

Т. Е. ДОРОГАНЬ (ДИИТ)

## АНАЛИЗ СОСТАВА НЕРАВНОВЕСНЫХ ФАЗ В БИНАРНЫХ СПЛАВАХ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА НА ОСНОВЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О МЕЖАТОМНОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ КОМПОНЕНТОВ

Роботу присвячено вивченню формування фазового складу електроосаджених і швидкозакристалізованих сплавів молибдену і вольфраму із залізом, кобальтом, нікелем. Досліджено взаємозв'язок потенціалу катода і швидкості формування покриттів з їх структурою і складом. Знайдено спільні закономірності для перерахованих систем, які пов'язані з характером міжатомної взаємодії компонентів. Здійснено обчислення концентраційного інтервалу існування гомогенних металевих покриттів із застосуванням іонізаційних потенціалів складових. Розвивається напрям прогнозування структури в результаті аналізу загальних закономірностей нерівноважної кристалізації.

Работа посвящена изучению формирования фазового состава электроосажденных и быстрозакристаллизованных сплавов молибдена и вольфрама с железом, кобальтом, никелем. Исследована взаимосвязь потенциала катода и скорости формирования покрытий с их структурой и составом. Найдены общие закономерности для перечисленных систем, которые обосновываются характером межатомного взаимодействия. Произведен расчет концентрационного интервала существования гомогенных металлических покрытий с применением ионизационных потенциалов компонентов. Развивается направление прогнозирования структуры в результате анализа общих закономерностей неравновесной кристаллизации.

The article is devoted to the problem of phase composition formation in molybdenum and tungsten electrodeposited alloys as well as to the comparison of data concerning the structure of alloys obtained by means of electrocrystallization and through high-rate quenching of melt. The work develops the trend of predicting the structure and properties of alloys as a result of analysis of general regularities of non-equilibrium crystallizations. The new technique for estimation of conditions and intermolecular interaction of components in electrodeposited iron's group metals alloys with tungsten and molybdenum is offered. The electrodeposited alloys Mo, W have similar laws as from the point of view of electrochemical kinetics of their allocation as phase structure. It opens opportunities to obtaining alloys with the beforehand given structure and properties and has importance for the solving a problem of creating new materials.

### Введение

К материалам нового поколения относятся сплавы с неравновесной структурой, которые получены методами сверхбыстрой закалки или электролитического осаждения. Особый интерес вызывает получение сплавов металлов подгруппы железа с молибденом и вольфрамом в связи с тем, что повышение электронной концентрации в результате такого легирования обеспечивает повышение энергии связи атомов, прочность и термическую стабильность кристаллической решетки.

Электроосаждение как метод неравновесной кристаллизации открывает широкие возможности для получения сплавов с ценными физико-химическими свойствами благодаря его высокой технологичности и особенностям структуры и состава покрытий. Однако закономерности изменения структура электроосажденных сплавов изучены недостаточно. Чтобы получить электроосажденные сплавы с определен-

ными свойствами необходимо по возможности более точно прогнозировать химический и фазовый состав покрытий в зависимости от условий электролиза.

Известно, что молибден и вольфрам в металлическом состоянии не могут быть выделены электролитически из водных растворов, а содержание этих металлов в электроосажденных сплавах ограничено определенными значениями концентрации, поэтому имеет практический интерес уточнить эти значения. С этой целью в работе проведено исследование изменений состава и структуры электролитических сплавов Ni-W, Ni-Mo, Co-W, Co-Mo, Fe-W, Fe-Mo в зависимости от параметров электролиза и сопоставлены данные о фазовом составе быстроохлажденных сплавов. Это позволило предложить методику расчета граничных концентраций осаждения на основе анализа характера межатомного взаимодействия компонентов в указанных сплавах.

## Материалы и исследовательские приемы

Электроосаждение является разновидностью гальванических процессов переноса ионов металла от анода к катоду через раствор и их восстановления. Он протекает в несколько стадий под действием ряда управляющих факторов, таких как концентрация в растворе ионов, плотность тока, температура и т.д. Однако структура сплавов определяется, прежде всего, электрохимическим потенциалом катода, который является интегрирующим показателем воздействия всех параметров процесса, в том числе режима электролиза и состава электролита [1]. Для рассмотренных систем этот метод детально описан в работах [2, 3].

В настоящей работе электроосаждение осуществляли в гальваностатическом режиме на медную полированную подложку с помощью растворимых молибденового и вольфрамового анодов из лимоннокислых электролитов при различных плотностях тока и значениях водородного показателя pH раствора. Кинетику электроосаждения изучали на основании данных о потенциале катода и скорости изменения массы покрытия. По последней рассчитывали скорость осаждения.

Быстроохлажденные сплавы получены методом выстрела расплава на вращающийся медный цилиндр, что обеспечивало скорость охлаждения  $10^7 \dots 10^8$  град/с [4, 5]. Данные о структуре сплавов получены методами рентгенографии и просвечивающей электронной микроскопии. Проведены микрорентгеноспектральные, химические, металлографические исследования сплавов, анализ спектров Мессбауэра.

Химический анализ покрытий выполняли методом кислотного гидролиза с объемным трилонометрическим окончанием с точностью  $\pm 0,5$  %. Для ряда покрытий, полученных при очень малых скоростях осаждения и имевших массу менее 0,1 г, точность анализа снижалась.

## Экспериментальные результаты и их обсуждение

В результате обобщения данных о фазовом составе быстроохлажденных сплавов установлено, что при отводе тепла со скоростью  $10^7 \dots 10^8$  К/с в двухкомпонентных системах Ni-W, Ni-Mo, Co-W, Co-Mo, Fe-W, Fe-Mo образовывались сильно пресыщенные твердые растворы на основе металла подгруппы железа, причем растворимость молибдена и вольфрама

увеличивалась с ростом температуры перегрева расплава и скорости охлаждения. Предельная растворимость молибдена/вольфрама превышала максимальную равновесную растворимость, а в системах Ni-Mo, Ni-W эвтектическую концентрацию [5, 9, 10, 11]. Кроме того, наблюдалось подавление выделения инконгруэнтных интерметаллических фаз. В системах Ni-Mo, Ni-W, Co-Mo имело место образование ряда метастабильных фаз. Однако даже в условиях перегрева расплава свыше 2500 К при скоростях охлаждения  $10^7 \dots 10^8$  К/с формирование аморфных фаз не зафиксировано

В электроосажденных сплавах перечисленных выше систем, за исключением Ni-Mo, Co-Mo, с увеличением концентрации вольфрама/молибдена в покрытии можно выделить такие характерные области фазового состава: а)  $\alpha$ -твердый раствор, пресыщение которого может превышать максимальную растворимость по диаграмме равновесных состояний; б) смесь  $\alpha$ -твердого раствора (концентрация легирующего элемента совпадает с максимальной растворимостью по диаграмме состояний) и аморфной фазы постоянного состава; в) аморфное состояние, наличие которого установлено по данным электронной микродифракции и рентгеноструктурного анализа (табл. 1) [5 – 10].

В результате увеличения pH (снижения кислотности раствора) увеличивалось содержание в сплавах молибдена/вольфрама. Изменение состава электролитических сплавов сопровождалось резким возрастанием потенциала катода и уменьшением скорости осаждения. Это является косвенным доказательством изменения энергетического состояния системы. Происходит изменение структуры, в частности, появление в составе покрытий аморфной составляющей. Выделение сплавов с двухфазной структурой имело место в условиях самопроизвольных автоколебаний потенциала катода в пределах от нуля до нескольких десятков милливольт. Затем скорость осаждения возрастала, и формировались высококачественные покрытия с аморфной структурой. В дальнейшем при достижении некоторой предельной концентрации молибдена/вольфрама скорость осаждения снижалась до нуля. Формирование покрытий с более высоким содержанием тугоплавкого компонента становилось невозможным из-за конкурирующего процесса выделения водорода. Этот факт отмечали многие исследователи [2, 3, 12].

Содержание молибдена и вольфрама в твердом растворе и аморфной фазе

| Система | Максимальная равновесная растворимость Mo, W, ат. % | Предельное содержимое Mo, W в электролитическом твердом растворе, ат. % | Содержание Mo, W в аморфной фазе, ат. % | Содержание Mo, W в смежном твердом растворе, ат. % | Равновесные интерметаллидные фазы   | Максимальная растворимость в быстрозакристаллизованных сплавах |
|---------|---|---|---|--|---|--|
| Ni-W    | 16,4  | 20,8  | 21,0...30,6                             | 16,8   | Ni <sub>4</sub> W   | 26,3 [5, 10]   |
| Co-W    | 16,5  | 20,1  | 22,0...45,0                             | 16,0   | Co <sub>3</sub> W, Co <sub>7</sub> W <sub>6</sub>   | 24,5 [6]   |
| Fe-W    | 13,0  | 15,7  | 22,0...50,7                             | 13,9   | Fe <sub>2</sub> W, Fe <sub>3</sub> W <sub>2</sub>   | 20,8 [7]   |
| Fe-Mo   | 26,0  | 20,8  | 20,8...46,0                             | 19,3   | Fe <sub>2</sub> Mo, Fe <sub>7</sub> Mo <sub>6</sub> , FeMo  | 27,9 [7]   |
| Ni-Mo   | 27,0  | 34,0  | –                                       |  | Ni <sub>4</sub> Mo, Ni <sub>3</sub> Mo, NiMo  | 37,4 [5, 9, 10]  |
| Co-Mo   | 17,0  | 26,0  | –                                       |  | Co <sub>9</sub> Mo <sub>2</sub> , Co <sub>3</sub> Mo, Co <sub>7</sub> Mo <sub>6</sub> , Co <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> | 25,0 [6]   |

Таким образом, наличие аморфного состояния в системах Fe-W, Fe-Mo, Co-W, Ni-W непосредственно связано с концентрацией в сплаве легирующего элемента, так как именно после достижения некоторого предельного содержания молибдена и вольфрама в твердом растворе начинается выделение аморфной фазы постоянного состава. Это сопровождается снижением содержания молибдена и вольфрама в твердом растворе до значений, близких к максимальной растворимости по диаграмме равновесных состояний. Отмечено что состав образующейся аморфной фазы был близок к стехиометрическому составу A<sub>3</sub>B. Однако равновесная фаза такой стехиометрии имеется лишь в системах Co-W и Ni-Mo.

Вызывает интерес форма интерференционных кривых, полученных по данным рассеяния монохроматического молибденового излучения. Отличительной особенностью аморфных покрытий Co-W, Ni-W, Fe-Mo является дополнительный выступ на малых углах отражения, когда доминирует вклад больших межатомных расстояний, а также плеча на втором интерференционном максимуме. Интерференционные функции подобной формы были описаны ранее в работах [13 – 15] для электроосажденных сплавов Co + 25 ат. % W, где была предложена модель случайной упаковки кластеров в виде тетраэдров, в вершинах которых находятся три атома кобальта и один атом вольфрама.

#### Анализ состава гомогенных фаз с точки зрения электронного строения компонентов

В настоящее время надежно установлено, что если растет разность размеров атомов или их валентностей, то растет и разность электроотрицательностей. Увеличивается взаимодействие атомов, выражающееся в виде отрицательного прироста энтальпии и свободной энергии смешения. Сильное взаимодействие разноименных атомов ведет к образованию стабильных интерметаллических соединений. Таким образом, при рассмотрении сплавов металлов подгруппы железа с молибденом и вольфрамом следует принимать во внимание кристаллохимический фактор, который позволяет выявить ряд координаций, обеспечивающих устойчивость аморфного состояния по отношению к кристаллизации; такая устойчивость возможна при достаточной простоте конфигураций и насыщении связей в пределах данной конфигурации.

В связи с этим предпринято изучение термической релаксации сплавов с неравновесной структурой. Поскольку аморфное состояние является метастабильным, то закономерен переход его в стабильное кристаллическое состояние. Это находит применение при создании частично или полностью кристаллических сплавов, которые нельзя получить из жидкого состояния. Известно, что процесс переход аморфных сплавов в равновесное кристаллическое состояние характеризуется многостадий-

ностью. Для его изучения были проведены дериватографические исследования при скорости нагрева 1 град/мин.

Наличие экстремумов, отмеченных в табл. 2, связано с тонкими структурными изменениями, происходящими при отжиге: сегрегационными эффектами, появлением субмикроскопических областей с повышенной корреляцией в расположении атомов, уменьшением степени совершенства аморфной матрицы, а также выделением метастабильных и равновесных интерметаллических фаз [15, 17].

Таблица 2

**Температура экзотермических максимумов, соответствующих превращениям в электроосажденных сплавах**

| Система           | Температура превращения, К |     |     |      |
|-------------------|----------------------------|-----|-----|------|
|                   | 1                          | 2   | 3   | 4    |
| Ni - 27 ат. % W   | 753                        | 848 | 893 | 993  |
| Co - 25 ат. % W   | 753                        | 843 | 893 | -    |
| Co - 38,5 ат. % W | 723                        | 848 | 945 | 993  |
| Fe - 25 ат. % W   | 723                        | 873 | 953 | 1028 |

Термический распад аморфных фаз в исследованных системах при 850...950 К проходит через стадию выделения метастабильных фаз с кристаллической решеткой типа DO<sub>19</sub>, близких к соединению Co<sub>3</sub>W, и через стадию образования равновесных фаз при 990...1030 К.

Установлено, что аморфные сплавы, имеющие стехиометрический состав A<sub>3</sub>B (Co - 25 ат. % W, Fe - 25 ат. % W), проходят распад до равновесного состояния за меньшее число этапов и обладают более высокой критической температурой активации. Это подтверждает наибольшая площадь под экзотермическим максимумом.

Проведены рентгенофазовые исследования электроосажденных сплавов с содержанием 20...25 ат. % Mo, W после поэтапного изотермического отжига в среде инертного газа. Это позволило обнаружить ряд метастабильных фаз, указанных в табл. 3. Их образование предшествовало образованию равновесных соединений.

На основании данных о структуре фаз можно утверждать, что в результате релаксационных процессов в аморфных сплавах металлов группы железа с вольфрамом формируются области локального порядка. В результате диффузионных процессов они трансформируются в метастабильные фазы преимущественно с гексагональной структурой, а затем – в равновес-

ные. В быстроохлажденных сплавах отмечены сходные состояния.

Таблица 3

**Метастабильные фазы, сопровождающие термический распад аморфной структуры**

| 1     | Тип решетки       | Параметры решетки, нм                   |
|-------|-------------------|---|
| Ni-W  | ОЦК               | $a = 0,455$                             |
| Ni-Mo | ГЦК               | $a = 0,426$                             |
| Co-W  | Гексагональная    | $a = 0,391; c = 0,341;$<br>$c/a = 0,87$ |
| Co-W  | ОЦ-тетрагональная | $a = 0,362; c = 0,463;$<br>$c/a = 1,28$ |
| Fe-W  | Гексагональная    | $a = 0,489; c = 0,337;$<br>$c/a = 0,69$ |
| Fe-Mo | ГЦК               | $a = 0,614$                             |

Известно, что необходимым условием образования сплавов при электроосаждении является восстановление компонентов до металлического состояния; для этого требуется переход в зону проводимости валентных электронов с образованием устойчивой 18-электронной оболочки. Такая совокупность электронов на заполненных *s*-, *p*-, *d*-подуровнях характеризуется повышенной стабильностью и соответствует полной компенсации орбитальных и спиновых моментов электронов. Ионизирующая способность металла-растворителя определяется потенциалом, создаваемым в пространстве кристаллической решетки эффективным зарядом атомного остова, окружающего атомы легирующего элемента. С другой стороны, растворимость атомов легирующего элемента ограничена его способностью ионизироваться; она определяется ионизационными потенциалами валентных электронов. Оба эти фактора определяют вероятность перехода внешних электронов в зону проводимости и обуславливают валентность элементов, образующих связь. Прокошин, Молотилев, Потапов предлагали использовать ионизационные потенциалы для определения стабильности аморфных фаз.

Н. И. Варичем было предложен показатель в виде отношения суммарных ионизационных потенциалов валентных электронов компонентов [16], успешно использованный им для оценки концентрационного интервала образования твердых растворов в двойных сплавах (табл. 4). Это также дало возможность прогнозировать ряд фазовых состояний в быстроохлажденных сплавах.

Таблица 4

**Потенциалы ионизации и их сумма  
для исследованных систем и  $C_k^r$**

| Ионизационные потенциалы внешних электронов, эВ |        |        |        |         |       |
|---|--------|--------|--------|---------|-------|
| №   | Mo     | W      | Fe     | Co      | Ni    |
| 1   | 7,131  | 7,98   | 7,896  | 7,86    | 3,633 |
| 2   | 15,72  | 17,7   | 16,18  | 17,05   | 18,15 |
| 3   | 29,6   | 24,1   | 30,64  | 33,49   | 36,16 |
| 4   | 46,4   | 35,4   | 57,1   | 53      | 56    |
| 5   | 61,2   | 48     | 78     | 83,5    | 78    |
| 6   | 67     | 61     | 103    | 106     | 110   |
| 7   |        |        | 130    | 133,1   | 136   |
| 8   |        |        | 151,1  | 163     | 169   |
| 9   |        |        |        | 185     | 200   |
| 10  |        |        |        |         | 234   |
| Сумма ионизационных потенциалов металлов, эВ    |        |        |        |         |       |
| 227,051   | 194,18 | 573,92 | 782,00 | 1040,94 |       |
| $C_k^r$   |        |        |        |         |       |
| Сплавы Mo                                       | 2,527  | 3,444  | 4,584  |         |       |
| Сплавы W  | 2,955  | 4,027  | 5,361  |         |       |

Учитывая то, что Fe, Co, Ni имеют соответственно 8, 9 и 10 внешних электронов, способных принимать участие в создании парных электронных связей, а молибден и вольфрам – 6 электронов, нами рассчитаны отношения сумм ионизационных потенциалов валентных электронов компонентов, образующих сплав для вышеназванных систем:

$$C_r^k = \frac{\sum_{i=1}^r V_i}{\sum_{i=1}^k V_i'} \quad (1)$$

где  $V_i, V_i'$  – соответственно ионизационные потенциалы  $i$ -го внешнего электрона атомов металла подгруппы железа и вольфрама/молибдена;

$k, r$  – количество внешних электронов

( $k_{W, Mo} = 6; r_{Fe, Co, Ni} = 8 \dots 10$ ).

Наименьшие значения  $C_k^r$  имеют системы на основе железа, где за счет близких значений суммы ионизационных потенциалов основного и легирующего элементов складываются наиболее благоприятные условия для расширения концентрационного интервала образования

электролитических сплавов, в частности, сплавов с гомогенной структурой и наиболее высоким содержанием молибдена/вольфрама.

Важным для практики получения жаропрочных покрытий является знание некоторой предельной концентрации, которая ограничивает верхний уровень содержания молибдена и вольфрама в электролитически осажденных сплавах.

Данные работы [18] по легированию электроосажденных сплавов Ni-Mo цинком показали, что включение молибдена в покрытие прекращается, когда атомное соотношение Zn : Ni соответствует отношению электронных вакансий в  $3d$ -зоне никеля, заселенных  $4s$ -электронами цинка. Это свидетельствует о том, что неспаренные электроны  $3d$ -зоны металлов группы железа способствуют осаждению молибдена и вольфрама.

На основе представлений о процессе сплавообразования исследованных систем с точки зрения создания стабильных  $d^{10}$ -электронных конфигураций атомов молибдена и вольфрама за счет неспаренных  $3d$ -электронов металлов группы железа и модельных представлений, развитых в работах [2, 18, 19], выполнены расчеты состава сплавов молибдена с Fe, Co, Ni, которые соответствуют максимальному содержанию тугоплавкого компонента.

Для определения предельной концентрации Mo/W в двойных сплавах проведены расчеты по формуле (2):

$$\text{at.\% Mo, W} = \frac{Nm \cdot 100\%}{C_k^r + mN} = \frac{\frac{Nm}{C_k^r}}{1 + \frac{Nm}{C_k^r}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где  $N$  – количество неспаренных электронов металла подгруппы железа, по Киттелю [20], равное соответственно для Ni, Co, Fe – 0,6; 1,6; 2,4 магнетонов Бора;

$m$  – корреляционный коэффициент, найден на основании данных о наличии определенных атомных координаций ( $m = 3$ ).

Числитель формулы характеризует количество атомов молибдена/вольфрама, которое восстанавливается  $m$  атомами металла группы железа, а в знаменатель – суммарное число атомов металла группы железа и молибдена/вольфрама. Показатель  $m / C_k^r$  соответствует вероятности восстановления одного атома молибдена/вольфрама в одной формульной единице сплава (кластере). Таким образом, форму-

ла выражает относительное число атомов молибдена/вольфрама, восстанавливающееся неспаренными электронами одного атома металла подгруппы железа. Критический состав электроосажденных сплавов с точки зрения электронной теории должен зависеть от плотности состояний вблизи поверхности Ферми.

Близость электронных состояний компонентов выражается в уменьшении показателя  $C_r^k$  и определяет расширение области кристаллохимического взаимодействия. Факт изменения типа межатомного взаимодействия подтверждается также изменением вида Мессбауэровских спектров для покрытий Fe-W от триплетов, которые свойственны железу, до одного расширенного резонансного пика для сплавов Fe-W.

Данные работы [17] для системы Fe-Mo, содержащих 10...25 ат. % Mo/W, свидетельствуют о вырождении спиновых состояний вследствие изменения близкого окружения атомов железа и перестройки электронной структуры сплава. Ослабление магнитных свойств при переходе от структуры твердого раствора к аморфной можно связать с изменением обменного взаимодействия вследствие проявления химического ближнего порядка и наличия определенного локального упорядочения. В его пользу свидетельствуют данные термического распада фаз и форма интерференционных функций рассеяния. Однако физическая природа обменного взаимодействия в переходных металлах с недостроенной электронной оболочкой не выяснена. Очевидно, что в сплавах железа имеет место наиболее значительное включение молибдена и вольфрама, что можно объяснить усилением хемосорбционной связи, которая организуется с участием большего количества электронов.

Экспериментальные и расчетные данные о содержании молибдена/вольфрама в электролитических сплавах сопоставлены в табл. 5 и обнаруживают корреляцию. Уместно сказать, что данные [19, 21] о составе осадков, образованных методом химического восстановления из электролитов одной природы, подтверждают те же закономерности.

Предлагаемый подход, основанный на электронном строении компонентов, коррелирует с составом сплавов, полученных различными методами. Он также свидетельствует в пользу радикально-пленочного механизма осаждения указанных сплавов, предложенного А. Т. Васько [2], который обосновал, что хемосорбционная связь при сплавообразовании организована

благодаря наличию недостроенных 3d-электронных оболочек металлов подгруппы железа. Последнее утверждение можно подкрепить данными по электроосаждению сплавов Cr-Mo, Cr-W [22]. Эти системы на равновесной диаграмме состояний имеют неограниченную растворимость, хотя в условиях электрокристаллизации получены твердые растворы на основе хрома с содержанием до 8 % Mo, W. Указанный факт можно объяснить меньшей, чем у металлов подгруппы железа концентрацией валентных 3d-электронов, принимающих участие в организации химической связи.

Таблица 5

**Максимальная концентрация Mo, W в электролитических двойных сплавах**

| Металл группы железа | Mo, ат. %                  |                                |                    | W, ат. %                   |                                |                    |
|----------------------|----------------------------|--------------------------------|--------------------|----------------------------|--------------------------------|--------------------|
|                      | Экспериментальные значения | Химически сорбированные осадки | Расчетные значения | Экспериментальные значения | Химически сорбированные осадки | Расчетные значения |
| Fe                   | 60                         | 90                             | 72                 | 51                         | 70                             | 69                 |
| Co                   | 54                         | 70                             | 59                 | 46                         | 60                             | 56                 |
| Ni                   | 31                         | 30                             | 28                 | 30                         | 20                             | 25                 |

### Выводы

Установлены общие закономерности изменения фазового состава сплавов, что является следствием подобия электронной структуры компонентов. Фазовый состав электроосажденных сплавов определяется электрохимическим потенциалом катода. Разницу энергетических состояний компонентов при электрокристаллизации можно преодолеть путем оптимизации соотношения компонентов в электролите и соответствующего потенциала катода.

Результаты исследований структуры электроосажденных сплавов продемонстрировали общие черты для двух методов неравновесной кристаллизации. В электролитических сплавах по сравнению с быстроохлажденными существует возможность зафиксировать более неравновесные состояния, причем в системах Ni-W, Co-W, Fe-W, Fe-Mo наблюдается образование пресыщенных твердых растворов и подавление выделения инконгруэнтных интерметаллидных фаз. Вместо них образуются аморфные фазы. Однако в условиях электроосаждения существует

вуют более широкие возможности для получения неравновесных структур.

Практическая ценность результатов состоит в том, что электролитическое осаждение сплавов аморфных структуры можно контролировать по данным об изменении потенциала катода и скорости осаждения. Это открывает возможности прогнозировать состав электролитических сплавов и имеет прикладное значение для решения проблемы создания новых материалов. Данные работы позволят глубже понять процессы, происходящие при неравновесной кристаллизации в сплавах, критическим образом подойти к выбору компонентов при создании аморфных и жаропрочных материалов.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Горбунова, К. М. Электроосаждение сплавов [Текст] / К. М. Горбунова, Ю. М. Полукаров // Итоги науки. Электрохимия. Электроосаждение металлов и сплавов. – Вып. 1. – М.: ВИНТИ, 1966. – С. 59-113.
2. Васько, А. Т. Электрохимия молибдена и вольфрама [Текст] / А. Т. Васько. – К.: Наук. думка, 1977. – 172 с.
3. Петрунина, Т. Е. Особенности фазового состава сплавов Ni-W, Co-W и Ni-Mo, осажденных из лимоннокислых электролитов [Текст] / Т. Е. Петрунина, Л. М. Буров // Вопросы формирования метастабильной структуры сплавов. – Д.: ДГУ, 1982. – С. 114-119.
4. Якунин, А. А. Установка для кристаллизации тугоплавких сплавов с большой скоростью охлаждения [Текст] / А. А. Якунин // Неравновесная кристаллизация металлических сплавов. – Д.: ДГУ, 1972. – С. 36-39.
5. Петрунина, А. Н. Влияние условий кристаллизации на структуру и фазовый состав бинарных никелевых сплавов [Текст] : автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.046. – Д., 1972. – 133 с.
6. Ткач, В. И. Влияние скорости охлаждения расплава на фазовый состав сплавов на основе переходных металлов [Текст] : автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.046. – Д., 1973. – 163 с.
7. Полеся, А. Ф. Влияние скорости охлаждения на формирование структуры сплавов Fe-W, Fe-Mo [Текст] / А. Ф. Полеся, Л. С. Слипченко, Л. М. Буров // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. – 1971. – № 9. – С. 114-123.
8. Бондарь, В. В. Электроосаждение сплавов аморфного строения [Текст] / В. В. Бондарь, Ю. М. Полукаров // Тр. I-й Украинской респ. конф. по электрохимии. – Ч. 1. – К.: Наук. думка, 1973. – С. 204-214.
9. Варич, Н. И. Кристаллизация сплавов Ni-Mo со сверхвысокими скоростями охлаждения [Текст] / Н. И. Варич, А. Н. Петрунина // Неравновесная кристаллизация металлических сплавов. – Д.: ДГУ, 1971. – С. 19-23.
10. Варич, Н. И. Рост и дефекты в металлических кристаллах [Текст] / Н. И. Варич, А. Н. Петрунина. – К.: Наук. думка, 1972. – С. 37-42.
11. Сидорова, И. Б. Упорядочение в сплаве Ni - 20,8 ат. % Mo [Текст] // И. Б. Сидорова, Ю. А. Скаков // Изв. ВУЗов. Физика. – 1979. – № 4. – С. 115-117.
12. Fukushima, H. Role of Iron-group Metals in the Induced Codeposition of Molybdenum from Aqueous Solution [Text] // H. Fukushima, T. Akiyama, S. Akaqi // J. of the Japan Institute of Metals. – 1978. – V. 42, No. 10. – P. 980-985.
13. Omi, T. On the Structure of Electrodeposited Co-W and Ni-P Alloys [Text] / T. Omi., H. Yamamoto // Metal Finish. Soc. Jap. – 1978. – V. 29, No. 9. – P. 455-459.
14. Omi, T. Structure of Noncrystalline Co - 25 a/o W Electrodeposit [Text] / T. Omi, H. Yamamoto, H. L. Glass // J. Electrochem. Soc. – 1972 – V. 119, No. 2. – P. 168-173.
15. Осипов, К. А. Аморфные и ультрадисперсные кристаллические материалы [Текст] / К. А. Осипов. – М.: Наука, 1972. – С. 32.
16. Варич, Н. И. О взаимной растворимости элементов, образующих твердые растворы замещения [Текст] / Н. И. Варич // Физика твердого тела. – Д.: ДГУ, 1968. – С. 3-47.
17. Higashi, K. Phase Structure of Electrodeposited Fe-Mo Alloys from Aqueous Solution [Text] / K. Higashi, H. Fukushima, S. Sakaguchi // Nippon Tungsten Rev. – 1977. – V. 10. – P. 74-82.
18. Fukushima, H. A Study of the Electrodeposition of Ni-Mo Alloys from Ammonical Tartrate Bath [Text] / H. Fukushima, K. Higashi // J. Metal Finish. Soc. Jap. – 1978. – V. 29, No. 12. – P. 627-635.
19. Васько, А. Т. О механизме электроосаждения молибдена и вольфрама с металлами семейства железа [Текст] / А. Т. Васько, В. А. Косенко, В. Н. Зайченко // Тр. I Укр. респ. конф. по электрохимии. – Ч. 1. – К., 1973. – С. 238-246.
20. Вячеславов, П. М. Электролитическое осаждение сплавов [Текст] / П. М. Вячеславов. – Л.: Машиностроение, 1971. – 144 с.
21. Kittel, C. Introduction to Solid State Physics [Text]. – 2<sup>nd</sup> Ed. / C. Kittel. – New York: C. John Wiley and Sons, Inc., 1956. – P. 3358.
22. Дорогань, Т. Е. Износостойкие покрытия сплавами хрома с молибденом и вольфрамом [Текст] / Т. Е. Дорогань, И. М. Спиридонова // Вісник Дніпропетр. держ. ун-ту. Фізика. Радіоелектроніка. – Вип. 4. – Д.: ДДУ, 1998. – С. 19-22.

Поступила в редколлегию 25.03.2010.

Принята к печати 06.04.2010.