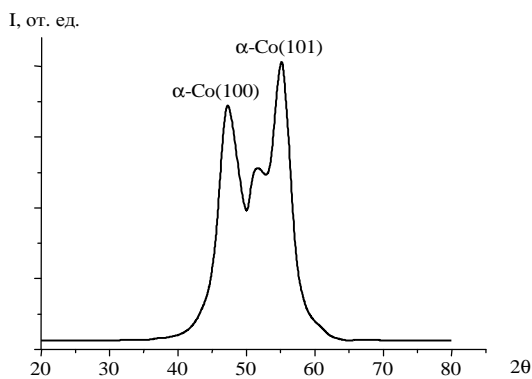
### I. Методика експерименту

Сплави Co-W отримували з аміачних

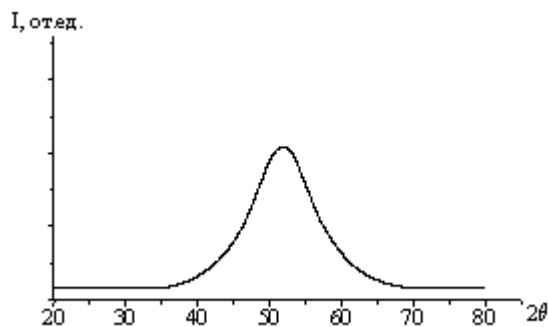
імпульсному струмі, показало, що залежно від концентрації солей  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  в електроліті, сплави



а)



б)



в)

**Рис. 1.** Дифрактограми сплавів Co-W, отриманих з електроліту з концентрацією  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ : а) 5 г/л; б) 9 г/л; в) 11 г/л.

мають аморфну, аморфно-кристалічну або кристалічну структуру. На рис. 1 представлені дифрактограми сплавів Co-W, отриманих електроосадженням на постійному струмі з електроліту, що містить різні концентрації вольфрамату натрію ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ).

З рис. 1, (а) видно, що сплави Co-W, отримані при концентрації  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  в електроліті, рівною 5 г/л, мають кристалічну структуру, відповідну  $\alpha$ -Co. При

підвищенні концентрації  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  в електроліті до 9 г/л структура сплаву перетворюється на суміш рентгеноаморфної і кристалічної фаз (б). Подальше підвищення концентрації  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  в електроліті призводить до зменшення долі кристалічної фази, що має структуру  $\alpha$ -Co, і до збільшення долі рентгеноаморфної фази. При концентрації  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  в електроліті, рівною 11 г/л, сплав формується рентгеноаморфним. Отже, сіль  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  являється аморфизатором. При електроосадженні на імпульсному струмі концентрація  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  в електроліті грає таку ж роль, як і при осадженні на постійному струмі, тобто при підвищенні концентрації кількість кристалічної фази, що має структуру  $\alpha$ -Co, зменшувалося, а кількість рентгеноаморфної фази збільшувалося. Проте дослідження показали, що при електроосадженні на імпульсному струмі чинником, що впливає на аморфізацію, являється також режим осадження, тобто частота і шпаруватість. При електроосадженні на постійному струмі рентгеноаморфний стан спостерігався при концентрації  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  не менше 11 г/л. Застосування імпульсного струму дозволило отримати рентгеноаморфний сплав Co-W при меншій концентрації  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  в електроліті. Було знайдено, що мінімально допустимі значення концентрації  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , при яких в результаті імпульсного електроосадження формуються рентгеноаморфні сплави, зменшуються із збільшенням "жорсткості" режимів осадження, тобто із збільшенням шпаруватості Q і зменшенням частоти f.

У таблиці 1 приведені дослідження впливу режимів імпульсного електроосадження на фазовий склад плівок Co-W, отриманих з електроліту із змістом  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  рівним 8 г/л.

З таблиці 1 видно, що при використанні імпульсного електроосадження з параметрами  $f = 20$  Гц і  $Q = 6$  вдалося отримати рентгеноаморфний сплав Co-W з електроліту з концентрацією  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , рівною 8 г/л, тоді як при використанні постійного струму рентгеноаморфний стан сплаву досягався при концентрації  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  не менше 11 г/л. Іншими словами, застосування імпульсного електролізу дозволило на 27 % зменшити концентрацію  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , необхідну для отримання сплавів Co-W в рентгеноаморфному стані. Отже, на утворення рентгеноаморфної фази при імпульсному

**Таблиця 1**

Фазовий склад сплавів Co-W, отриманих імпульсним електроосадженням з електроліту із змістом  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  рівним 8 г/л

f, Гц \ Q	20	200	400
2	К	К	К
4	РА+К	РА+К	К
6	РА	РА+К	РА+К

*Примітка:* РА - рентгеноаморфна фаза; РА+К - рентгеноаморфна плюс кристалічна фаза; К - кристалічна фаза.

електроосадженні впливає не лише концентрація аморфизуючого речовини, а і режими осадження (частота і шпаруватість). З таблиці. 1 також видно, що із збільшенням частоти і зменшенням шпаруватості структура сплавів Co-W стає більш рівноважною, за незмінних умов осадження (склад і температура електроліту, середня щільність струму). Зміну умов кристалізації можна пояснити тим, що при імпульсному електролізі із збільшенням частоти слідування імпульсів струму і зменшенні їх шпаруватості величина пересичення на фронті кристалізації зменшується [6] із зменшенням швидкості зміни катодного пересичення [7], тобто не досягаються умови, необхідні для утворення рентгеноаморфного стану. Утворення двофазних сплавів (рентгеноаморфна і кристалічна фази) викликано тим, що за час паузи між імпульсами струму катодне пересичення спадає до деякого залишкового значення не рівного нулю. За час дії імпульсу струму в прикатодній області досягається пересичення, достатнє для впровадження необхідної кількості вольфраму для утворення рентгеноаморфного стану. Пауза між імпульсами струму характеризується малою швидкістю зміни катодного пересичення, що при великому наближенні можна розглядати як ділянки постійного струму. При цьому значення катодного пересичення значно нижче, ніж в імпульсі. Варто відмітити, що використання великих скважностей імпульсів струму на малих частотах призводить до збільшення тривалості паузи, що сприяє формуванню

рентгеноаморфної структури електролітичних сплавів Co-W.

Для встановлення температур фазових переходів та визначення температур ізотермічних відпалів були розглянуті криві ДТА. На рис. 2 представлені найбільш характерні криві ДТА сплавів Co-W різних складів і режимів отримання.

Як видно з рисунка, криві мають аналогічний характер залежності диференціального відношення температури досліджуваної півки до еталону. З початком нагріву криві ДТА сплавів всіх складів ведуть себе без змін, а від 500 до 720 К вони монотонно знижуються, що свідчить про поступове утворення аморфної структури. Перше перетворення, що відповідає за виділення в аморфній матриці кристалічних фаз  $\alpha$ -Co з ГПУ ґратками в сплавах  $Co_{75}W_{25}$  отриманих на постійному струмі (крива 2б) починається при температурі 720 К. У півках того ж складу, отриманих на імпульсному струмі, це перетворення починається при температурі 740 К (крива 2а). При збільшенні вмісту вольфраму в півках відбувається зміщення температури кристалізації в бік високих температур. Так, для сплавів  $Co_{62}W_{38}$  кристалізація починається при температурах 750 та 765 К відповідно для режимів осадження на постійному та імпульсному струмі (криві 1а і 1б).

При подальшому збільшенні температури протікають процеси перетворення, які пов'язані з подальшим виділенням і збільшенням частки кристалічної фази  $\alpha$ -Co, а також виділенням фази

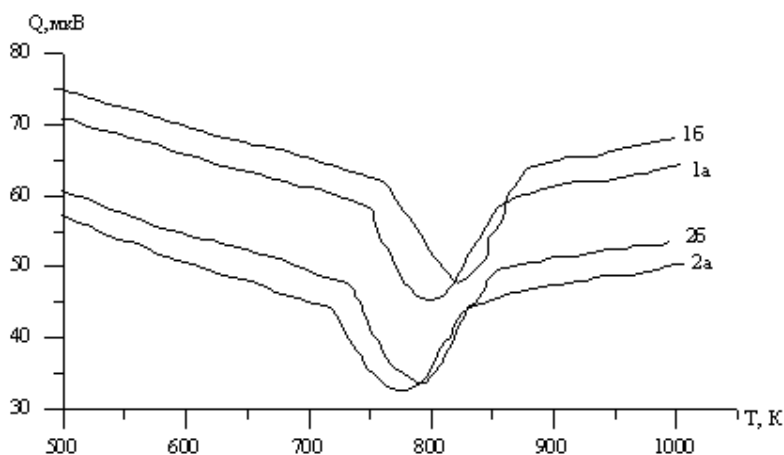


Рис. 2. Криві ДТА сплавів Co-W: 1а –  $Co_{62}W_{38}$  – постійний струм; 1б –  $Co_{62}W_{38}$  – імпульсний струм; 2а –  $Co_{75}W_{25}$  – імпульсний струм; 2б –  $Co_{75}W_{25}$  – постійний струм

Таблиця 2

Залежність структури півок Co-W від температури відпалів

Склад сплавів	Режими осадження	720 К	740 К	750 К	765 К	835 К	850 К	870 К
$Co_{62}W_{38}$	П	A	A	A + $\alpha$	A + $\alpha$	A + $\alpha$	$\alpha$ + $\beta$	$\alpha$ + $\beta$
$Co_{62}W_{38}$	І	A	A	A	A + $\alpha$	A + $\alpha$	A + $\alpha$	$\alpha$ + $\beta$
$Co_{75}W_{25}$	П	A + $\alpha$	A + $\alpha$	A + $\alpha$	A + $\alpha$	$\alpha$ + $\beta$	$\alpha$ + $\beta$	$\alpha$ + $\beta$
$Co_{75}W_{25}$	І	A	A + $\alpha$	A + $\alpha$	A + $\alpha$	A + $\alpha$	$\alpha$ + $\beta$	$\alpha$ + $\beta$

Примітка: П – постійний та І – імпульсний струм – ( $f = 20 / Q = 6$ ); А – аморфна фаза;  $\alpha$  – фаза  $\alpha$ -Co;  $\beta$  – фаза  $Co_3W$ .

$\text{Co}_3\text{W}$  з решти аморфної фази. Збільшення температури відпалу до 870 К призводить до остаточного розпаду аморфної фази у всіх розглянутих сплавах, структура покриття представляла собою суміш кристалічних фаз  $\alpha\text{-Co}$  та  $\text{Co}_3\text{W}$ . Таким чином, було встановлено, що в результаті нагрівання процес кристалізації в сплавах з меншим вмістом вольфраму відбувається більш інтенсивно і настає при менших температурах. Необхідно зазначити, що отримання аморфних покриттів за допомогою імпульсного струму дозволяє збільшити температуру початку їх кристалізації на 15 - 20 градусів, в порівнянні з плівками, осадженими в більш рівноважних умовах, тобто на постійному струмі. В результаті аналізу кривих ДТА були обрані точки ізотермічних відпалів 590, 650, 710, 770, 830, 890, 950 К, що дозволило дослідити температурну стабільність досліджуваних плівок.

У таблиці 2 представлені зміни в структурі сплавів Co-W після ізотермічних відпалів. У плівках з вмістом вольфраму 25 ат. % вже при 720 К відбувається виділення  $\alpha\text{-Co}$ , що свідчить про присутність кристалічного  $\alpha\text{-Co}$  в початковому стані. Сплави всіх складів, отримані імпульсним струмом, більш термостійкі, ніж плівки, отримані на постійному струмі. З підвищенням концентрації вольфраму температурна стабільність плівок зростає, що викликано гальмуванням процесів зародження кристалічних фаз в більш неупорядкованих сплавах.

На рис. 3 представлені дифрактограми плівок  $\text{Co}_{75}\text{W}_{25}$  (Co-K $\alpha$  випромінювання), які були отримані при імпульсному режимі ( $f = 20 / Q = 6$ ), після ізотермічних витримок протягом 30 хвилин, за якими можна простежити процес кристалізації сплаву.

Як впливає з дифрактограми, температура відпалу до 740 К не призводить до суттєвої зміни в структурі плівок  $\text{Co}_{75}\text{W}_{25}$  і основною структурною складовою залишається аморфна фаза. При температурі відпалу 740 К на дифрактограмі з'являється лінія (002) ГПУ решітки  $\alpha\text{-Co}$ , а при температурі 850 К з'являються лінії (200) та (201) фази  $\text{Co}_3\text{W}$ .

## Висновки

На формування аморфного стану в сплаві Co-W помітний вплив надає нерівноважності процесу кристалізації при імпульсному електроосадженні, яка

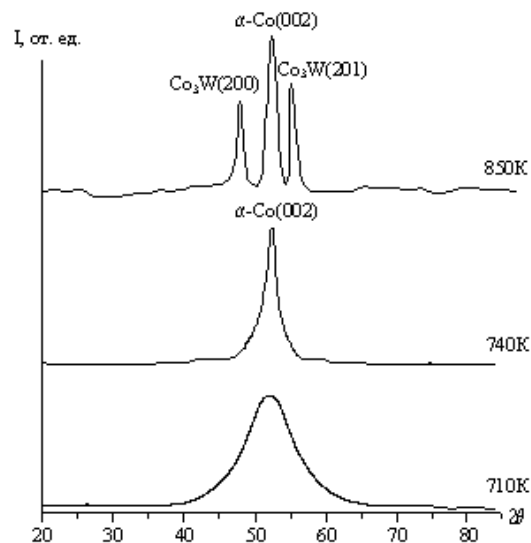


Рис. 3. Дифрактограми плівок  $\text{Co}_{75}\text{W}_{25}$  (Co-K $\alpha$  випромінювання) після ізотермічних витримок.

залежить від швидкості зміни катодного перенапруження. При імпульсному осадженні аморфний стан в сплаві Co-W досягається при меншому вмісті вольфраму натрія у електроліті, ніж в плівках, отриманих на постійному струмі.

В процесі нагрівання аморфних сплавів Co-W кристалізація починається при температурі вище 740 К з виділенням з аморфної складової фаз кристалічного  $\alpha\text{-Co}$ . При подальшому підвищенні температури вище 850 К відбувається формування фази  $\text{Co}_3\text{W}$  з одночасним збільшенням частки кристалічної фази основного металу. Кінцевими продуктами розпаду аморфних сплавів Co-W при нагріванні є суміш рівноважних фаз  $\alpha\text{-Co}$  та  $\text{Co}_3\text{W}$ .

На кінетику кристалізації аморфних сплавів Co-W впливає не тільки вміст вольфраму натрію у розчині електроліту, а й нерівноважні умови процесу кристалізації при імпульсному електроосадженні. У сплавах з однаковою концентрацією вольфраму, отриманих на імпульсних режимах осадження, початок кристалізації при відпалах зсувається в область більш високих температур, ніж в сплавах, отриманих на постійному струмі.

**Заблудовський В. О.** - доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри фізики;  
**Герасименко Д. В.** - асистент кафедри фізики

- [1] Н.А. Kostin, В.С. Kublanovskij, V.A. Zabludovskij, Impul'snyj jelektroliz (Naukova dumka, Kiev, 1989).
- [2] V.A. Zabludovsky, E.Ph. Shtapenko, R.Ph. Ganich a.o., Transaction of the Institute of Metal Finishing 78(3), 110 (2000).
- [3] M. Tian, X. Feng, Y. Lin, W. Wu, Thin Solid Films. 325, 198 (1998).
- [4] A.M. Ozerov, A.K. Krivcov, V.A. Hamaev, Nestacionarnyj jelektroliz (Nizhnevolzhskoe knizhnoe izdatel'stvo, Volgograd, 1972).
- [5] V.O. Zabludovskij, O.M. Gulivec, E.P. Shtapenko, V.S. Kraeva, R.P. Ganich, O.S. Baskevich, T.E. Dorogan', V.V. Dudkina, Sposib elektrolitichnogo osadzhennja amorfnih splaviv kobal't-vol'fram. Deklaracijnij patent № 20031211241 Ukraїni, S25D5/18. Bjul.№10 15.10.2004.

- [6] V.A. Zabudovsky, E.F. Shtapenko, Transaction of IMF. 5(75), 203 (1997).  
[7] V.A. Zabudovsky, E.F. Shtapenko, Transaction of IMF. 3(76), 105 (1998).

D.V. Gerasymenko, V.O. Zabudovskyi

## **Effect of Pulsed Current Parameters on the Structure of Amorphous Co-W Alloys and Their Thermal Stability**

*B. Lazaryan Dnepropetrovsk National University of Railway Transport, Dnipropetrovsk, Ukraine, [DVG80@mail.ru](mailto:DVG80@mail.ru)*

Methods of X-ray diffraction and differential thermal analysis is investigated of the structure and thermal stability Co-W alloys of electrodeposition at current and pulse currents. It was found the influence of modes of a deposition and concentration in electrolyte the component, which resulting in amorphism, on amorphous state of alloys. It is shown that at increase in the maintenance of tungsten in an alloy or under more nonequilibrium conditions of electrodeposition solidification start shifting to the region of higher temperatures.

**Keywords:** amorphous-crystalline structure, pulse electrolysis, spectral analysis, differential thermal analysis, phase.