

Д.В. Герасименко¹, В.В. Титаренко²

Вивчення ближнього порядку сплавів Co-W, електроосаджених за допомогою імпульсного струму

¹Український державний університет науки і технологій, м. Дніпро, Україна
²НТУ Дніпровська політехніка, м. Дніпро, Україна, tytarenko.valentina@gmail.com

За допомогою імпульсного режиму електроосадження отримані аморфні сплави Co-W. Методами рентгенофазового та спектрального аналізів встановлено, що на аморфізацію сплавів впливають режими осадження та концентрація компонента, що аморфізує (солей вольфрамату натрію) у водному розчині електроліту. При збільшенні вмісту W у сплаві (більше 12 ат.%), сплав формується у рентгеноаморфному стані. Методом рентгеноструктурного аналізу вивчено ближній атомний порядок та визначено розміри областей упорядкованого розташування атомів рентгеноаморфних сплавів Co-W, отриманих методом імпульсного електроосадження. Проведено аналіз радіальної функції розподілу атомів. Зроблено припущення, що атоми кобальту і вольфраму об'єднуються у конфігурації, є неправильними багатогранниками.

Ключові слова: рентгеноаморфний стан, радіальна функція розподілу атомів, області упорядкованого розташування атомів, координаційне число, ближній порядок.

Подано до редакції 29.08.2023; прийнято до друку 19.12.2023.

Вступ

Рентгеноаморфні металеві сплави відносяться до класу матеріалів, що становлять величезний теоретичний та практичний інтерес [1-3]. Вони характеризуються ближнім атомним упорядкуванням і на відміну від кристалів – відсутністю трансляційної симетрії розміщення атомів. Параметрами, що характеризують ближній порядок, є величини найближчих відстаней – перших, других, третіх, визначальних координаційні сфери, і число атомів навколо атома, обраного за початковий, у першій, другій, третій координаційних сферах, тобто. координаційне число. Вивчення ближнього атомного порядку є важливим та актуальним завданням, необхідним для більш глибокого розуміння фізичних процесів та властивостей, що протікають на початкових стадіях формування твердої фази, в умовах далеких від рівноваги [4-7].

Дана робота присвячена дослідженню фазового складу плівок Co-W, електроосаджених за допомогою

імпульсного струму, а також встановленню ближнього порядку рентгеноаморфних сплавів Co-W на основі методів рентгенівського дослідження.

I. Матеріали і методи

Плівки сплаву Co-W отримували електроосадженням з аміачних електролітів наступного складу (г/л): CoSO₄ – 10, C₆H₈O₇ – 60, Na₂WO₄ – 6÷16. Значення pH=11 досягалося додаванням водяного аміаку. Температура електроліту підтримувалася постійною та рівною 333 К. У якості аноду при електроосадженні використовували пластини з чистого кобальту. Це дозволяло тримати постійної концентрації іонів металу, який кристалізується, що позитивно впливало на повторюваність дослідів. Підкладкою при електроосадженні слугувала фольга міді. Фольга для підкладок готувалася у такий спосіб. Спочатку підкладки піддавалися механічному та хімічному поліруванню. Для хімічного полірування

використовувався 5% розчин азотної кислоти. Хімічне полірування зменшувало шорсткість і знімало наклеп, що утворився після механічного полірування. Потім підкладки знежирювали у розчині віденського вапна і промивали у дистильованій воді.

Електроосадження проводили прямокутними імпульсами струму частотою слідування імпульсів 20 Гц і шпаруватістю імпульсів 2. Середня густина струму залишалася постійною і дорівнювала 6 А/дм². Середня густина імпульсного струму підбиралась таким чином, щоб формуюча плівка мала якісний вигляд.

Дослідження фазового складу плівок Co-W проводили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2 у Co-K α випромінюванні. Елементний склад визначали на рентгенівських спектрометрах VRA 20, VRA 30 шляхом вимірювання інтенсивності аналітичних ліній K α для елементів заліза (35 кВ, W – анод), і для фосфору (35 кВ, Rh – анод). Для опису структури рентгеноаморфних систем застосовували функцію радіального розподілу атомів (ФРРА). Для отримання ФРРА проводили фур'є-аналіз кривої експериментальної інтенсивності методом рентгенівської дифракції. Для зняття дифрактограми для побудови ФРРА використовували автоматизований експериментальний комплекс ДРОН-3.0-ІВМ. Зйомка здійснювалася в монохроматизованому Mo-K α -випромінюванні (з вигнутим LiF монохроматором) по точках з інтервалом 0,1 градуса не менше 100 секунд витримки на точку і усереднення по п'яти кривим інтенсивності розсіювання.

II. Результати та їх обговорення

Дослідження фазового складу сплавів Co-W, отриманих електроосадженням за допомогою постійного та імпульсного струмів, показало, що у залежності від концентрації у водному розчині електроліту солей вольфрамату натрію (Na₂WO₄), сплави мають аморфну, аморфно-кристалічну або кристалічну структуру (рис. 1).

Згідно з результатами рентгенофазового аналізу атоми кобальту та вольфраму не об'єднувалися в окремі фази (Co₃W та Co₇W₆). Сплави Co-W, отримані за допомогою імпульсного струму при невеликому вмісті W (менше 12 ат.%) були сумішшю рентгеноаморфної і кристалічної фази (рис.1 б). З порівняння дифрактограм чистого Co (рис.1 а) та сплаву Co₉₀W₁₀ (рис.1 б) випливає, що лінії кристалічної фази на рис. 1 б відповідають лініям α -Co, з чого можна зробити висновок про те, що сплав Co₉₀W₁₀ являє собою твердий розчин W в α -Co. При збільшенні вмісту W у сплаві (більше 12 ат.%), сплав формується у рентгеноаморфному стані, тобто на дифрактограмі цього сплаву відсутні дифракційні максимуми, що відповідають кристалічній фазі на основі α -Co, і спостерігається тільки дифузне гало (рис. 1 в). Таким чином, W є аморфізатором. Зі збільшенням його вмісту у сплаві кількість рентгеноаморфної фази збільшується, а кристалічної фази – зменшується. При досягненні вмісту W у сплаві, що дорівнює 12 ат.% лінії від кристалічної фази на дифрактограмах зникають, тобто сплав формується у рентгеноаморфному стані.

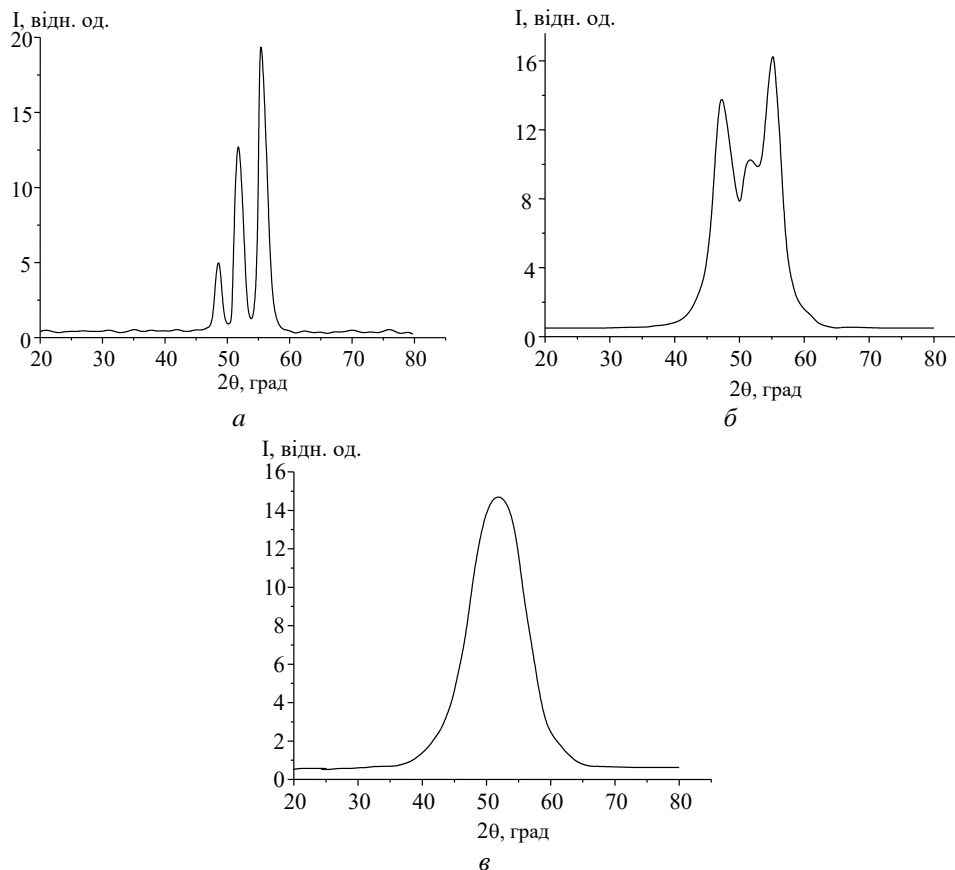


Рис. 1. Інтенсивність розсіювання речовинами: (а) Co; (б) Co₉₀W₁₀; (в) Co₈₄W₁₆.

Розміри областей упорядкованого розташування атомів (ОУРА) рентгеноаморфних сплавів оцінювали за їхньою залежністю від ширини дифракційного максимуму [8]

$$L \approx \lambda / (\Delta 2\theta \cdot \cos \theta),$$

де λ – довжина хвилі; θ – кут дифракції; $\Delta 2\theta$ – ширина дифракційного максимуму.

Отримані значення розмірів ОУРА сплавів

$$G(r) = 4\pi\rho_0(n_1c_1 + n_2c_2)^2r^2 + \frac{2r}{\pi} \int_0^{S_{max}} [i(s) - 1] se^{-as^2} \sin(sr) ds,$$

де n_i – відносне число частинок i -го сорту, ρ_0 – середня міжатомна густина, S – хвильовий вектор, $i(S)$ – поточне значення структурного фактора, $c_i = \left(\frac{F_i^2}{F^2}\right)_{cp}$, F_i – амплітуда розсіювання частинок i -го сорту, $F^2 = n_1F_1^2 + n_2F_2^2$, a – коефіцієнт ослаблення, який знижує хибні максимуми і набуває значень від 0,01 до 0,02 [12]. Середню міжатомну густина ρ_0 для сплавів $Co_{88}W_{12}$ та $Co_{84}W_{16}$ визначали з експерименту. Під час знаходження структурного фактора використовували експериментальні дані рентгенівської дифракції. Нормування кривих інтенсивностей розсіювання проводили за стандартною методикою [13, 14].

На рис. 2 представлені функції радіального розподілу атомів сплавів Co-W із вмістом вольфраму 16 ат. % (рис. 2 а) та 12 ат. % (рис. 2б).

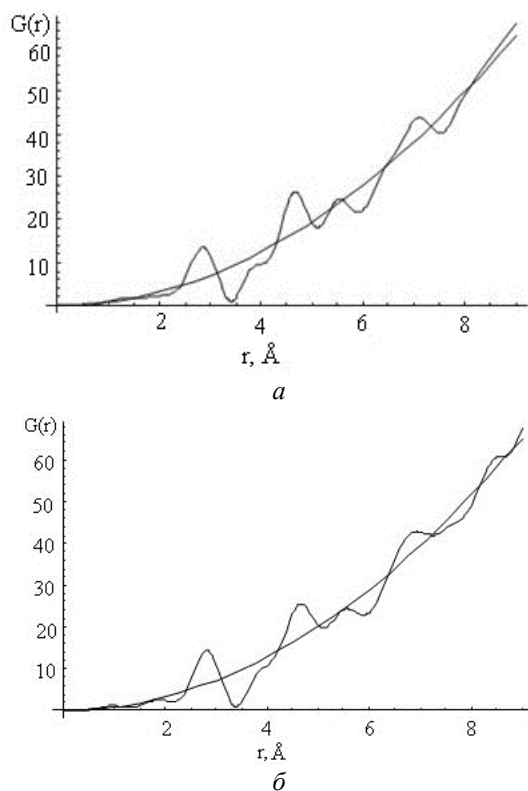


Рис.2. ФРРА для сплавів: (а) $Co_{84}W_{16}$; (б) $Co_{88}W_{12}$.

$Co_{88}W_{12}$ та $Co_{84}W_{16}$ становили відповідно 1,03 нм та 1,27 нм, що узгоджується з літературними даними для рентгеноаморфних матеріалів [9].

Побудова та аналіз ФРРА дозволили отримати дані про те, як впливає впровадження атомів вольфраму у метал на деякі параметри ближнього порядку, тобто. на відстань між найближчими сусідами та число найближчих сусідів. ФРРА бінарної системи знаходили за формулою [10, 11]

Дані аналізу ФРРА, і навіть деякі параметри ближнього порядку аморфного і кристалічного кобальту наведено у таблиці (де r – відстань між найближчими сусідами, Z – координаційне число). Координаційне число визначали методом “симетричної ФРРА” [15].

Таблиця.

Параметри ближнього порядку для Co та сплавів Co-W

Речовина	Стан	r , нм	Z
$Co_{84}W_{16}$	рентгеноаморфний	0,2857	14,61
$Co_{88}W_{12}$	рентгеноаморфний	0,281	14,0
Co	аморфний	0,251	11,0
Co	кристалічний	0,25	12,0

З аналізу отриманих результатів (табл.) випливає, що з підвищенням вмісту вольфраму в сплаві спостерігається збільшення відстані між найближчими сусідами. Це, вочевидь, пов'язано з тим, що радіус вольфраму атома (0,137 нм) перевищує радіус атома кобальту (0,125 нм). При впровадженні атомів вольфраму у кластери, які складаються з атомів кобальту, відбувається їх “розбухання”. Збільшення координаційного числа зі збільшенням вмісту вольфраму у сплаві пов'язане, у свою чергу, зі збільшенням відстані між найближчими сусідами.

Слід звернути увагу на той факт, що хоча в щільних атомних упаковках кількість найближчих сусідів не повинна перевищувати 12, координаційне число рентгеноаморфних сплавів Co-W більше 12. Це, ймовірно, пов'язано з тим, що атоми вольфраму та кобальту поєднуються в неправильні багатогранники, структура яких являє собою області простору, поділені на неправильні поліедри. Такі структури мають підвищену густину.

Висновок

На підставі аналізу ФРРА встановлено, що збільшення вмісту вольфраму в сплаві Co-W призводить до збільшення координаційного числа та відстані між найближчими сусідами. Припущено, що атоми вольфраму та кобальту поєднуються у неправильні багатогранники. Оцінено розміри ОУРА рентгеноаморфних сплавів $Co_{88}W_{12}$ та $Co_{84}W_{16}$, значення яких становлять 1,03 нм та 1,27 нм, відповідно.

- [1] R. Babilas, K. Młynarek-Żak, W. Łoński, D. Łukowiec, T. Warski, A. Radoń, *Study of crystallization mechanism of Al-based amorphous alloys by in-situ high temperature X-ray diffraction method*. Scientific reports, 12, 5733 (2022); <https://doi.org/10.1038/s41598-022-09640-9>.
- [2] M. Nabiatek, B. Jez, K. Bloch, J. Gondro, K. Jez, A. V. Sandu, P. Pietrusiewicz, *Relationship between the shape of X-ray diffraction patterns and magnetic properties of bulk amorphous alloys $Fe_{65}Nb_5Y_{5+x}Hf_{5-x}B_{20}$ (where: $x = 0, 1, 2, 3, 4, 5$)*. Journal of Alloys and Compounds, 820, 153420 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153420>.
- [3] L. Nascimento, A. Melnyk, *Characterization of amorphous alloy $Co_{87}Nb_{46}B_{15}$* . Journal of the Chilean Chemical Society, 62(2), (2017); <https://doi.org/10.4067/S0717-97072017000200017>.
- [4] A. Lass Eric, Z. Aiwu, G.J. Shiflet, S. Joseph Poon, *A short-range ordering description of amorphous metal alloys using the central atoms model*. Acta Materialia, 58(16), 5460 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.06.022>.
- [5] W. Feng, Y. Qi, S. Wang, *Effects of Short-Range Order on the Magnetic and Mechanical Properties of $FeCoNi(AlSi)_x$ High Entropy Alloys*. Metals 7(11), 482 (2017); <https://doi.org/10.3390/met7110482>.
- [6] C. Wolverton, V. Ozolins, A. Zunger, *Short-range-order types in binary alloys: a reflection of coherent phase stability*. Journal of Physics: Condensed Matter, 12(12), 2749 (2000); <https://doi.org/10.1088/0953-8984/12/12/314>.
- [7] Soo-Hwan Lee, *Structure, energetics, and bonding of amorphous Au–Si alloys*. The Journal of Chemical Physics, 127(22), 224710 (2007); <https://doi.org/10.1063/1.2815326>.
- [8] I.K. Bdikin, G.K. Strukova, D.V. Matveev, S.A. Zver'kov, V.V. Kedrov, G.V. Strukov, *Nanocrystalline films in the Ag-Ni system*. Physics and Technology of Thin Films, 265 (2004); https://doi.org/10.1142/9789812702876_0020.
- [9] A.N. Gulivets, V.A. Zabludovskii, A.S. Baskevich, *Structural transformations in Co-P alloys produced by pulse-current electrodeposition*. Russian Metallurgy (Metally), 266 (2006); <https://doi.org/10.1134/S0036029506030141>.
- [10] G.A. Melnikov, V.N. Vervevko, A.V. Polyansky, *Thermophysical and Acoustic Liquid Properties in the Framework of the Cluster Theory*. International Journal of Thermophysics, 32, 901 (2011); <https://doi.org/10.1007/s10765-011-0973-3>.
- [11] Y.A. Skakov, *Structure of amorphous metallic alloys and the conditions of amorphization*. Metal Science and Heat Treatment, 42, 377 (2000); <https://doi.org/10.1023/A:1004818206274>.
- [12] G.E. Abrosimova, *Evolution of the structure of amorphous alloys*. Physics-Uspekhi, 54(12), 1227 (2011); <https://doi.org/10.3367/UFNe.0181.201112b.1265>.
- [13] [13]. A.A. Bunaciu, E. G. Udriştoiu, H.Y. Aboul-Enein, *X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications*. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 45(4), 289 (2015); <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616>.
- [14] [14]. G. Kőrösy, K. Tomolya, D. Janovszky, *Evaluation of XRD Analysis of Amorphous Alloys*. Materials Science Forum, 729, 419 (2013); <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.729.419>.
- [15] J. M. Ziman, *The Physics of Metals* (Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2011).

D.V. Gerasimenko¹, V.V. Tytarenko²

Study of the short-range order of Co-W alloys electrodeposited using pulse current

¹Ukrainian State University of Science and Technologies, Dnipro, Ukraine,²Dnipro University of Technology, Dnipro, Ukraine, tytarenko.valentina@gmail.com

Pulsed electrodeposition modes allowed to obtain amorphous Co-W alloys. Using X-ray phase and spectral analysis methods, it was established that the deposition modes and the concentration of the amorphizing component (sodium tungstate salts) in an aqueous electrolyte solution affect the amorphization of alloys. The short-range atomic order was studied by X-ray diffraction analysis and the sizes of the regions of ordered arrangement of atoms were determined in X-ray amorphous Co-W alloys obtained by pulsed electrodeposition. The radial distribution function of atoms was analysed. The assumption is made that cobalt and tungsten atoms combine into configurations that are irregular polyhedrons.

Keywords: X-ray amorphous state, radial distribution function of atoms, regions of ordered arrangement of atoms, coordination number, short-range order.