

© М. Д. САХНЕНКО, І. Ю. ЄРМОЛЕНКО, А. М. КОРОГОДСЬКА, Г. В. КАРАКУРКЧІ,
Н. В. ГОРОХІВСЬКА
**ФОРМУВАННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ ПОКРИВІВ З МАГНІТНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ В
ЕЛЕКТРОМАГНІТНОМУ ПОЛІ**

У статті представлено та проаналізовано результати дослідження впливу постійного магнітного поля на процеси електроосадження металів родини феруму та їх сплавів. Проведені дослідження вказують на ефект пришвидшення осаження, покращення морфології поверхні і твердості отриманих покриттів. Композиційні покриття, нанесені під впливом постійного магнітного поля, можуть мати вищу корозійну тривкість, покращені фотокаталітичні та магнітні властивості, ніж ті, які отримані за його відсутності. Встановлено, що наявність постійного магнітного поля змінює хімічний склад досліджуваного матеріалу. Відбувається збільшення феромагнітної і зменшення діамангнітної складової. Для оцінки магнітних властивостей було обрано зразки покриттів Fe-Co-W і Fe-Co-Mo, осаджених уніполярним імпульсним струмом за різної тривалості електролізу, що зумовлено відмінністю товщини і розподілу компонентів. Отримані результати дозволяють зробити припущення, що у нерівноважному процесі електроосадження в тернарних сплавах утворюються кластери з ближнім порядком, характерним для низки інтерметалевих немагнітних сполук, що зумовлює зниження намагніченості насичення сплаву. Покриття Fe-Co-W характеризуються більш високими значеннями коерцитивної сили порівняно з аморфними сплавами, в яких немагнітним компонентом виступають елементи P, B, Si. Вірогідно, для сплаву Fe-Co-W великі кластери, що мають композиційний порядок, подібний до розташування атомів у парамагнітній інтерметалевій фазі з вольфрамом, поряд з шорсткістю поверхні і вільним об'ємом, відіграють помітну роль у перемагнічуванні. Отримані результати дозволяють віднести одержані гальванічні сплави Fe-Co-W до магнітотвердих, а Fe-Co-Mo – до магнітом'яких матеріалів, що у поєднанні з високою мікротвердістю відкриває перспективи для використання таких систем у виробництві магнітних елементів для запису і відтворення інформації та мікроелектромеханічних систем відповідно. За допомогою належним чином спроектованих структур поля можуть бути створені нові магнітні наноструктури та новий рівень контролю за промисловими каталітичними та гальванічними процесами.

Ключові слова: постійне магнітне поле; метали родини феруму; електроосадження; коерцитивна сила; намагніченість насичення; петля гістерезису.

© Н. Д. САХНЕНКО, И. Ю. ЕРМОЛЕНКО, А. Н. КОРОГОДСКАЯ, А. В. КАРАКУРКЧИ,
Н. В. ГОРОХОВСКАЯ
**ФОРМИРОВАНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ
С МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ В ЭЛЕКТРОМАГНИТНОМ ПОЛЕ**

В статье представлены и проанализированы результаты исследования влияния постоянного магнитного поля на процессы электроосаждения металлов семейства железа и их сплавов. Проведенные исследования указывают на эффект ускорения осаждения, улучшения морфологии поверхности и твердости полученных покрытий. Композиционные покрытия, нанесенные под воздействием постоянного магнитного поля, могут иметь более высокую коррозионную стойкость, улучшенные фотокаталитические и магнитные свойства, чем полученные в его отсутствие. Установлено, что наличие постоянного магнитного поля изменяет химический состав изучаемого материала. Происходит увеличение ферромагнитной и уменьшение диамагнитной составляющей. Для оценки магнитных свойств были выбраны образцы покрытий Fe-Co-W и Fe-Co-Mo, осажденных уніполярным импульсным током при разной продолжительности электролиза, что обусловлено отличием толщины и распределения компонентов. Полученные результаты позволяют предположить, что в неравновесном процессе электроосаждения в трехкомпонентных сплавах образуются кластеры с ближним порядком, характерным для ряда интерметаллических немагнитных соединений, что приводит к снижению намагнитченности насыщения сплава. Покрытия Fe-Co-W характеризуются более высокими значениями коэрцитивной силы по сравнению с аморфными сплавами, в которых немагнитным компонентом выступают элементы P, B, Si. Вероятно, для сплава Fe-Co-W большие кластеры, имеющие композиционный порядок, подобный расположению атомов в парамагнитной интерметаллической фазе с вольфрамом, наряду с шероховатостью поверхности и свободным объемом, играют заметную роль в перемагнитывании. Полученные результаты позволяют отнести полученные гальванические сплавы Fe-Co-W к магнитотвердым, а Fe-Co-Mo – к магнитомягким материалам, что в сочетании с высокой микротвердостью открывает перспективы для использования таких систем в производстве магнитных элементов для записи и воспроизведения информации и микроелектромеханических систем соответственно. С помощью правильно спроектированных структур поля могут быть созданы новые магнитные наноструктуры и новый уровень контроля за промышленными каталитическими и гальваническими процессами.

Ключевые слова: постоянное магнитное поле; металлы семейства железа; электроосаждение; коэрцитивная сила; намагнитченность насыщения; петля гистерезиса.

© M. D. SAKHNENKO, I. YU. YERMOLENKO, A. M. KOROHODSKA, G. V. KARAKURKCHI,
N. V. HOROHIVSKA
**FORMATION OF COMPOSITE COATINGS WITH MAGNETIC PROPERTIES
IN AN ELECTROMAGNETIC FIELD**

The article presents and analyzes the results of the study of the influence of a constant magnetic field on the electrodeposition processes of the ferrum family metals and their alloys. The studies performed indicate the effect of accelerating deposition, improving the surface morphology and hardness of the obtained coatings. Composite coatings applied under the influence of a constant magnetic field can have higher corrosion resistance, improved photocatalytic and magnetic properties than those obtained without it. It has been established that the presence of a constant magnetic field changes the chemical composition of the studied material. There is an increase in the ferromagnetic and a decrease in the diamagnetic component. To assess the magnetic properties, samples of Fe-Co-W and Fe-Co-Mo coatings deposited by unipolar pulsed current at different electrolysis durations were selected, which is due to the difference in the thickness and distribution of the components. The results obtained suggest that in the nonequilibrium process of electrodeposition in three-component alloys, clusters with a short-range order characteristic of a number of intermetallic nonmagnetic compounds are formed, which leads to a decrease in the saturation magnetization of the alloy. The Fe-Co-W coatings are characterized by higher values of the coercive force compared to amorphous alloys, in which the elements P, B, Si act as a non-magnetic component. Probably, for the Fe-Co-W alloy, large clusters with a compositional order similar to the arrangement of atoms in the paramagnetic intermetallic phase with tungsten, along with surface roughness and free volume, play a significant role in magnetization reversal. The results obtained make it possible to classify the obtained Fe-Co-W galvanic alloys as magnetically hard, and Fe-Co-Mo as magnetically soft materials, which, in combination with high microhardness, opens up prospects for the use of such systems in the production of magnetic elements for recording and reproducing information and microelectromechanical systems respectively. With properly designed field structures, new magnetic nanostructures and a new level of control over industrial catalytic and electroplating processes can be created.

Keywords: constant magnetic field; metals of the ferrum family; electrodeposition; coercive force; saturation magnetization; hysteresis loop.

© М. Д. Сахненко, І. Ю. Єрмоленко, А. М. Корогодська, Г. В. Каракуркчі, Н. В. Горохівська, 2022

Вступ. Дослідження впливу постійного магнітного поля на перебіг процесів електролізу становить актуальну проблему впродовж тривалого часу. Предметом таких пошукових теоретичних та дослідно-практичних робіт найчастіше всього є формування покриттів на основі металів, сплавів та композитів [1].

У теперішній час багатьма авторами опубліковано результати, включаючи огляди, в яких розглянуто вплив магнітного поля на властивості електролізу, кінетику електродних процесів, масоперенесення та зміни властивостей електроосаджених металів, сплавів та композитів [2, 3]. За результатом таких досліджень встановлено вплив сили Лоренца на процеси електроосадження, що дозволяє отримати матеріали із покращеними властивостями та скоротити час проведення процесу [4]. Крім визначення впливу постійного магнітного поля у багатьох роботах досліджено неоднорідні магнітні поля та можливості їх впливу на хімічні процеси [5-7], оскільки неоднорідні магнітні поля можуть викликати зміни потоку, концентрації та конвекції рідини.

Метою даної статті є узагальнення найважливіших досліджень щодо впливу постійного магнітного поля на електроосадження сплавів на основі перехідних металів, зокрема родини феруму та попереднє визначення їх властивостей.

Аналіз попередніх досліджень. Контроль параметрів електроосадження дозволяє отримати металеві покриття різного функціонального призначення. Постійне магнітне поле, прикладене під час електроосадження металу, змінює перебіг процесу електролізу, а, отже, і властивості покриття.

З огляду на поставлену мету доцільним є розгляд впливу постійного магнітного поля на процеси електроосадження металів родини феруму та сплавів на їх основі, які за своєю природою є феромагнетиками.

Найбільш дослідженим феромагнітним металом є залізо [8, 9]. Автори [10] досліджували потенціостатичне електроосадження заліза з електроліту FeSO_4 в магнітних полях 0–5 Тл. Електроно-мікроскопічним аналізом підтверджено, що зерна заліза, осаджені під впливом магнітного поля, більш округлі, ніж ті, які осаджені без впливу поля. До таких же висновків дійшли автори [11], які досліджували вплив магнітних полів до 1 Тл, прикладених паралельно або перпендикулярно до поверхні робочого електрода при осадженні покриття з електроліту FeSO_4 . Виявлено, що гранична густина струму і швидкість осадження під впливом магнітного поля зростають. Морфологія осадженого заліза також змінилася – покриття є більш однорідними у присутності паралельного магнітного поля, але в перпендикулярному полі зерна є орієнтованими в напрямку магнітного поля. У паралельно прикладеному магнітному полі покриття є грубішими, ніж отримані без магнітного поля. Дослідники не виявили жодних змін у кристалографічній структурі електроосадженого заліза.

Авторами [12] проведено дослідження електрохімічної поведінки кобальту в присутності постійних магнітних полів до 1 Тл, розташованих паралельно і перпендикулярно до поверхні робочого електрода. Встановлено, що за наявності паралельно прикладеного магнітного поля загальна маса покриття кобальтом була більшою, ніж за відсутності поля. Наголошено, що це зумовлено збільшенням граничної густини струму зі збільшенням напруженості поля. У випадку перпендикулярно прикладеного магнітного поля відзначено, що маса осадженого кобальту і граничний струм зменшується зі збільшенням напруженості магнітного поля. Покриття, отримані під впливом магнітного поля, мають більш однорідну морфологію, ніж отримані без магнітного поля. Авторами [12] досліджено вплив магнітних полів 0–5 Тл на зміну мікроструктури електроосаджених плівок кобальту. Осадження відбувалось на мідному електроді при постійному струмі з розчину CoSO_4 , H_3BO_3 та CoCl_2 при $\text{pH} = 1,5$. Встановлено, що потенціал катода під час електроосадження зсувався до більш позитивних значень при зростанні напруженості магнітного поля. Вивчено морфологію утворених плівок кобальту, нанесених в магнітному полі 0, 3 і 5 Тл, та встановлено, що значних змін у морфології покриттів не відбувається. Єдиною зміною, яка відбулася в магнітному полі понад 3 Тл, було подовження зерен металу. Автори дійшли висновку, що це явище може бути пов'язане з включенням атомарного водню до шару кобальту.

Описані вище явища можна пояснити впливом магнітного поля, характерним саме для феромагнетиків. Цей ефект є результатом зсуву стаціонарного потенціалу до більш негативних значень внаслідок переміщення доменів у феромагнітному металі. Як було запропоновано в роботі [9], у випадку феромагнітних металів електрони протилежних спінів мають різну щільність станів на енергетичних рівнях Фермі. Ця різниця викликає зсув хімічного потенціалу в електронній системі феромагнітного електрода і на межі електрод – розчин відбувається зсув електродного потенціалу. Менший розмір зерен металу під впливом магнітного поля можна пояснити посиленням процесів масообміну. Завдяки магнітній конвекції іони потрапляють в приелектродний простір кожного металевого зерна, що призводить до їх зменшення та подібності за розміром [10].

Автори цитованих вище статей погоджуються, що магнітне поле впливає лише на стадію дифузійного переносу, але не змінює кінетику реакції [14]. Можна припустити, що при електроосадженні металів під дією магнітного поля важливим фактором є виділення водню, який впливає на електрохімічний процес і морфологію покриттів. Під час осадження металу постійне магнітне поле може збільшити швидкість масопереносу катіонів водню до поверхні катода [9, 11, 15], а бульбашки водню, що утворюються, можуть викликати несущільності покриття. Наявність магнітного поля прискорює десорбцію бульбашок водню і, таким чином, призводить до утворення більш однорідних шарів покриття [12].

Багатьма авторами відзначається, що механізми електроосадження металів і сплавів подібні, але у випадку сплавів відбувається дві або навіть більше паралельних реакцій, що дозволяє отримати сплав з декількох металів з різними електродними потенціалами. Зрозуміло, що склад сплаву буде змінюватися залежно від потенціалу електрода, у випадку двох подібних реакцій зміна електродного потенціалу спричинить лише незначну зміну складу отриманого сплаву. У випадку реакцій, які перебігають за різними механізмами, незначна зміна потенціалу призводить до різкої зміни складу сплаву. Під час осаждения сплавів присутні термодинамічні ефекти, а склад і властивості покриттів залежать від складу розчину та концентрації іонів.

Зазначимо, що застосування магнітного поля під час електроосадження дає можливість отримувати сплави з різноманітними і покращеними експлуатаційними властивостями [16]. Дослідженнями [17, 18–20] встановлено, що наявність постійного магнітного поля суттєво впливає на морфологію наноструктурних сплавів, а парамагнітні метали, які осаджуються самостійно, можуть бути електроосажені за присутності феромагнітних металів за присутності магнітного поля.

Автори [21] вивчали потенціостатичне осаждение сплавів Co-Fe в магнітному полі до 1 Тл з розчинів CoSO_4 , FeSO_4 і Na_2SO_4 на платиновому робочому електроді. У випадку магнітного поля, паралельного поверхні електрода, гранична густина струму та швидкість осаждения збільшуються, а в полі, перпендикулярному робочій поверхні електрода, змін граничної густини струму та швидкості осаждения не зафіксовано. При високому потенціалі (-1600 мВ за ртутно-сульфатним електродом порівняння) наявність магнітного поля призводить до інгібування більш благородного металу, яке зростає разом із збільшенням концентрації іонів заліза в розчині.

Досліджено вплив постійного магнітного поля на електроосадження кобальтових сплавів за постійного магнітного поля з напруженістю від 0 до 1,2 Тл, прикладеного перпендикулярно або паралельно поверхні електрода. Електроосадження сплавів проводили з розчинів CoSO_4 (основний інгредієнт), Na_2MoO_4 і Na_2WO_4 з добавками (цитрат натрію, ЕДТА, сульфатна кислота). Встановлено, що сплави Co-W, Co-Mo, Co-Mo-W, осажені за присутності магнітного поля, були більш гладкими, щільними та суцільними, ніж у відсутності поля. Зерна, утворені в присутності постійного магнітного поля, були меншими за розмірами. У дослідженнях [18, 20, 22] кореспондується збільшення вмісту основного інгредієнта – кобальту під дією постійного магнітного поля. Дослідження сплаву Co-Mo-W [19] показало, що зміна складу сплаву залежать від концентрації інгредієнтів в електроліті, і можна припустити, що наявність магнітних полів не впливає на їх вміст. У сплавах Co-W [18], нанесених під впливом постійного магнітного поля, спостерігалось відхилення в деяких площинах кристала. Кут відхилення залежить від величини магнітного поля і становить від 15° до 20° .

Автори [23] досліджували вплив магнітного поля на потенціостатичне осаждение сплавів Co-Ni-Mo на платиновому дисковому електроді. Використано різні концентрації $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ та $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ у досліджуваних розчинах. Помічено, що після осаждения сплаву в магнітному полі, паралельному поверхні електрода, вміст кобальту збільшився, а вміст нікелю зменшився. Густина струму зростала в присутності магнітного поля. Електронно-мікроскопічними дослідженнями встановлено, що поверхня сплавів стала більш гладкою та компактною, а розмір зерен зменшився. Як спостерігалось в усіх дослідженнях щодо сплавів з кобальтом, як основним інгредієнтом електроліту, кількість цього феромагнітного металу в сплаві, електроосаженному під впливом постійного магнітного поля, завжди була більшою, ніж без впливу магнітного поля. Причиною цього явища може бути швидкість транспортування частинок кобальту, яка збільшується через магнітну конвекцію. Потенціал осаждения менш благородних металів змінюється через взаємодію між компонентами, і стає можливим спільне осаждение кобальту та інших металів [23]. Інша ситуація у випадку сплаву з двома феромагнітними металами [21]. При високому потенціалі кількість більш благородного металу була нижчою в сплаві, осаженному в магнітному полі, що може бути пов'язано з утворенням гідроксидів металів [24]. При осаженні металевих сплавів існує кілька характерних ефектів прикладеного магнітного поля. По-перше, у цитованих дослідженнях товщина сплаву була меншою під дією магнітного поля, прикладеного перпендикулярно до поверхні електрода, що викликане зменшенням товщини дифузійного шару, оскільки сила Лоренца діє на іони та викликає збільшення швидкості масопереносу та виділення водню. Посилення тенденції до виділення водню призводить до зменшення товщини покриттів. Це явище не виражено в паралельному магнітному полі. По-друге, підвищення твердості сплавів зумовлене магнітогідродинамічним ефектом [25] – підвищення однорідності поверхні викликає рух дислокацій, що призводить до зміцнення покриття. Підвищена шорсткість покриттів, отриманих у сильному магнітному полі, також може бути викликана посиленням виділенням водню.

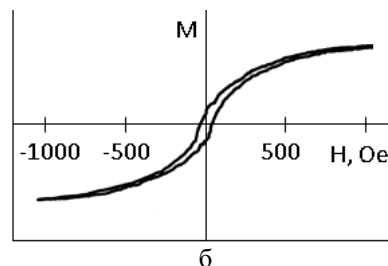
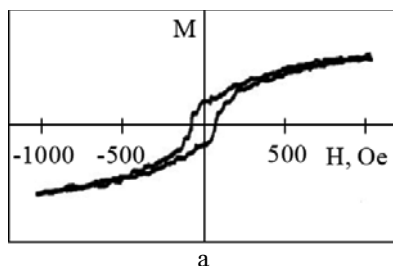
Різнманітність використань постійного магнітного поля відкриває перспективи його застосування в багатьох галузях промисловості, науки, медицини. Із наведеного можна зробити декілька важливих висновків. Прискорення швидкості електроосадження металевих сплавів під впливом магнітного поля створює можливості для поліпшення властивостей металевих покриттів, зокрема, можна очікувати підвищення корозійної стійкості металів. Однак вплив постійного магнітного поля на більш складні процеси досі не до кінця вивчений. Пошук вирішення цієї проблеми та нових застосувань постійного магнітного поля може бути цікавим для різних наукових напрямків досліджень.

Матеріали та методи. Магнітні властивості тернарних покриттів, безумовно, залежать від загального вмісту заліза і кобальту та фазового складу

матеріалів, однак слід враховувати і анізотропію властивостей тонких плівок [26].

Оскільки вміст сплавотвірних металів у сплаві змінюється від підкладки до поверхневих шарів покриття, вбачається доцільним визначення залежності магнітних властивостей від товщини осаду, що дозволить отримати додаткову інформацію щодо структури сплавів і визначити можливі галузі застосування синтезованих матеріалів.

Потрійні покриття наносили на мідну підкладку. Попередня підготовка поверхні зразків включала механічне полірування, знежирення, хімічне травлення в суміші 50 % нітратної та 50 % сульфатної кислот, ретельне промивання дистильованою водою та висушування. Покриття Fe-Co-W і Fe-Co-Mo були сформовані з комплексної ванни, що містить сульфат заліза (III) 0,050 – 0,075 М, сульфат кобальту 0,15 – 0,20 М, вольфрамат натрію (молібдат натрію) 0,06 М, цитрат натрію 0,4 – 0,5 М, сульфат натрію 0,15 М і кислота борна 0,1 М. Усі електроліти готували з аналітично чистих реактивів, розчинених у невеликій кількості дистильованої води з наступним перемішуванням розчинів у певній послідовності, виходячи з результатів дослідження іонної рівноваги [27]. Значення рН регулювали в межах 4,0 – 4,6



додаванням сульфатної кислоти або гідроксиду натрію. Кислотність розчинів контролювали рН-метром рН-150М зі скляним електродом ЕСЛ-6307. Температуру електроліту під час осадження змінювали в діапазоні 25 – 35 °С. Плівки Fe-Co-W(Mo) наносилися двома режимами: постійним струмом з густиною струму 2 – 5 А/дм² та імпульсним струмом з амплітудою 4 – 6 А·дм⁻² при діапазоні часу імпульс/пауза 2 – 50 мс [28]. Як планарні аноди використовували пластини зі сталі AISI 304; співвідношення площ катода та анода становило 1:10,

об'ємну густину струму підтримували на рівні 2 А/дм³. Хімічний склад покриттів визначали методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDS) [29] на електронно-зондовому мікроаналізаторі Oxford INCA Energy 350, інтегрованому в систему SEM. Рентгенівське випромінювання збуджувалося опроміненням зразків пучком електронів з енергією 15 кеВ. Вміст компонентів (у перерахунку на метал) в покриттях представлено в ат.%. Структуру осадів досліджували методом рентгеноструктурного аналізу на дифрактометрі (ДРОН-2.0) у випромінюванні кобальтового анода та CuK α -випромінювання. Рентгенограми записували в дискретному режимі з кроком $2\theta = 0,1^\circ$ з експозицією в кожній точці 20 с; робоча напруга становила 35 кВ, струм – 20 мА. Мікротвердість Нц вимірювали приладом ПМТ-3 з алмазною пірамідкою при навантаженні 50 г і 100 г; діагональ відбитка вимірювали окулярним мікрометром МОБ-1-15 (збільшення мікроскопа – $\times 500$). Магнітні характеристики тонких плівок Fe-Co-Mo(W) вимірювали за допомогою вібраційного магнітометра в полях до 5000 Ое. Коерцитивну силу Нс і поле насичення Нs визначали петлями гістерезису, виміряними в полях, прикладених у площині зразка.

Результати та обговорення. Для оцінки магнітних властивостей обрано зразки покриттів Fe-Co-W і Fe-Co-Mo, осаджених уніполярним імпульсним струмом за різної тривалості електролізу, що зумовлює відмінності товщини і розподілу компонентів. Оцінку магнітних властивостей досліджуваних зразків покриттів здійснювали за величинами коерцитивної сили Нс, намагніченості насиченості σ_s і залишкової намагніченості σ_R , визначених за отриманими петлями гістерезису (рис. 1, 2).

Рисунок 1 – Петлі гістерезису покриття Fe-Co-W за тривалості електролізу: а – 1 хв, б – 10 хв

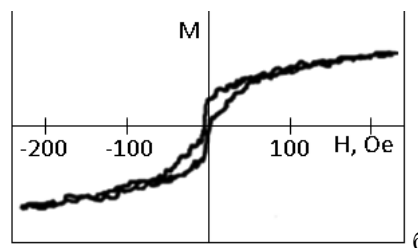
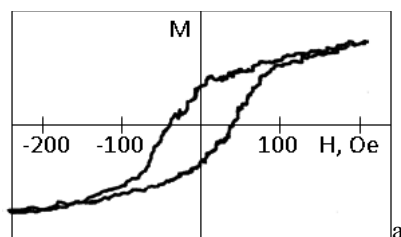


Рисунок 2 – Петлі гістерезису покриття Fe-Co-Mo за тривалості електролізу: а – 1 хв, б – 10 хв

Експеримент проводили при кімнатній температурі із застосуванням магнітометру у полях в межах від 1000 Ое до 5000 Ое. Чутливість приладу становила 0,1 Гс·см³·г⁻¹, похибка

вимірювань магнітних характеристик $\pm 2\%$. Лінії поля були направлені паралельно поверхні плівки.

Результати досліджень [29] демонструють нелінійне зростання магнітних моментів, що

відносяться до одиниці поверхні (M/S), зі збільшенням тривалості осадження (рис. 3).

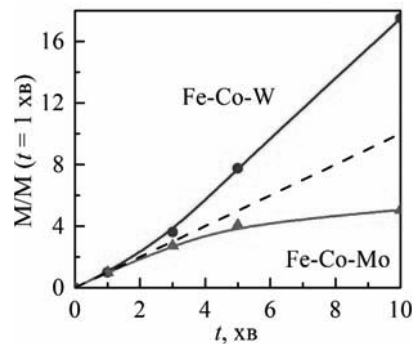


Рисунок 3 – Відносне зміння магнітного моменту покриттів Fe-Co-W і Fe-Co-Mo залежно від часу осадження

Швидкість зміння M/S прискорюється в сплавах, які містять вольфрам, і сповільнюється у молібденвмісних тернарних покриттях. Як відомо, намагніченість насичення зменшується зі збільшенням вмісту немагнітного легуючого компоненту [30]. Отже, слід очікувати нерівномірного розподілу феромагнітних фаз за товщиною покриття для зразків зі збільшенням часу осадження. У системах, що містять вольфрам, кількість феромагнітних фаз зростає у поверхневих шарах покриття, а у молібденвмісних системах – навпаки зменшується. Якісно це відбиває зміння вмісту вольфраму (молібдену) за профілем перетину покриття по нормалі до поверхні. Водночас, кількісні оцінки намагніченості сплавів, проведені у припущенні, що сплав є однорідною сумішшю хаотично упакованих двох видів магнітних і одного виду немагнітних атомів (модель щільної випадкової упаковки твердих сфер), становлять більш високі значення, ніж розраховані на основі експериментально отриманих значень магнітного моменту і товщині покриттів. Так, для аморфного сплаву величина спонтанної намагніченості визначається як співвідношення добутку середньої густини сплаву на середній магнітний момент, який визначається тільки величиною магнітного моменту магнітних атомів і їх концентрацією в сплаві, до середньої атомної молярної маси даного складу сплаву [31].

Оцінки спонтанної намагніченості, атомної концентрації компонентів і розрахункових величин середньої густини сплавів ($\sim 9,4 - 9,8 \text{ г/см}^3$ для Fe-Co-W і $\sim 8,4 \text{ г/см}^3$ для Fe-Co-Mo) та середньої молярної маси (70 г/моль і 62 г/моль відповідно) при $\beta = 1$ показують значення намагніченості в межах $\sim 1320 - 1380 \text{ Гс}$ для зразків покриття, що містить вольфрам, та $\sim 1290 - 1350 \text{ Гс}$ для покриттів Fe-Co-Mo. Проте, значення намагніченості, розраховані за експериментально встановленими магнітними моментами в полях, де досягається стан, близький до магнітного насичення, становили менше ніж 680 Гс для вольфрамвмісних і менше ніж 90 Гс для молібденвмісних покриттів. Така розбіжність розрахунків і експериментальних даних пов'язана з тим, що будова реальних аморфних покриттів істотно відрізняється від системи рівномірно розподілених різновидних атомів.

Відомо [32, 33], що металургійні сплави аналогічного складу в стані термодинамічної рівноваги складаються з нанодисперсних феромагнітних фаз (твердих розчинів вольфраму і молібдену в $\alpha\text{-Fe}$ та Co) і слабомагнітних (парамагнітних) фаз, таких як інтерметаліди типу μ -фази Fe_2W , Fe_7W_2 , CoW, Co_3W (на рис. 4 позначена як θ -фаза).

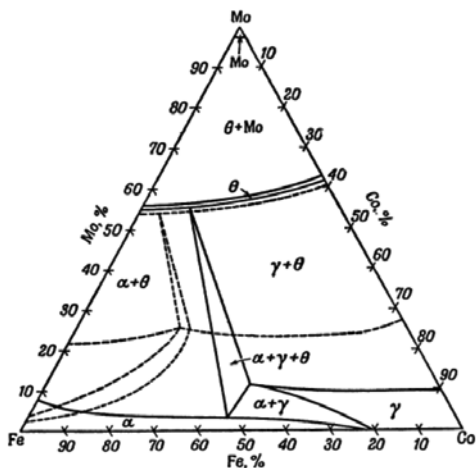


Рисунок 4 – Діаграма фазових рівноваг металургійних сплавів систем Fe-Co-Mo (W) при 20 °C (суцільні лінії) та при 1300 °C (пунктирні лінії) [32]

Отримані результати дозволяють зробити припущення, що у нерівноважному процесі електроосадження в тернарних сплавах утворюються кластери з подібним ближнім порядком, характерним для низки інтерметалевих немагнітних сполук, що зумовлює зниження намагніченості насичення сплаву.

На користь цього припущення свідчать дифрактограми, отримані для покриттів Fe-Co-W і Fe-Co-Mo, осаджених імпульсним електролізом (рис. 5), на яких виявляються фази інтерметалідів різного складу.

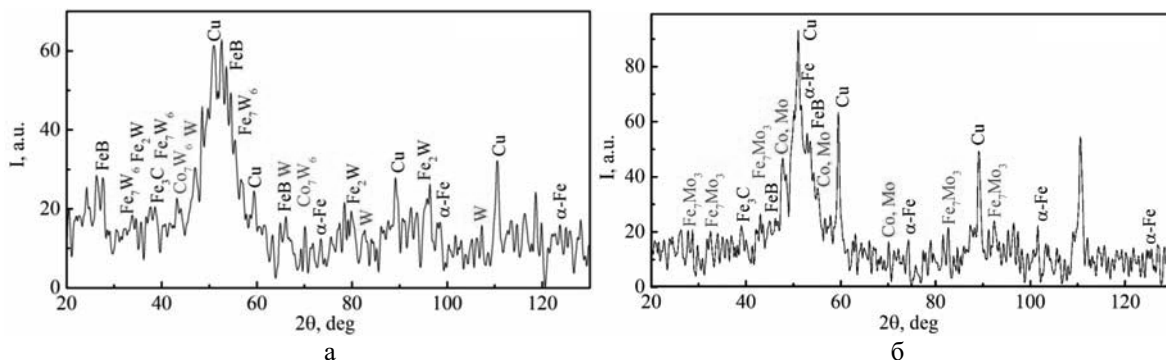


Рисунок 5 – XRD-спектри сплавів:

а – сплав Fe-Co-W, осаджений імпульсним струмом, $i = 5 \text{ A/дм}^2$, $t_i/t_n = 5 \text{ мс/5 мс}$,
 б – сплав Fe-Co-Mo, осаджений імпульсним струмом, $i = 3 \text{ A/дм}^2$, $t_i/t_n = 2 \text{ мс/5 мс}$

Аналіз петель гістерезису виявляє суттєві відмінності в магнітній поведінці сплавів Fe-Co-W і Fe-Co-Mo (рис. 1, 2). Для обох сплавів в інтервалі насичення спостерігається згладжування петлі гістерезису, що підтверджує формування аморфної структури. Проте, ефект згладжування форми петлі гістерезису для плівки Fe-Co-Mo виявляється менш вираженим, ніж для Fe-Co-W. Форма петлі гістерезису сплаву Fe-Co-W дещо змінюється при збільшенні часу осадження, але спостерігається поступове зменшення коерцитивної сили H_C від 70 Oe до 30 Oe. Навпаки, форма петлі гістерезису сплаву Fe-Co-Mo суттєво трансформується з часом електролізу: спостерігається ступінчастий характер насичення як намагнічування, так і розмагнічування, який стає більш вираженим зі збільшенням часу осадження. Це свідчить про формування в покриві двох магнітних фаз симбатно товщині одержаного осаду. Величина коерцитивної сили покриву Fe-Co-Mo істотно

зменшується за тривалості осадження більше 3 хв і не перевищує 10 Oe [34].

Як відомо, величина коерцитивної сили аморфних і кристалічних матеріалів визначається одними й тими ж чинниками. При перемагнічуванні шляхом зміщення доменних меж розглядаються різні варіанти закріплення цих меж на неоднорідностях різного виду. Так, в аморфних плівках, отриманих загартуванням з розплаву, величина коерцитивної сили складається з внесків від флуктуацій обмінної взаємодії і локальної анізотропії, хімічного ближнього порядку, нерівностей поверхні, а в сплавах з ненульовий константою магнітострикції – також від неоднорідностей напружень всередині матеріалу. При цьому кількісний внесок двох останніх чинників у величину коерцитивної сили вважається найсуттєвішим. Формули для розрахунку кожної складової досить складні, але показано, що внесок поверхневої складової в H_C змінюється прямо

пропорційно відношенню локальної нерівності до товщини шару (тобто, при збільшенні товщини і збереженні рельєфу коерцитивної сила має зменшуватись). Неоднорідності внутрішніх напружень пов'язані з існуванням вільного об'єму, що утворюється при загартуванні розплаву, і ця складова коерцитивної сили пропорційна щільності таких ділянок. Слід очікувати, що такі ж, але більш виражені, чинники впливають на величину коерцитивної сили в аморфних електролітичних покриттях. Паралельна реакція виділення водню сприяє появі ділянок вільного об'єму та полів напружень. Покриви Fe-Co-W характеризуються більш високими значеннями H_C порівняно з аморфними сплавами, в яких немагнітним компонентом виступають елементи P, B, Si. Вірогідно, для сплаву Fe-Co-W великі кластери, що мають композиційний порядок, подібний до розташуванню атомів у парамагнітній інтерметалевій фазі з вольфрамом, поряд з шорсткістю поверхні і вільним об'ємом, відіграють помітну роль у перемагнічуванні.

Висновок. Отримані результати дозволяють віднести одержані гальванічні сплави Fe-Co-W до магнітотвердих, а Fe-Co-Mo – до магнітом'яких матеріалів, що у поєднанні з високою мікротвердістю відкриває перспективи для використання таких систем у виробництві магнітних елементів головок для запису і відтворення інформації та мікроелектромеханічних систем, відповідно. Можна очікувати, що при електроосажденні означених покриттів у магнітному полі функціональні властивості сплавів будуть детермінуватись напруженістю поля і його орієнтованістю відносно площин електродів.

Список літератури

1. Monzon L.M.A., Coey J.M.D. Magnetic fields in electrochemistry: the Lorentz force. A mini-review. *Electrochim. Commun.* 2014. No 42. Pp. 38-41.
2. Kołodziejczyk K., Miękoś E., Zieliński M., Jaksender M., Szczukocki D., Czarny K., Krawczyk B. Influence of constant magnetic field on electrodeposition of metals, alloys, conductive polymers, and organic reactions. *J. Sol. St. Electrochem.* 2018. Vol. 22, Iss. 6. Pp. 1629-1647.
3. Fahidy T.Z. Magneto-electrolysis. *J. Appl. Electrochem.* 1983. Vol. 13, Iss. 5. Pp. 553-563.
4. Tacken R.A., Janssen L.J.J. Applications of magneto-electrolysis. *J. Appl. Electrochem.* 1995. Vol. 25, Iss. 1. Pp. 1-5.
5. Yang X., Eckert K., Mühlenhoff S., Uhlemann M., Odenbach S. Pulse magneto-electrolysis. *Electrochim. Commun.* 2009. Vol. 11, No 2. Pp. 318-322.
6. Mühlenhoff S., Mutschke G., Koschichow D., Yang X., Bund A., Fröhlich J., Odenbach S., Eckert K. Lorentz-force-driven convection during copper magneto-electrolysis in the presence of a supporting buoyancy force. *Electrochim. Acta.* 2012. No 69. Pp. 209-219.
7. Mousavi M.S., Farhadi M., Sedighi K. Effect of non-uniform magnetic field on biomagnetic fluid flow in a 3D channel. *Appl. Math. Model.* 2016. Vol. 40, No 15-16. Pp. 7336-7348.
8. Uzir M.H., Sudibyo N., Aziz M., Othman R. Magneto-electrodeposition of tin dendrites. *Surf. Coat. Tech.* 2015. No 264. Pp.66-71.
9. Ganesh V., Vijayaraghavan D., Lakshminarayanan V. Fine grain growth of nickel electrodeposit: effect of applied magnetic field during deposition. *Appl. Surf. Sci.* 2005. Vol. 240, No 1-4. Pp. 286-295.
10. Matsushima H., Nohira T., Mogi I., Ito Y. Effects of magnetic fields on iron electrodeposition. *Surf. Coat. Tech.* 2004. Vol. 179, No 2-3. Pp. 245-251.
11. Koza J., Uhlemann M., Gebert A., Schultz L. The effect of magnetic fields on the electrodeposition of iron. *J. Solid State Electrochem.* 2008. Vol. 12, Iss. 2. Pp. 181-192.
12. Krause A., Uhlemann M., Gebert A., Schultz L. The effect of magnetic fields on the electrodeposition of cobalt. *Electrochim. Acta.* 2004. Vol. 49, Iss. 24. Pp. 4127-4134.
13. Matsushima H., Ispas A., Bund A., Plieth W., Fukunaka Y. Magnetic field effects on microstructural variation of electrodeposited cobalt films. *J. Solid State Electrochem.* 2007. Vol. 11, Iss. 6. Pp. 737-743.
14. Devos O., Aaboubi O., Chopart J.P., Olivier A. Is there a magnetic field effect on electrochemical kinetics? *J. Phys. Chem. A.* 2000. Vol. 104, Iss. 7. Pp. 1544-1548.
15. Matsushima H., Bund A., Plieth W., Kikuchi S., Fukunaka Y. Copper electrodeposition in a magnetic field. *Electrochim. Acta.* 2007. Vol. 53, Iss. 1. Pp. 161-166.
16. Łosiewicz B., Napłoszek I., Popczyk M., Budniok A. Characterization of Composite Coatings Obtained by Electrodeposition. *Solid State Phenomena.* 2015. Vol. 228. Pp. 49-57.
17. Zieliński M. Positive and negative aspects of electrode reactions of hydrogen evolution and the influence of a constant magnetic field. *J. Adv. Chem. Eng.* 2014. Vol. 4, Iss. 2. P. 1000106.
18. Zieliński M. Effects of constant magnetic field on the electrodeposition reactions and cobalt – tungsten alloy structure. *Mat. Chem. Phys.* 2013. Vol. 141, Iss. 1. Pp. 370-377.
19. Zieliński M. Influence of constant magnetic field on the electrodeposition of cobalt and cobalt alloys. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2013. Vol. 8, Iss. 11. Pp. 12192-12204.
20. Zieliński M., Miękoś E. Influence of constant magnetic field on the electrodeposition of Co – Mo – W alloys. *J. Appl. Electrochem.* 2008. Vol. 38, Iss. 12. Pp. 1771-1778.
21. Koza J.A., Uhlemann M., Gebert A., Schultz L. The effect of magnetic fields on the electrodeposition of Co – Fe alloys. *Electrochim. Acta.* 2008. Vol. 53, Iss. 16. Pp. 5344-5353.

22. Zieliński M., Miękoś E., Szczukocki D., Dałkowski R., Leniart A., Krawczyk B., Juszczak R. Effects of constant magnetic field on electrodeposition of Co – W – Cu alloy. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2015. Vol. 10, Iss. 5. Pp. 4146-4154.
23. Aaboubi O., Msellak K. Magnetic field effects on the electrodeposition of Co – Ni – Mo alloys. *Appl. Surf. Sci.* 2017. No 396. Pp. 375-383.
24. Якименко Г.Я., Артеменко В.М. *Технічна електрохімія / У 5 ч. Ч. 3. Гальванічні виробництва.* Харків : НТУ «ХПІ», 2006. 272 с.
25. Rao V.R., Bangera K.V., Chitharanjan Hegde A. Magnetically induced electrodeposition of Zn – Ni alloy coatings and their corrosion behaviors. *J. Magn. Magn. Mat.* 2013. No 345. Pp. 48-54.
26. Proskurina V.O., Yermolenko I.Yu., Zyubanova S.I., Shipkova I.G., Avramenko B.A., Sachanova Yu.I. Internal stresses and magnetic properties of Fe-Co electrolytic coatings. *Funct. Mater.* 2017. Vol. 24, No 3. Pp. 1-7.
27. Єрмоленко І.Ю. Пат. 108610, Україна. *Електроліт для нанесення покриттів сплавом залізо – кобальт – молибден.* 2016.
28. Єрмоленко І.Ю. Пат. 110884, Україна. *Спосіб одержання електролітичних покриттів залізо – кобальт – молибден.* 2016.
29. Єрмоленко І.Ю., Ведь М.В., Каракуркчі Г.В., Сахненко М.Д. *Гальванічні покриття тернарними сплавами заліза: формування, властивості.* Харків : Бровін О.В., 2019. 247 с.
30. Myung N.V., Park D.Y., Yoo B.Y., Sumodjo P.T.A. Development of Electroplated Magnetic Materials for MEMS. *J. Magn. Mater.* 2003. Vol. 265. Pp. 189-198.
31. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. *Аморфные металлы.* Москва: Металлургия, 1987. 328 с.
32. Бозорт Р.М. *Ферромагнетизм.* Москва: Иностранная литература, 1956. 785 с.
33. Guillermet A.F. Thermodynamic calculation of the Fe – Co – W phase diagram. *Z. Metallkd.* 1988. Vol. 79, No 10. Pp. 633-642/
34. Yermolenko I.Y., Ved M.V., Sakhnenko N.D., Shipkova I.G., Zyubanova S.I. Nanostructured magnetic films based on iron with refractory metals. *J. Magn. Mater.* 2019. Vol. 475. P. 115–120.
4. Tacke R.A., Janssen L.J.J. Applications of magnetoelectrolysis. *J. Appl. Electrochem.* 1995. Vol. 25, Iss. 1. Pp. 1-5.
5. Yang X., Eckert K., Mühlhoff S., Uhlemann M., Odenbach S. Pulse magnetoelectrolysis. *Electrochem. Commun.* 2009. Vol. 11, No 2. Pp. 318-322.
6. Mühlhoff S., Mutschke G., Koschichow D., Yang X., Bund A., Fröhlich J., Odenbach S., Eckert K. Lorentz-force-driven convection during copper magnetoelectrolysis in the presence of a supporting buoyancy force. *Electrochim. Acta.* 2012. No 69. Pp. 209-219.
7. Mousavi M.S., Farhadi M., Sedighi K. Effect of non-uniform magnetic field on biomagnetic fluid flow in a 3D channel. *Appl. Math. Model.* 2016. Vol. 40, No 15-16. Pp. 7336-7348.
8. Uzir M.H., Sudibyo N., Aziz M., Othman R. Magneto-electrodeposition of tin dendrites. *Surf. Coat. Tech.* 2015. No 264. Pp.66-71.
9. Ganesh V., Vijayaraghavan D., Lakshminarayanan V. Fine grain growth of nickel electrodeposit: effect of applied magnetic field during deposition. *Appl. Surf. Sci.* 2005. Vol. 240, No 1-4. Pp. 286-295.
10. Matsushima H., Nohira T., Mogi I., Ito Y. Effects of magnetic fields on iron electrodeposition. *Surf. Coat. Tech.* 2004. Vol. 179, No 2-3. Pp. 245-251.
11. Koza J., Uhlemann M., Gebert A., Schultz L. The effect of magnetic fields on the electrodeposition of iron. *J. Solid State Electrochem.* 2008. Vol. 12, Iss. 2. Pp. 181-192.
12. Krause A., Uhlemann M., Gebert A., Schultz L. The effect of magnetic fields on the electrodeposition of cobalt. *Electrochim. Acta.* 2004. Vol. 49, Iss. 24. Pp. 4127-4134.
13. Matsushima H., Ispas A., Bund A., Plieth W., Fukunaka Y. Magnetic field effects on microstructural variation of electrodeposited cobalt films. *J. Solid State Electrochem.* 2007. Vol. 11, Iss. 6. Pp. 737-743.
14. Devos O., Aaboubi O., Chopart J.P., Olivier A. Is there a magnetic field effect on electrochemical kinetics? *J. Phys. Chem. A.* 2000. Vol. 104, Iss. 7. Pp. 1544-1548.
15. Matsushima H., Bund A., Plieth W., Kikuchi S., Fukunaka Y. Copper electrodeposition in a magnetic field. *Electrochim. Acta.* 2007. Vol. 53, Iss. 1. Pp. 161-166.
16. Łosiewicz B., Napłoszek I., Popczyk M., Budniok A. Characterization of Composite Coatings Obtained by Electrodeposition. *Solid State Phenomena.* 2015. Vol. 228. Pp. 49-57.
17. Zieliński M. Positive and negative aspects of electrode reactions of hydrogen evolution and the influence of a constant magnetic field. *J. Adv. Chem. Eng.* 2014. Vol. 4, Iss. 2. P. 1000106.
18. Zieliński M. Effects of constant magnetic field on the electrodeposition reactions and cobalt – tungsten alloy structure. *Mat. Chem. Phys.* 2013. Vol. 141, Iss. 1. Pp. 370-377.

References

1. Monzon L.M.A., Coey J.M.D. Magnetic fields in electrochemistry: the Lorentz force. A mini-review. *Electrochem. Commun.* 2014. No 42. Pp. 38-41.
2. Kołodziejczyk K., Miękoś E., Zieliński M., Jaksender M., Szczukocki D., Czarny K., Krawczyk B. Influence of constant magnetic field on electrodeposition of metals, alloys, conductive polymers, and organic reactions. *J. Sol. St. Electrochem.* 2018. Vol. 22, Iss. 6. Pp. 1629-1647.
3. Fahidy T.Z. Magnetoelectrolysis. *J. Appl. Electrochem.* 1983. Vol. 13, Iss. 5. Pp. 553-563.

19. Zieliński M. Influence of constant magnetic field on the electrodeposition of cobalt and cobalt alloys. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2013. Vol. 8, Iss. 11. Pp. 12192-12204.
20. Zieliński M., Miękoś E. Influence of constant magnetic field on the electrodeposition of Co – Mo – W alloys. *J. Appl. Electrochem.* 2008. Vol. 38, Iss. 12. Pp. 1771-1778.
21. Koza J.A., Uhlemann M., Gebert A., Schultz L. The effect of magnetic fields on the electrodeposition of Co – Fe alloys. *Electrochim. Acta.* 2008. Vol. 53, Iss. 16. Pp. 5344-5353.
22. Zieliński M., Miękoś E., Szczukocki D., Dałkowski R., Leniart A., Krawczyk B., Juszczak R. Effects of constant magnetic field on electrodeposition of Co – W – Cu alloy. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2015. Vol. 10, Iss. 5. Pp. 4146-4154.
23. Aaboubi O., Msellak K. Magnetic field effects on the electrodeposition of Co – Ni – Mo alloys. *Appl. Surf. Sci.* 2017. No 396. Pp. 375-383.
24. Yakyomenko H.Ya., Artemenko V.M. *Tekhnichna elektrohimiya* [Technical electrochemistry] / In 5 vol. Vol.3 *Halvanichni vyrobnytstva* [Halvanic productions]. Kharkiv : NTU «KhPI», 2006. 272 p.
25. Rao V.R., Bangera K.V., Chitharanjan Hegde A. Magnetically induced electrodeposition of Zn – Ni alloy coatings and their corrosion behaviors. *J. Magn. Magn. Mat.* 2013. No 345. Pp. 48-54.
26. Proskurina V.O., Yermolenko I.Yu., Zyubanova S.I., Shipkova I.G., Avramenko B.A., Sachanova Yu.I. Internal stresses and magnetic properties of Fe-Co electrolytic coatings. *Funct. Mater.* 2017. Vol. 24, No 3. Pp. 1-7.
27. Yermolenko I.Yu. *Elektrolit dlia nanesennia pokryttiv splavom zalizo – kobalt – molibden* [Electrolyte for coating with an iron – cobalt – molybdenum alloy]. Patent UA, no 108610, 2016.
28. Yermolenko I.Yu. *Sposib oderzhannia elektrolitychnykh pokryttiv zalizo – kobalt – molibden* [The method of obtaining iron – cobalt – molybdenum electrolytic coatings]. Patent UA, no 110884, 2016.
29. Yermolenko I.Yu., Ved' M.V., Karakurkchi A.V., Sakhnenko M.D. *Halvanichni pokryttia ternarnykh splavamy zaliza: formuvannia, vlastyvosti* [Galvanic coatings with ternary iron alloys: formation, properties]. Kharkiv: Brovin O.V. Publ., 2019. 247 p.
30. Myung N.V., Park D.Y., Yoo B.Y., Sumodjo P.T.A. Development of Electroplated Magnetic Materials for MEMS. *J. Magn. Mater.* 2003. Vol. 265. Pp. 189-198.
31. Sudzuki K., Phydzimori X., Hasimoto K. *Amorphous metals*. (Translate from Japanese. Russ. ed.: Sudzuki K., Fudzimori H., Hasimoto K. *Amorfnye metally*. Moscow: Metallurgy, 1987. 328 p.).
32. Bozorth R.M. *Ferromagnetism*. Toronto, D. Van Nostrand Comp. Publ., 1951. 785 p. (Russ. ed.: Bozort R.M. *Ferromagnetizm*. Moskva: Inostrannaya literatura Publ., 1956. 785 p.).
33. Guillermet A.F. Thermodynamic calculation of the Fe – Co – W phase diagram. *Z. Metallkd*, 1988. Vol. 79, No 10. Pp. 633-642/
34. Yermolenko I.Y., Ved M.V., Sakhnenko N.D., Shipkova I.G., Zyubanova S.I. Nanostructured magnetic films based on iron with refractory metals. *J. Magn. Magn. Mater.* 2019. Vol. 475. P. 115–120.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Сахненко Микола Дмитрович (Сахненко Николай Дмитриевич, Sakhnenko Mykola Dmytrovych) – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри фізичної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна, ORCID: 0000-0002-5525-9525, E-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua

Ермоленко Ірина Юрївна (Ермоленко Ирина Юрьевна, Yermolenko Iryna Yuriivna) – доктор технічних наук, старший дослідник, доцент кафедри фізичної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна, ORCID: 0000-0002-5496-9621, E-mail: Iryna.Yermolenko@khp.edu.ua

Корогодська Алла Миколаївна (Корогодская Алла Николаевна, Korohodska Alla Mykolaivna) – доктор технічних наук, завідувач кафедри загальної та неорганічної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна, ORCID: 0000-0002-1534-2180, E-mail: Alla.Korohodska@khp.edu.ua

Каракуркчі Ганна Володимирівна (Каракуркчи Анна Владимировна, Karakurkchi Hanna Volodymyrivna) – доктор технічних наук, старший дослідник, начальник навчально-методичного відділу, Національний університет оборони України імені Івана Черняхівського, м. Київ, Україна, ORCID: 0000-0002-1287-3859, E-mail: anutyukr@gmail.com

Горохівська Наталя Валентинівна (Гороховская Наталия Валентиновна, Gorohivska Natalia Valentynivna) – аспірант кафедри фізичної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна, ORCID: 0000-0001-7494-175X, E-mail: Natalia.Gorohivska@khp.edu.ua