

Белорусский государственный университет

Объект авторского права
УДК 538.91+539.1.04

Валько
Наталья Георгиевна

Влияние рентгеновского облучения сульфатных электролитов на
формирование структуры и свойств гальванических покрытий металлов
семейства Fe и их композиций

**Автореферат диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук
по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния**

Минск, 2023

Научная работа выполнена в Белорусском государственном университете.

Научный консультант – **Анищик Виктор Михайлович**,
доктор физико-математических наук, профессор,
профессор кафедры физики твердого тела
и нанотехнологий
Белорусского государственного университета.

Официальные оппоненты: **Анисович Анна Геннадиевна**,
доктор физико-математических наук, профессор,
начальник отдела техногенной безопасности
и конструкционного материаловедения
ГНУ «Институт прикладной физики
НАН Беларуси»;

Лигачев Александр Егорович,
доктор физико-математических наук, профессор,
ведущий научный сотрудник лаборатории
гетерофазных оптических процессов
ФГБУН ФИЦ «Институт общей физики
имени А.М. Прохорова» РАН;

Лукашевич Михаил Григорьевич,
доктор физико-математических наук, профессор,
профессор кафедры физики полупроводников
и наноэлектроники
Белорусского государственного университета.

Оппонирующая организация – УО «Белорусский государственный
университет информатики
и радиоэлектроники».

Защита состоится «12» января 2024 г. в 14.00 на заседании совета
по защите диссертаций Д 02.01.16 при Белорусском государственном
университете по адресу: г. Минск, ул. Ленинградская 8 (корпус юридического
факультета), ауд. 407. Телефон учёного секретаря: 209-57-09.

Почтовый адрес: пр-т Независимости 4, Минск, 220030.

Телефон ученого секретаря: 209-57-09; e-mail: Fedotov@bsu.by.

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке
Белорусского государственного университета.

Автореферат разослан « 01 » 12 2023 г.

Ученый секретарь совета по защите диссертаций
доктор физико-математических наук
профессор



А.К. Федотов

ВВЕДЕНИЕ

Электролитическое нанесение покрытий является одним из приоритетных направлений научно-технического прогресса, обуславливающее развитие и поиск новых технологий модификации металлических изделий и конструкций с целью получения слоев с заданными свойствами и высокими эксплуатационными характеристиками. В настоящее время данный способ обработки и защиты поверхности материалов является самым перспективным и широко используемым для удовлетворения потребностей различных отраслей народного хозяйства Республики Беларусь.

Первое место по функциональности и значимости занимают электролитические покрытия металлов семейства Fe и их композиций, поскольку в сочетании с хорошими защитными и механическими свойствами они отличаются достаточно высокими электрическими и магнитными характеристиками. Уникальными покрытиями по своим свойствам являются сплавы металлов семейства железа с цинком и композиционные покрытия на их основе. Данные покрытия используются не только для производства и восстановления изношенных деталей для повышения твердости и коррозионной стойкости, но и для обеспечения пайки электрических контактов, увеличивающих надежность и срок службы электронной аппаратуры.

Несмотря на широкое применение в промышленности покрытий на основе металлов семейства железа и их композиций, существуют некоторые сложности в технологиях их получения, связанные с узким интервалом рабочих плотностей катодных токов осаждения и формированием покрытий с низким выходом металла по потоку. Указанные сложности ставят перед физикой конденсированного состояния задачу разработки эффективных методов электролитического нанесения покрытий, обладающих требуемыми физическими, механическими и защитными свойствами.

Сегодня активно развиваются технологии нанесения покрытий, основанные на энергетическом воздействии на материалы, применение которых дает возможность более рационально варьировать несколькими параметрами, оказывающими влияние на кинетику кристаллизации, структурные характеристики и свойства гальванических покрытий.

Одно из перспективных научных направлений связано с модификацией структуры и свойств материалов посредством применения ионизирующего излучения. Анализ теоретических и экспериментальных исследований в области радиационной модификации конденсированных сред показывает, что действие ионизирующего излучения на водные растворы приводит к радиационно-физическим превращениям в них с участием растворенных компонентов вследствие

их взаимодействия с продуктами радиолиза. Экспериментальные данные, полученные Пикаевым А.К. и Ершовым Б.Г. при изучении свойств продуктов радиолиза, указывают на то, что они не только могут увеличивать электропроводность электролитов, но и в силу высокой подвижности могут способствовать усилению потока диффундирующих ионов осаждаемого металла и, как следствие, – ускорению процесса его разрядки на подложке. Однако, следует учитывать, что процессы, протекающие в прикатодном пространстве, значительно сложнее, чем просто разрядка ионов на катоде, что является мотивацией к теоретическому и экспериментальному исследованию влияния радиации на физические свойства электролитов и кинетику электрокристаллизации, которые определяют формирование структуры и свойств гальванических покрытий.

Фундаментальная значимость настоящей работы, в основе которой лежит концептуальное развитие нового актуального научного направления физики конденсированного состояния – радиационная стимуляция процессов электрокристаллизации – связана с установлением особенностей и закономерностей формирования структуры и свойств гальванических покрытий на основе металлов семейства железа и их композиций при рентгеновском облучении электролита. Результаты изучения физики процессов структурообразования при радиационном воздействии на электролит в ходе электроосаждения формируют научный фундамент новых технологий для гальванического производства.

Важным в данной работе является выявление условий и установление режимов направленного радиационного воздействия на электрохимическую систему в процессе электролиза с целью разработки принципов электролитического осаждения покрытий с требуемыми физико-механическими и защитными свойствами.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с научными программами (проектами), темами

Тема диссертации соответствует п. 4 «Машиностроение, машиностроительные технологии, приборостроение и инновационные материалы: микро-, опто- и СВЧ-электроника, фотоника, микросенсорика; наноматериалы и нанотехнологии, нанодиагностика» перечня приоритетных направлений научной, научно-технической и инновационной деятельности на 2021–2025 гг., утвержденных Указом Президента Республики Беларусь от 07.05.2020 № 156.

Основные результаты, представленные в диссертационной работе, получены в соответствии с заданиями государственных программ научных исследований, программ и проектов Министерства образования Республики Беларусь в рамках тем:

1. «Влияние высокоинтенсивного электромагнитного излучения на структуру и свойства наноразмерных органических комплексов и гальванических сплавов. Влияние рентгеновского излучения на структурно-фазовое состояние, механические и химические свойства защитных гальванических сплавов цинка с металлами группы железа» (2011–2015 гг., № госрегистрации 2011139);
2. «Разработка метода электролитического нанесения сплавов на основе кобальта при воздействии рентгеновского излучения» (2014–2015 гг., № госрегистрации 20120799);
3. «Разработка метода модификации структуры и свойств магнитных электрохимических покрытий рентгеновским излучением» (2016–2018 гг., № госрегистрации 20161453);
4. «Модификация структуры и свойств наноструктурированных сложномолекулярных комплексов и металлических покрытий путем воздействия лазерного и рентгеновского излучения» (2016–2018 гг., № госрегистрации 20162034);
5. «Разработка метода формирования гальванических покрытий на основе никеля с повышенными эксплуатационными характеристиками при воздействии рентгеновского и лазерного излучений» (2019–2020 гг., № госрегистрации 2020102);
6. «Разработка метода формирования магнитных композиционных электролитических покрытий с требуемыми свойствами при воздействии ионизирующего излучения» (2019–2020 гг., № госрегистрации 20192411);
7. «Разработка метода электрохимического синтеза сплавов цветных металлов при воздействии ионизирующего излучения с целью получения абляционных наночастиц для наноструктурирования защитно-декоративных покрытий» (2021–2025 гг., № госрегистрации 20211632);
8. Совместный проект БГУ и ГрГУ им. Янки Купалы «Модификация свойств композиционных Zn-Ni покрытий рентгеновским излучением» (срок выполнения 2012 г.),
а также проектов Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований:
9. Ф08М-190 «Формирование структуры и свойств твердых растворов и гальванических сплавов при воздействии рентгеновского излучения» (2008–2010 гг., № госрегистрации 2008222);
10. Ф10М-194 «Структурно-фазовое состояние и механические свойства гальванических сплавов Zn-Ni, сформированных при воздействии рентгеновского излучения» (2010–2012 гг., № госрегистрации 20103195);
11. Ф11ОБ-067 «Влияние облучения на структуру и физико-механические свойства гальванических сплавов кобальта» (2011–2013 гг., № госрегистрации 20120644);

12. Ф12МВ-044 «Электроосаждение защитных композиционных покрытий при воздействии рентгеновского излучения» (2012–2014 гг., № госрегистрации 20123261).

Цель, задачи, объект и предмет исследования

Цель работы заключается в установлении зависимостей кинетических параметров электрокристаллизации и закономерностей формирования структуры и свойств покрытий на основе металлов семейства Fe и их композиций из сульфатных электролитов при стимулирующем воздействии рентгеновским излучением в процессе электролиза.

Для достижения цели в ходе выполнения диссертационной работы решались следующие задачи:

– проанализировать влияние рентгеновского излучения на физические свойства сульфатных электролитов, используемых для осаждения покрытий на основе металлов семейства Fe и их композиций;

– установить зависимости параметров кинетики электрокристаллизации от мощности экспозиционной дозы излучения и времени воздействия излучением в процессе электролиза;

– разработать физическую модель процесса электроосаждения гальванических покрытий при стимулирующем воздействии рентгеновским излучением на электролит;

– провести анализ влияния параметров облучения на структурообразование, а также установить механизмы модификации структуры гальванических металлов и сплавов семейства Fe, а также композиционных покрытий на их основе посредством воздействия рентгеновским излучением в процессе электролиза;

– выявить зависимости физических, механических и защитных свойств гальванических покрытий на основе металлов семейства Fe и их композиций, сформированных при воздействии рентгеновским излучением, от режимов облучения;

– методом полного факторного эксперимента получить регрессионные зависимости, устанавливающие влияние вариаций мощности экспозиционной дозы рентгеновского излучения и режимов электроосаждения, а также концентрации наночастиц в электролите на рассеивающую способность электролитов, элементный состав и коррозионную стойкость гальванических покрытий на основе металлов семейства Fe и их композиций.

Объектами исследования служили:

– гальванические покрытия на основе металлов семейства Fe и их композиций (Ni, Co, Fe, CoNi, CoNiFe, ZnCo, ZnNi, ZnFe, ZnNiCo);

– композиционные покрытия на основе металлов семейства Fe (Ni/SiO₂, Ni/Al₂O₃, Ni/Au, Ni/Ag, Co/Al₂O₃, Co/SiO₂, ZnNi/SiO₂, ZnNi/Al₂O₃).

Предметом исследования являлись физические свойства сульфатных электролитов, кинетические параметры электрокристаллизации, структурно-фазовое состояние, физические, механические, а также защитные свойства покрытий на основе металлов семейства Fe и их композиций, осажденных при рентгеновском облучении.

Научная новизна

На основе комплексного исследования влияния рентгеновского излучения на физические свойства электролитов, структуру и свойства синтезированных при его стимулирующем воздействии покрытий:

– впервые выявлены закономерности изменения физических свойств сульфатных электролитов, используемых для осаждения покрытий на основе металлов семейства Fe и их композиций, при рентгеновском облучении (до 100 кР/ч), а также установлены зависимости оптической плотности, коэффициента поверхностного натяжения и рассеивающей способности электролитов от времени облучения и мощности экспозиционной дозы рентгеновского излучения (до 100 кР/ч);

– впервые получены зависимости скорости электроосаждения, выхода по току покрытий на основе металлов семейства Fe и их композиций от времени облучения и мощности экспозиционной дозы рентгеновского излучения (до 100 кР/ч) в диапазоне рабочих плотностей токов осаждения;

– предложена и экспериментально доказана физическая модель процесса осаждения гальванических покрытий при воздействии рентгеновским излучением на водные электролиты с учетом радиационно-химических превращений, протекающих в них;

– предложен новый метод электролитического нанесения композиционных покрытий на основе металлов семейства Fe при воздействии рентгеновским излучением (100 кР/ч), содержащих наночастицы оксидов SiO₂ и Al₂O₃, позволяющий достичь технического результата, заключающегося в увеличении рассеивающей способности электролитов и соответствующего снижению агрегации и седиментации наночастиц;

– впервые установлены зависимости структурных параметров покрытий металлов семейства Fe и их композиций из сульфатных электролитов от режимов рентгеновского облучения, а также от концентрации и типа наночастиц в электролитах;

– впервые проведены исследования взаимосвязи структуры и физико-механических свойств покрытий на основе металлов семейства Fe и их композиций,

сформированных при воздействии рентгеновским излучением (до 100 кР/ч) на электролит. Установлены новые зависимости и закономерности изменения свойств (электрических, магнитных, защитных и механических) от режимов облучения;

– методом полного факторного эксперимента впервые получены регрессионные зависимости рассеивающей способности сульфатных электролитов, элементного состава и коррозионной стойкости покрытий на основе металлов семейства Fe и их композиций от составов электролитов и концентрации наночастиц в электролите, а также режимов электроосаждения и рентгеновского облучения (до 100 кР/ч), которые позволяют определить оптимальные режимы электролиза при воздействии рентгеновским излучением для получения покрытий с требуемыми эксплуатационными свойствами;

– концептуально развито актуальное научное направление физики конденсированного состояния – радиационная стимуляция процессов электрокристаллизации – состоящее в разработке новых научных и технологических основ синтеза покрытий при воздействии ионизирующим излучением с улучшенными физико-механическими и защитными свойствами, что расширяет их функциональные возможности.

Положения, выносимые на защиту

1. Закономерности изменений физических свойств сульфатных электролитов, используемых для осаждения покрытий на основе металлов семейства Fe и их композиций с Zn, при рентгеновском облучении (до 100 кР/ч), показывающие, что действие излучения приводит к увеличению оптической плотности растворов вследствие появления в них продуктов радиолиза; уменьшению до нуля интенсивности полос поглощения, соответствующих сольватированным кластерам, свидетельствующее об их разрушении; увеличению коэффициента поверхностного натяжения до 15 % и рассеивающей способности до 20 %, что указывает на возможность использования ионизирующего излучения в качестве эффективного стимулирующего воздействия на процесс формирования гальванопокрытий.

2. Метод электролитического нанесения композиционных покрытий на основе металлов семейства Fe с наночастицами оксидов Al_2O_3 или SiO_2 при воздействии рентгеновским излучением (100 кР/ч) на электролит, позволяющий снизить агрегацию и седиментацию наночастиц в электролите вследствие увеличения рассеивающей способности на 15 % и 40 %, соответственно, что создает условия для осаждения равномерных и однородных слоев на изделия сложной геометрии.

3. Экспериментально установленные зависимости параметров кинетики электрокристаллизации покрытий на основе металлов семейства Fe из сульфатных электролитов от мощности экспозиционной дозы излучения (до 100 кР/ч), раскрывающие в рамках предложенной физической модели, учитывающей увеличение подвижности ионов металлов и электропроводности облучаемых электролитов, механизм увеличения скорости осаждения покрытий, выхода металлов по току и концентрации активных центров кристаллизации до 20 %, а также показывающие технологическую возможность расширения до 30 % интервала рабочих плотностей катодных токов осаждения для сульфатных электролитов при стимулирующем воздействии рентгеновским излучением.

4. Закономерности формирования структуры гальванических сплавов на основе металлов семейства Fe и их композиций в интервале плотностей катодных токов осаждения от 1 до 3,5 А/дм² при воздействии рентгеновским излучением (до 100 кР/ч), которые впервые доказывают, что рентгеновское облучение электролитов приводит к формированию сплавов с преимущественным включением в кристаллическую решетку менее электроотрицательных компонентов, что позволяет, не меняя состав электролита, увеличивать концентрацию электроположительного компонента в синтезируемых при облучении сплавах на основе металлов семейства Fe до 10 %, а в сплавах металлов семейства Fe с Zn – до 5 %.

5. Совокупность экспериментальных результатов исследования физических, механических и защитных свойств покрытий на основе металлов семейства Fe и их композиций, показывающих, что стимулирующее действие рентгеновского излучения (до 100 кР/ч) в процессе электроосаждения является эффективным воздействием, позволяющим формировать сплавы металлов семейства Fe с Zn с повышенными микротвердостью (до 30 %), адгезией (до 50 %) и коррозионной стойкостью; с пониженными на порядок питтингом и коэффициентом трения (до 30 %); а также осаждать сплавы CoNi и CoNiFe с увеличенными на порядок и на 5 % удельным сопротивлением, на 5 % и 15 % удельной намагниченностью, соответственно.

6. Регрессионные зависимости, устанавливающие влияние вариаций мощности экспозиционной дозы рентгеновского излучения (до 100 кР/ч), действующего в процессе электролиза, режимов электроосаждения (от 0,5 до 4 А/дм²) и концентрации наночастиц (SiO₂, Al₂O₃) на рассеивающую способность электролитов, используемых для осаждения металлов семейства Fe и их композиций, выход металла по току, элементный состав, а также коррозионную стойкость синтезированных при облучении покрытий, позволяющие определить оптимальные режимы электроосаждения и рентгеновского облучения для получения слоёв с заданными составом, механическими и защитными свойствами.

Личный вклад соискателя ученой степени в результаты диссертации

Основные результаты и их интерпретация, представленные в диссертации, получены автором самостоятельно и отражают его вклад в опубликованные работы. Совместно с научным консультантом профессором Анищиком В.М. были сформулированы тематика, цель и задачи диссертационного исследования, проводилось обсуждение результатов. Некоторые экспериментальные исследования и их обсуждение проводились совместно с соавторами: Белко А.В. и Коренной Р.Р. (полный факторный эксперимент); Кургузенкова (Алесчик) И.И. и Евстигнеева В.П. (эксперименты по исследованию скорости электроосаждения покрытий), Злоцкий С.В., Касперович А.В., Bondariev V., Okal P., Koltunowicz T. (рентгеноструктурный анализ сплавов на основе Zn и Co), Поляк Н.И. (изучение микротвердости сплавов Zn). Гуртовой В.Г., Башко В.М. (исследование электрических и магнитных свойств сплавов Co), Šebok M. и Ануфрик С.С. (исследование механических свойств покрытий с наночастицами Ag и Au).

Апробация диссертации и информация об использовании ее результатов

Результаты исследований, включенные в диссертацию, докладывались и обсуждались на : XVIII, XX, XXI, XXII, XXIII, XXIV Международных научных конференциях «Радиационная физика твердого тела (РФТТ)» (Севастополь, 7-12 июля 2008 г., 5-10 июля 2010 г., 22-27 августа 2011 г., 9-14 июля 2012 г., 8-13 июня 2013 г., 7-12 июля 2014 г.), Международных научных конференциях «Актуальные проблемы физики твердого тела (ФТТ)» (Минск, 20-23 октября 2009 г., 18-21 октября 2011 г., 15-18 октября 2013 г.), Международной научно-технической конференции «Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии» (Могилев, 22-23 апреля 2010 г.), Международной научно-технической конференции «Полимерные композиты и трибология» (Гомель, 27-30 июня 2011 г.), Международной научной конференции «Актуальные проблемы теоретической физики, физики конденсированных сред и астрофизики», посвященной памяти М.А. Иванова (60-летию со дня рождения) (Брест, 23-24 сентября 2011 г.), IX, XI, XIV Международных конференциях «Взаимодействие излучений с твердым телом (ВИТТ)» (Минск, 20-22 сентября 2011 г., 23-25 сентября 2015, 21-24 сентября 2021 г.), Международной научно-технической конференции «Инновационные технологии в машиностроении», посвященной 35-летию машиностроительного факультета ПГУ (Новополоцк, 19-20 октября 2011 г.), III Международной конференции «Проблемы взаимодействия излучения с веществом», посвященной 85-летию со дня рождения Б.В. Бокутя (Гомель, 9-11 ноября 2011 г.), X и XI Международных научно-технических конференциях «Новые материалы и технологии : порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка (НОМАТЕХ)» (Минск,

12-14 сентября 2012 г., 28-30 мая 2014 г.), IV Республиканской научной конференции «Современные научные проблемы и вопросы преподавания теоретической и математической физики конденсированных сред и астрономии» (Брест, 20-21 сентября 2012 г.), III Международной научно-технической конференции «Промышленность региона : проблемы и перспективы инновационного развития» (Гродно, 16-17 мая 2013 г.), VIII, IX, X International conferences “New electrical and electronic technologies and their industrial implementation (NEET)” (Закопане, 18-21 июня 2013 г., 23-26 июня 2015 г., 27-30 июня 2017 г.), 5th International conference “Radiation interaction with materials : fundamentals and applications 2014” (Каунас, 12-15 мая 2014 г.), 4th, 5th International congresses on energy fluxes and radiation effects (Томск, 21-26 сентября 2014 г., 2-7 октября 2016 г.), 6th, 8th International conference on nanomaterials «Applications and properties» (Львов, 14-19 сентября 2016 г., Затока, 9-14 сентября 2018 г.), XI International conference “Ion implantation and other applications of ions and electrons” (Казимеж Дольный, 13-16 июня 2016 г.), Международной научно-технической конференции «Современные электрохимические технологии и оборудование» (Минск, 28-30 ноября 2016 г.), II и III Международных научно-технических форумах по химическим технологиям и нефтегазопереработке «Нефтехимия-2019, 2020» (Минск, 16-18 октября 2019 г., 2-3 декабря 2020 г.), XXVI Международной научной конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (Краснодар, 25 сентября–1 октября 2020 г.), 85-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов Белорусского государственного технологического университета (с международным участием) «Химическая технология и техника» (Минск, 1-13 февраля 2021 г.).

Результаты диссертационного исследования внедрены в учебный процесс в УО «Гродненский государственный университет имени Янки Купалы» (имеется 4 акта о внедрении).

Опубликованность результатов диссертации

Материалы, представленные в диссертации, опубликованы в 73 научных работах, из которых: 26 статей в научных изданиях в соответствии с требованиями п. 19 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь (11,36 авт. л.), 1 статья в коллективной монографии (1,4 авт. л.), 1 статья в сборнике научных трудов (0,3 авт. л.), 38 статей в сборниках материалов научных конференций (6,91 авт. л.) и 7 тезисов докладов на международных конференциях (0,37 авт. л.).

По результатам диссертации издано 1 учебное пособие.

Получен патент на изобретение.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из перечня сокращений и обозначений, введения, общей характеристики работы, шести глав, заключения, списка использованных источников и четырех приложений. Полный объем диссертации составляет 245 страниц, в том числе 115 рисунков занимают 50 страниц, 45 таблиц на 22 страницах, 4 приложения занимают 12 страниц. Список использованных источников содержит 365 наименований, включая собственные публикации соискателя ученой степени (на 34 страницах).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В главе 1 представлен аналитический обзор литературы, в котором систематизированы экспериментальные и теоретические результаты исследования различных внешних воздействий на электроосаждение покрытий. Проанализированы возможности рационального варьирования режимами электролиза для формирования слоев с заданной структурой и свойствами. Обосновывается перспективность метода электроосаждения при стимулирующем воздействии рентгеновским излучением в процессе электролиза. Определена необходимость исследования влияния рентгеновского излучения на физические свойства электролитов, кинетику электрокристаллизации, а также структурно-фазовое состояние и физико-механические свойства синтезированных при облучении покрытий на основе металлов (Me) семейства Fe и их композиций.

В главе 2 изложена методика электроосаждения покрытий Me семейства Fe их сплавов с Zn, а также композиционных покрытий (КЭП) на их основе с наночастицами оксидов (SiO_2 , Al_2O_3), наночастицами благородных металлов (Ag, Au) при воздействии рентгеновским излучением на электролит. Электроосаждение осуществлялось в диапазоне рабочих плотностей катодного тока для сульфатных электролитов от 1 до 3,5 А/дм². Покрытия на основе Me семейства Fe и их композиций получали при воздействии рентгеновским излучением (обл.) в термостатируемой кювете объемом 100 мл. Источником излучения служила установка при напряжении на рентгеновской трубке 50 кВ и токе 15 мА. Использовались аноды: Mo ($\lambda=0,07$ нм), Cu ($\lambda=0,154$ нм), Fe ($\lambda=0,197$ нм). Качественная оценка мощности экспозиционной дозы ($P_{\text{экс}}$) для Mo-, Cu-, Fe-анодов на расстоянии 10 см от окна рентгеновской трубки составляет 100 кР/ч, 47 кР/ч и 22 кР/ч, соответственно. Анализ данных проводился в сравнении с покрытиями, полученными без облучения (к.о.). Описаны методы исследований физических свойств электролитов после рентгеновского облучения с экспозиционными дозами излучения ($D_{\text{экс}}$) до 100 кР. Совокупность экспериментальных методов исследования физических свойств растворов включает исследования оптической плотности (ОП), коэффициента поверхностного

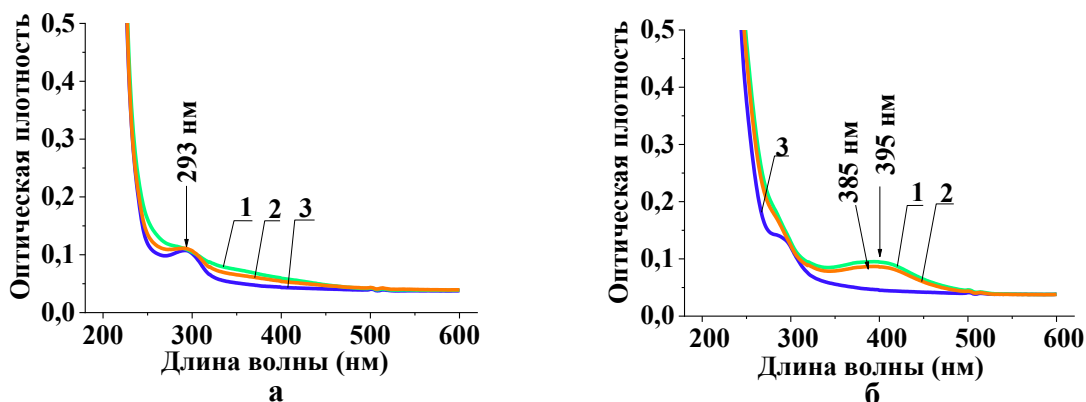
натяжения (КПН) [74], а также рассеивающей способности (РС). Для оценки влияния рентгеновского излучения на кинетику электроосаждения изучались такие характеристики как массовый прирост, толщина покрытий и выход по току ($ВТ_K$), число активных центров кристаллизации, которое определялось из анализа поляризационных кривых.

Представлены методики полного факторного эксперимента (ПФЭ), исследования структуры покрытий, синтезированных при рентгеновском облучении, с применением оптической микроскопии (ОМ), растровой электронной микроскопии (РЭМ), атомно-силовой микроскопии (АСМ), рентгеновского структурного анализа (РСА). Описаны особенности изучения микротвердости, питтинга, шероховатости, адгезии методом решетчатого надреза по 4-х бальной шкале, коррозионной стойкости, а также электрических и магнитных свойств, включающих подготовку образцов и формирование контактов. Приведены значения погрешностей указанных методик.

В главе 3 представлены результаты исследования влияния рентгеновского излучения на ОП, КПН и РС сульфатных электролитов для осаждения покрытий на основе Me семейства Fe их композиций.

Обнаружено, что рентгеновское облучение оптически прозрачных растворов щелочно-галоидных солей, которые добавляют в электролит для увеличения электропроводности, приводит к увеличению их ОП. На рисунке 1 (а) видно, что спектр поглощения растворов KCl представляет собой одиночную колоколообразную полосу с максимумом при длине волны 293 нм. После облучения раствора ее интенсивность уменьшается практически до нуля, что связано с разрушением под излучением сольватированных ионных кластеров, обеспечивающих формирование кристаллической фазы. При этом, в целом ОП облученных растворов увеличивается, что обусловлено появлением в них продуктов радиолиза, реагирующих с растворенным веществом. На рисунке 1 (б) представлен спектр поглощения смешанных растворов $KCl-KBr-H_2O$. Видно, что на спектре облученных растворов появляется линия с $\lambda=395$ нм, указывающая на наличие в растворе активных частиц Br_2^{*1} . При этом, интенсивность линии ОП для Br_2^* возрастает с увеличением $P_{экс}$ излучения, действующего на раствор [1; 61]. Расчет молярной концентрации данных частиц по закону Бугера-Ламберта-Бера показал, что молярная концентрация Br_2^* в растворе при облучении с $P_{экс}=47$ кР/ч равна $8,77 \times 10^{-5}$ моль·л⁻¹, а при 100 кР/ч – $9,6 \times 10^{-5}$ моль·л⁻¹. Таким образом, на основе анализа экспериментальных данных установлено, что количество продуктов радиолиза, а также интенсивность радиационно-химических реакций зависит от энергии ионизирующего излучения.

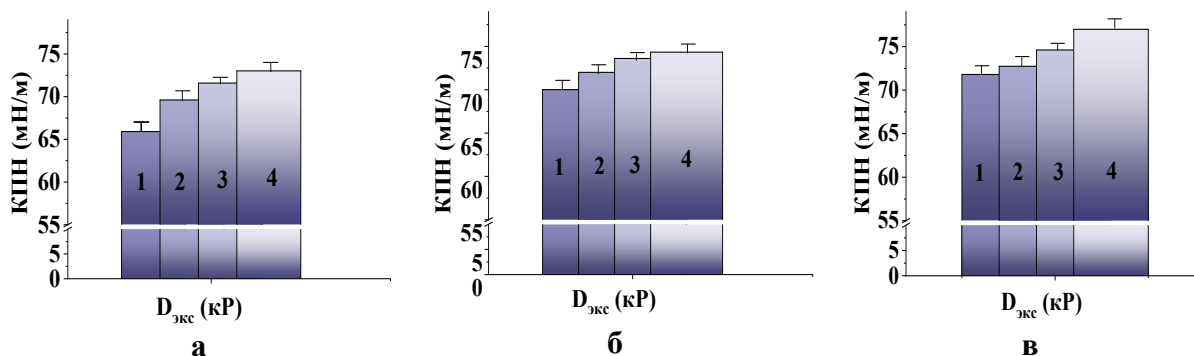
¹ Ершов, Б. Г. Кинетика, механизм и интермедиаты некоторых радиационно-химических реакций в водных растворах / Б. Г. Ершов // Успехи химии. – 2004. – Т. 73, № 1. – С. 107–112.



1 – обл. (100 кР/ч); 2 – обл. (47 кР/ч); 3 – к. о.

Рисунок 1 – Спектры поглощения водных растворов КСl (а) и КСl-КВr-Н₂О (б) концентрация КВr в растворе 20 %

Анализ результатов исследования КПН сульфатных электролитов, определяющего процессы и явления на границах раздела фаз показал, что КПН электролитов после рентгеновского облучения увеличивается. На рисунке 2 в качестве примера представлены диаграммы, показывающие влияние рентгеновского излучения на КПН электролитов, используемых для осаждения Ni-покрытий, а также для КЭП Ni/SiO₂, содержащих наночастицы SiO₂ с концентрациями 0,5 г/дм³ и 1 г/дм³ [23].



1 – 25 кР; 2 – 50 кР; 3 – 75 кР; 4 – 100 кР

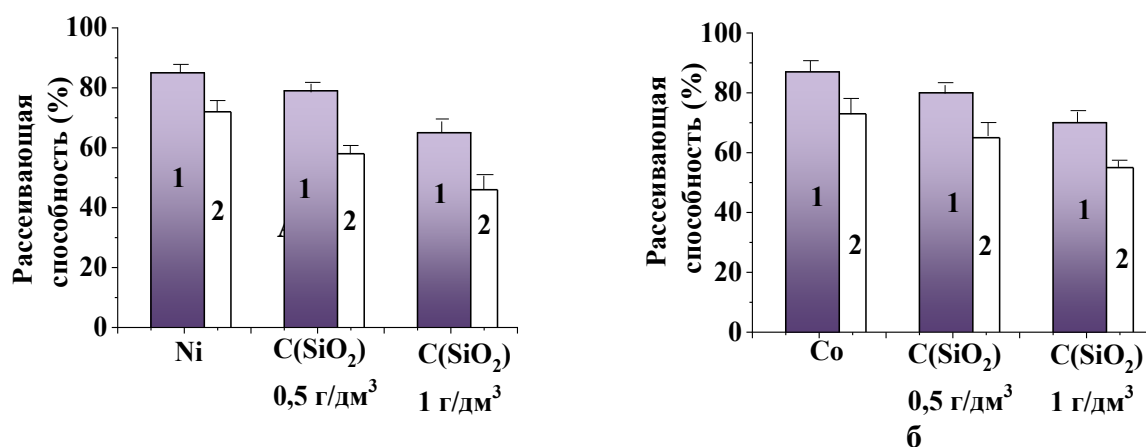
Рисунок 2 – КПН облученных никелевых сульфатных электролитов (а), содержащих наночастицы SiO₂ в количестве 0,5 г/дм³ (б) и 1 г/дм³ (в) после рентгеновского облучения при различных D_{экс}

Видно, что КПН необлученных никелевых электролитов равен 64,0 мН/м, а после облучения (100 кР/ч) увеличивается до 73,2 мН/м. Обнаружено, что с увеличением D_{экс} рентгеновского излучения КПН электролитов возрастает. Установлено, что действие излучения с D_{экс}=100 кР может увеличивать КПН сульфатных электролитов для осаждения Me семейства Fe до 15 %, а для электролитов, содержащих наночастицы – до 7 %. Зависимость КПН от D_{экс} связана

с радиационно-химическими превращениями в электролитах и последующим изменением термодинамического состояния поверхностного слоя, приводящего к интенсификации межионного взаимодействия.

Необходимо отметить, что температурные зависимости КПН в интервале температур от 20 °С до 50 °С имеют линейный вид и убывают с ростом температуры, что указывает на то, что увеличение КПН электролитов после рентгеновского облучения связано исключительно с их радиолизом.

Определение РС электролитов, используемых для осаждения Ме семейства Fe, а также КЭП на их основе, выявило общую закономерность: при рентгеновском облучении электролитов их РС увеличивается, что объясняется появлением в них продуктов радиолиза, увеличивающих электропроводность и участвующих в конвективном и диффузионном перемешивании. Так, в частности, на рисунке 3 представлены РС электролитов для осаждения Ni- и Co-покрытий с концентрациями наночастиц SiO₂, равными 0,5 и 1 г/дм³.



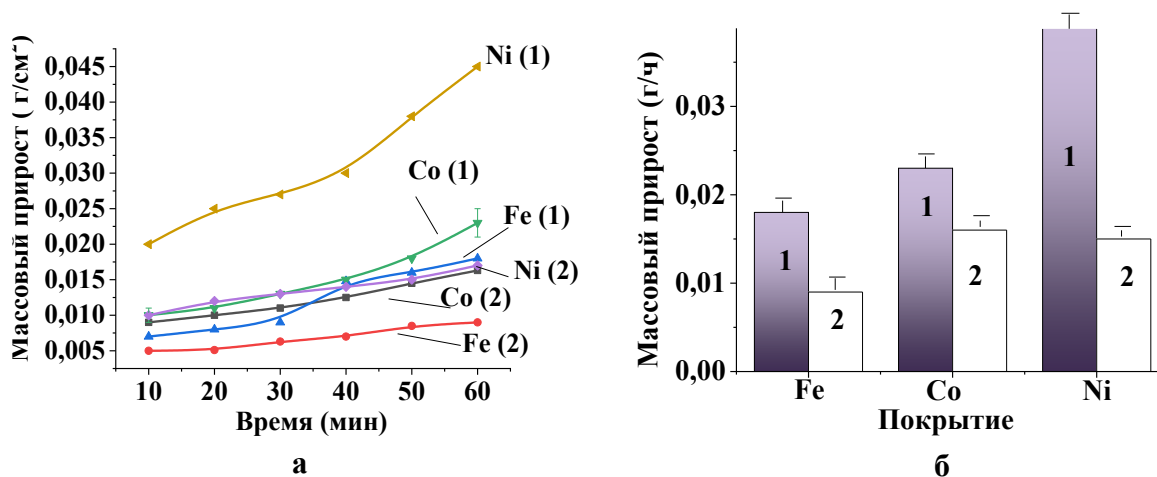
1 – обл. (100 кР/ч); 2 – к. о.

Рисунок 3 – РС электролитов для осаждения Ni (а) и Co (б) с концентрацией наночастиц SiO₂ 0,5 и 1 г/дм³

Видно, что РС для Ni- и Co- электролитов после рентгеновского облучения увеличивается на 20 %, по сравнению с контрольными растворами. Для облучаемых электролитов с концентрацией наночастиц SiO₂, равной 0,5 г/дм³, РС увеличивается на 36 %. Для электролита с содержанием наночастиц, равным 1 г/дм³, облучение приводит к увеличению РС на 40 % [8; 23; 31, 32]. Обнаруженные закономерности увеличения РС и КПН электролитов при их облучении позволили разработать способ электролитического нанесения КЭП на основе металлов семейства Fe с наночастицами оксидов SiO₂ и Al₂O₃ при воздействии рентгеновским излучением (100 кР/ч) на электролит, который позволяет увеличить РС электролитов на 40 % и 15 %, соответственно, снизить агрегацию наночастиц и их седиментацию, что указывает на возможность осаждать равномерные и однородные КЭП на изделия сложной геометрии [75].

Увеличение дезагрегации и снижение коагуляции наночастиц в облучаемых электролитах происходит за счет разрушения когезионных контактов между наночастицами при интенсивном перемешивании продуктами радиолиза. Увеличение РС облучаемых электролитов указывает также на уменьшение побочных реакций на катоде, в частности, на восстановление водорода, которое всегда сопровождает электроосаждение Me семейства Fe. Находясь в прикатодном пространстве и адсорбируясь поверхностью катода, водород уменьшает вероятность формирования сплошных покрытий и способствует повышению их пористости и охрупчиванию. Воздействие рентгеновским излучением на электролит приводит к снижению газонаполнения электролитов посредством ускорения процессов зарождения и роста пузырьков водорода непосредственно в объеме электролита, вследствие восстановления H^+ радикальными продуктами радиолиза – гидратированными электронами (e_{aq}^-). Разрядка водорода в объеме электролита, а не на катоде приводит к формированию равномерных, плотных покрытий с улучшенными эксплуатационными свойствами [8].

В главе 4 приводятся результаты исследования кинетики электрокристаллизации покрытий на основе Me семейства Fe и их композиций при воздействии рентгеновским излучением. Обнаружено, что действие излучения в процессе электроосаждения приводит к увеличению массового прироста и VT_K для всех Me семейства Fe.



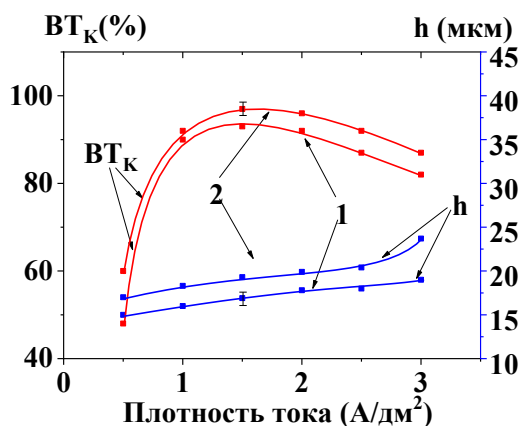
1 – обл. (100 кР/ч); 2 – к. о.

Рисунок 4 – Временные зависимости массового прироста Fe-, Co- и Ni-покрытий (а) и массовый прирост за 1ч осаждения (а) при плотности тока 2 А/дм²

На рисунке 4 представлены временные зависимости массового прироста Fe-, Co- и Ni-покрытий, осажденных при плотности тока 2 А/дм². Видно, что для Ni покрытий массовый прирост за 1 ч под рентгеновским облучением (100 кР/ч) больше в 2,5 раза, чем у контрольных образцов, у Fe-покрытий – в 2 раза, у

Со-покрытий – на 45 % [4; 8; 29; 72; 73]. Механизм увеличения массового прироста покрытий при воздействии рентгеновским излучением заключается, как указывалось ранее, в интенсификации диффузионного и конвективного перемешивания электролитов продуктами радиолиза, которые появляются в них вследствие радиационно-химических превращений, протекающих в водных электролитах под облучением [13]. Аналогичные закономерности увеличения массового прироста под рентгеновским облучением в диапазонах рабочих плотностей токов были получены для всех сплавов Me семейства Fe и КЭП на их основе [6; 8; 27; 29; 75]. В частности, скорость осаждения CoNiFe-покрытий под облучением (100 кР/ч) может быть увеличена на 30 %, для CoNi – в 2 раза. В случае тройных сплавов Me семейства Fe с Zn, в частности ZnNiCo, облучение электролита может привести к увеличению массы на 17 % [24], а для бинарных сплавов ZnCo – на 70 %, для ZnNi – 27 %, ZnFe – 25 %. Для КЭП Co/SiO₂ увеличение массового прироста под облучением возможно в 2 раза, а для Co/Al₂O₃ – на 34 %, для Ni/SiO₂ – 50 %, Ni/Al₂O₃ – 40 %, Ni/Au – в 3 раза [26; 75].

Результаты исследования массового прироста коррелируют с результатами измерения толщин и ВТ_к покрытий. При этом, для всех сплавов на основе Me семейства Fe и их композиций установлено, что увеличение P_{экс} рентгеновского излучения приводит к увеличению толщин и ВТ_к. В частности, для Ni-покрытий, осаждаемых при плотности тока 3 А/дм² при облучении с P_{экс} = 100 кР/ч толщина покрытий выше на 30 % в сравнении с контрольными покрытиями и на 14 % выше, чем у покрытий, облучаемых (22 кР/ч) и на 10 % выше, чем у облучаемых с P_{экс} = 47 кР/ч. Факт зависимости скорости электрокристаллизации от энергии излучения объясняется наличием связи между скоростью диффузии, конвекции и количеством продуктов радиолиза [3–5]. Обнаружено, что у покрытий на основе металлов семейства Fe, сформированных при облучении, ВТ_к выше, чем у контрольных образцов. Например, рентгеновское облучение с P_{экс} = 22 кР/ч электролитов при формировании сплавов CoNi приводит к увеличению их ВТ_к на 10 %, при P_{экс} = 47 кР/ч ВТ_к увеличивается на 15 %, а при 100 кР/ч – на 25 %. Увеличение ВТ_к для исследуемых электролитов под облучением указывает на расширение интервала рабочих плотностей токов осаждения. Так в частности, Ni покрытия из сульфатных электролитов при плотности катодного тока 4 А/дм² осаждаются плохого качества с низким ВТ_к, равным 33 %. Облучение (100 кР/ч) никелевого электролита в процессе электролиза приводит к увеличению ВТ_к до 70 %, что для контрольных покрытий соответствует плотности тока осаждения 3 А/дм². Таким образом, при рентгеновском облучении наблюдается расширение интервала рабочих токов осаждения на 30 % [41, 47; 53]. Стоит отметить, что рост ВТ_к для облучаемых в процессе осаждения покрытий связан не только с увеличением массы покрытий, но и с уменьшением наводороживания катода, что коррелирует с результатами исследования РС.



1 – обл. (100 кР/ч); 2 – к. о.

Рисунок 5 – Зависимости толщины (h) и ВТк от плотности тока осаждения покрытий CoNiFe на стали 08 кп (б)

На рисунке 5 представлены зависимости толщины и ВТк от плотности тока для CoNiFe покрытий, осажденных на сталь 08 кп [7]. Видно, что максимальное значение ВТк, равное 83 %, определяется у покрытий, осажденных при плотности тока 1,5 А/дм² [41; 47]. С увеличением плотности тока осаждения ВТк покрытий снижается. В частности, у покрытий, осажденных при плотности тока 2,5 А/дм², ВТк равен 83 %. В то же время у облученных покрытий ВТк равен 90 %. Таким образом, для сплавов Me семейства

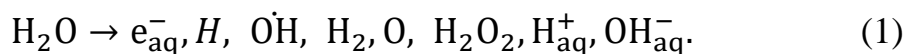
Fe рентгеновское облучение (100 кР/ч) приводит к расширению диапазона рабочих плотностей токов осаждения в среднем на 30 %.

Сравнительная характеристика поляризационных кривых, полученных при электроосаждении Me семейства Fe, показала, что поляризационные кривые от облучаемых в процессе осаждения Fe-, Ni- и Co- покрытий, по сравнению с кривыми от контрольных образцов отличаются повышенными значениями диффузионных токов, а также токов обмена, что указывает на интенсификацию диффузионных процессов и соответственно на увеличение скорости наращивания покрытий. На основании результатов расчета плотности токов обмена поляризационных кривых, построенных в полулогарифмических координатах, и теоретических данных², произведена оценка концентрации активных центров кристаллизации для Me семейства Fe на сталь 08 кп. Так, концентрация активных центров кристаллизации для Fe равна $23 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, для Co – $140 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, для Ni – $153 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Обнаружено, что действие рентгеновского излучения приводит к увеличению концентрации активных центров кристаллизации Me семейства Fe в пределах 20 %. При осаждении Fe в поле рентгеновского излучения концентрация активных центров кристаллизации равна $28 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, для Co – $172 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, для Ni – $189 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Механизм увеличения концентрации центров кристаллизации при воздействии рентгеновским излучением связан с активацией поверхности катода под облучением, а также с интенсификацией диффузионного и конвективного перемешивания. Выявленная закономерность указывает на ускоре-

² Гамбург, Ю. Д. Гальванические покрытия. Справочник по применению / Ю. Д. Гамбург. – М. : Техносфера, 2006. – 216 с.

ние процессов зародышеобразования при воздействии рентгеновским излучением [24; 51; 56], что еще раз свидетельствует о том, что механизм роста РС и скорости электрокристаллизации покрытий при воздействии рентгеновским излучением связан с увеличением электропроводности электролитов и подвижности восстанавливаемых Me в следствие появления в облучаемых электролитах продуктов радиолиза, что подтверждается математическими расчетами толщины Ni-покрытий посредством решения нелинейной краевой задачи³ для разности потенциалов от 1 до 3 В и концентрации NiSO₂·7H₂O растворе, равной 250 г/дм³, а также времени осаждения – 1 ч, которое показывает, что приращение подвижности ионов на 10 % приводит к увеличению толщины Ni-покрытия на 20 % [30].

На основании экспериментальных и расчетных данных предложена физическая модель стимулирующего воздействия рентгеновского излучения на процесс электроосаждения Me и сплавов, учитывающая генерирование первичных продуктов радиолиза в облученных электролитах, увеличивающих их электропроводность и интенсифицирующих диффузию и конвекцию, что приводит к ускорению электрокристаллизации любых Me.



Модель учитывает, что первичные продукты радиолиза принимают участие в реакциях с растворенным веществом, обуславливая радиационные превращения последних. Согласно исследованиям Пикаева А.К. и Ершова Б.Г. одним из эффектов взаимодействия первичных продуктов радиолиза с растворенными компонентами электролита в случае электрокристаллизации сплавов из комплексных электролитов может быть образование смешанных Me кластеров, появление которых может приводить к изменению фазового состава гальванических сплавов с модифицированными физико-механическими свойствами.

На основании физической модели и экспериментальных данных методом ПФЭ получены регрессионные зависимости, устанавливающие влияние вариаций $R_{\text{экс}}$, концентрации ионов Me в электролите, плотности тока и концентрации наночастиц на толщину, $VT_{\text{к}}$ и, позволяющие определить оптимальные режимы электроосаждения покрытий на основе Me семейства Fe и их композиций при воздействии рентгеновским излучением на электролиты [40]. Анализ коэффициентов в уравнениях регрессии при факторах показал, что наибольшее влияние на $VT_{\text{к}}$, толщину покрытий, в том числе КЭП, оказывает плотность тока осаждения и $R_{\text{экс}}$ [40], что подтверждает результаты исследования $VT_{\text{к}}$, которые

³ Андреев, И. Н. Моделирование распределения тока при электрохимической обработке и нанесении покрытий с использованием подвесочной оснастки: учеб. пособие / И. Н. Андреев. – Казань: Казан. гос. технол. ун-т., 2006. – 122 с.

свидетельствуют о том, что рентгеновское облучение электролитов в процессе электроосаждения позволяет расширить интервал рабочих плотностей токов осаждения [7; 13; 17; 29; 30; 34; 35; 51; 67].

По уравнениям регрессии были построены зависимости BT_K , толщины покрытий, а также концентрации менее электроотрицательного элемента в бинарных сплавах от плотности катодного тока и $P_{\text{экс}}$ в исследуемой области. В качестве примера на рисунке 6 представлены зависимости BT_K (а) и толщины (б) от плотности тока осаждения и $P_{\text{экс}}$ для CoNi покрытий на индифферентных подложках. Видно, что покрытия с толщиной 85 мкм и BT_K , равным 53 %, можно получить из электролита при плотности тока осаждения 2 А/дм² при рентгеновском облучении электролита с $P_{\text{экс}} = 60$ кР/ч. Экспериментальные значения толщины покрытий и BT_K составляют 84 мкм и 54 %, соответственно.

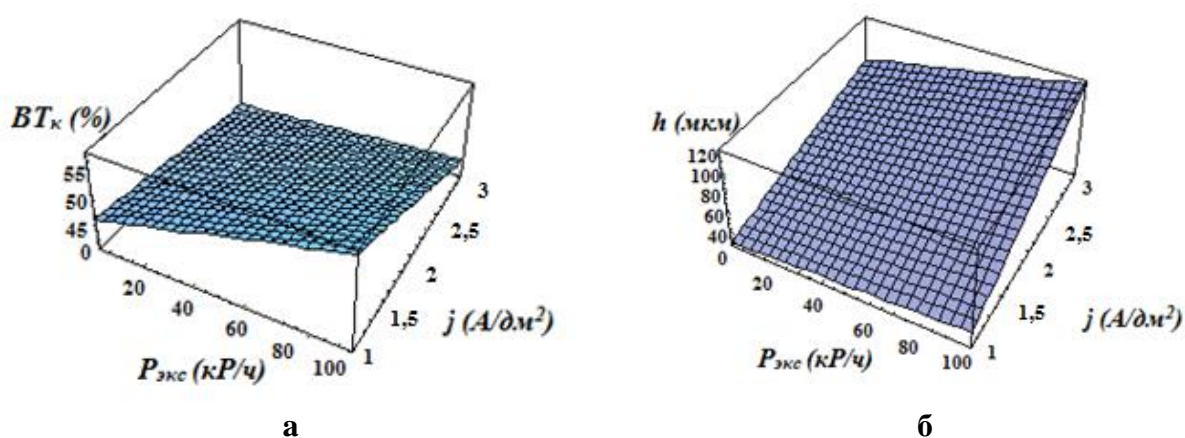


Рисунок 6 – Зависимости BT_K (а) и толщины (б) покрытий CoNi от плотности тока осаждения и $P_{\text{экс}}$

Данные зависимости позволяют прогнозировать режимы электроосаждения и рентгеновского облучения для получения покрытий с заданным элементным составом, с определенной толщиной и BT_K в области планирования [40].

В главе 5 представлены результаты исследования морфологии поверхности, элементного и фазового состава, а также тонкой структуры покрытий на основе Me семейства Fe и их композиций, полученных в диапазоне рабочих плотностей токов осаждения при воздействии рентгеновским излучением.

Методами ОМ, РЭМ и АСМ исследования морфологии поверхности Me семейства Fe установлено, что рентгеновское облучение электролитов способствует формированию сплошных покрытий. В качестве примера, на рисунке 7 приведены РЭМ-изображения поверхности Ni-покрытий, кристаллизация которых протекает по островковому механизму. Видно, что на поверхности контрольных покрытий островки группируются в агрегаты размером до 10 мкм и разделены зонами с пониженной плотностью островков. Размер данных зон в некоторых случаях достигает 1 мкм. Облучаемые в процессе осаждения покрытия

отличаются меньшими размерами агрегатов и зон между ними. При этом, размеры агрегатов на поверхности покрытий и зон между ними уменьшаются с увеличением $P_{\text{экс}}$ рентгеновского излучения, действующего в процессе электроосаждения покрытий.

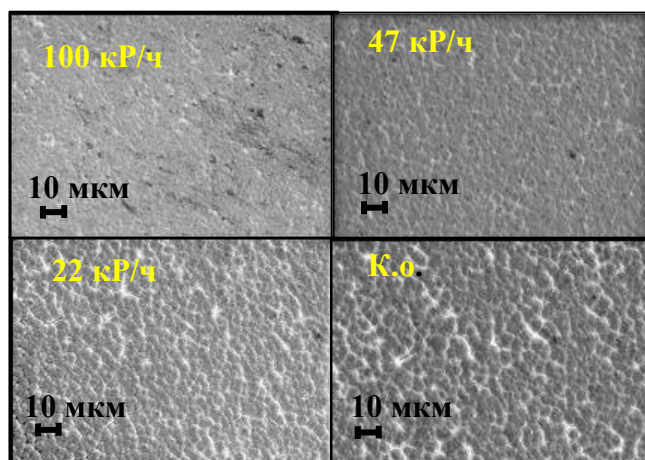


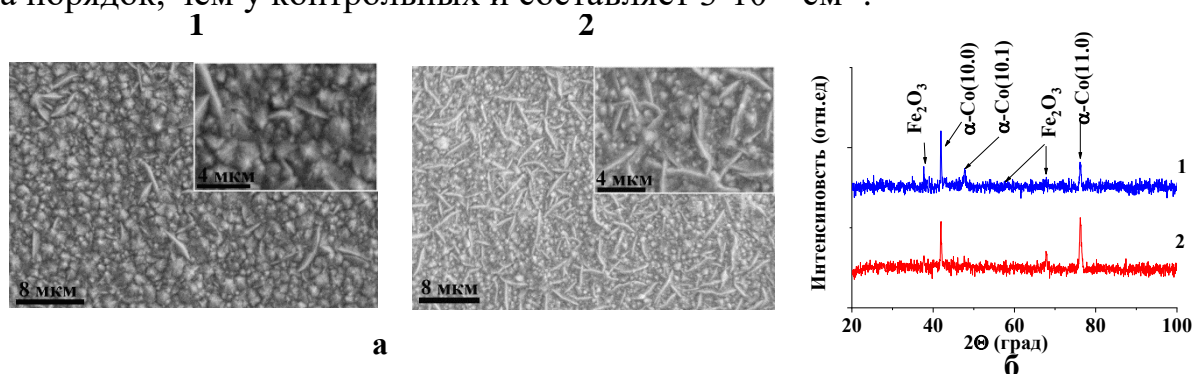
Рисунок 7 – РЭМ-изображения Ni-покрытий, осажденные при рентгеновском облучении

чтение КРН облучаемых электролитов. Последнее оказывает влияние не только на скорость и размерность кристаллообразования, но и на адгезию покрытий с подложкой. Таким образом, механизм формирования сплошных дисперсных покрытий при воздействии рентгеновским излучением заключается в интенсификации диффузии, увеличении массового прироста, уменьшении размеров зародышей, а также в активации поверхности катода под облучением.

Обнаружено, что рентгеновское облучение электролитов в процессе осаждения покрытий может оказывать ориентирующий эффект на их структурообразование. На рисунке 8 приведены РЭМ-изображения поверхности Со-покрытий, осажденных при плотности тока 1 А/дм^2 . Видно, что на поверхности присутствуют два типа зерен: зерна, ориентированные нормально к плоскости подложки, и зерна, ориентированные тангенциально. Покрытия, осажденные под облучением, характеризуются повышенным количеством тангенциальных зерен по сравнению с контрольными. Методом РСА было выявлено, у Со-покрытий, осажденных в диапазоне рабочих плотностей токов, кристаллическая структура представляет собой гексагональную плотноупакованную решетку с текстурой роста [11.0]. Для облученных образцов текстура соответствует [10.0]. Наиболее вероятным механизмом перестройки роста облучаемых покрытий с направления [11.0] на направление [10.0] является увеличение числа дефектов упаковки, что подтверждается расчетами размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) и плотности дислокаций.

В частности, для Ni-покрытий, осажденных в поле излучения с $P_{\text{экс}} = 22 \text{ кР/ч}$, средний размер агрегатов составляет 7 мкм , для $P_{\text{экс}} = 47 \text{ кР/ч}$ – 2 мкм ; а для 100 кР/ч – $0,5 \text{ мкм}$. Как было отмечено в главе 4, формирование сплошного покрытия под излучением связано с увеличением числа активных центров кристаллизации вследствие активации поверхности катода под облучением, а также с уменьшением радиуса стабильных зародышей, на которое указывает увеличение

Обнаружено, что плотность дислокаций облучаемых Со-покрытий больше на порядок, чем у контрольных и составляет $3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$.

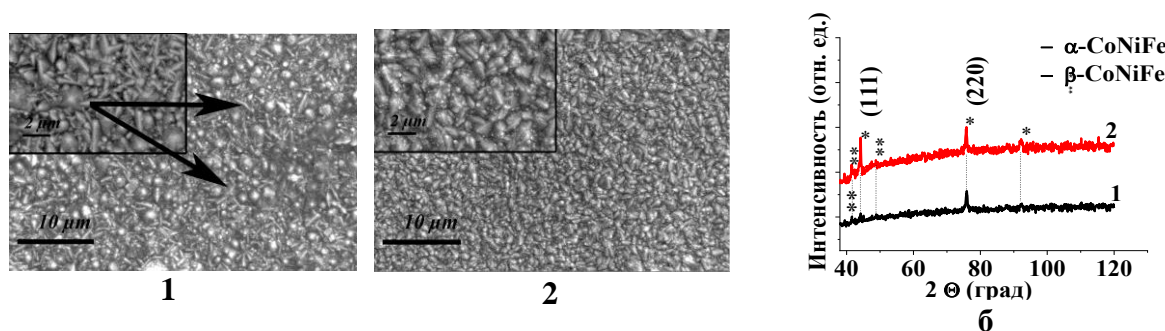


1 – к. о.; 2 – обл. (100 кР/ч)

Рисунок 8 – РЭМ-изображения поверхности (а) и дифрактограммы Со-покрытий (б), осажденных при плотности тока 1 А/дм^2

Для сплавов на основе Ме семейства Fe, осажденных в диапазоне рабочих плотностей токов, выявлены аналогичные закономерности, заключающиеся в формировании при рентгеновском облучении покрытий с менее развитой морфологией поверхности, которая отличается сплошностью и меньшей шероховатостью. Обнаружено, что средняя шероховатость сплавов на основе Ме семейства Fe зависит от $P_{\text{экс}}$. Так, в частности, для облученных с $P_{\text{экс}} = 100 \text{ кР/ч}$ покрытий CoNi средняя арифметическая шероховатость равна 0,21 мкм, что меньше на 50 %, чем у контрольных, а для $P_{\text{экс}} = 47 \text{ кР/ч}$ – на 18 %. Размеры ОКР у контрольных CoNi покрытий равны $5 \cdot 10^{-5} \text{ см}$, что на 55 % больше, чем размеры ОКР облучаемых покрытий [72]. Плотность дислокаций у облучаемых покрытий больше на порядок, чем у контрольных ($1,2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$) и равна $5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$.

Для тройных сплавов CoNiFe также обнаружен ориентирующий эффект рентгеновского облучения электролитов в процессе электроосаждения.



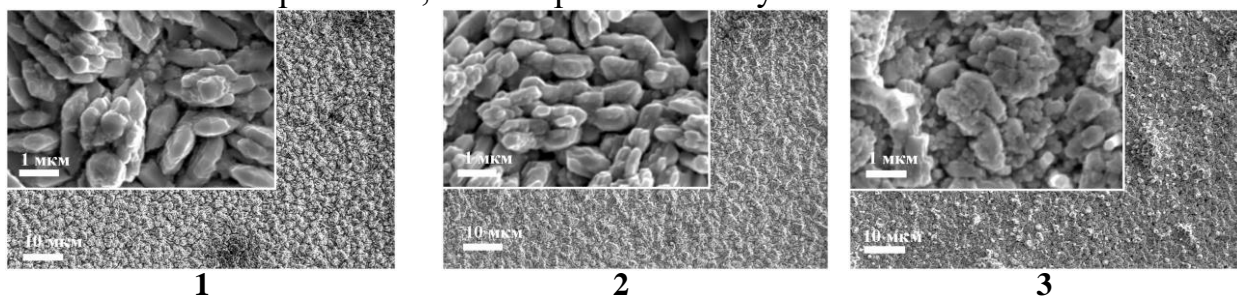
1 – обл. (100 кР/ч); 2 – к. о.

Рисунок 9 – РЭМ-изображения поверхности (а) и дифрактограммы (б) CoNiFe-покрытий, осажденных при плотности тока 2 А/дм^2 из электролита с концентрацией FeSO_4 , равной 20 г/дм^3

На рисунке 9 видно, на поверхности покрытий присутствуют зерна, нормально и тангенциально ориентированные относительно подложки. При этом,

РСА сплавов CoNiFe показал, что их фазовый состав представляет собой композицию фаз с объемно-центрированной кубической (ОЦК) и гранецентрированной кубической (ГЦК) решетками. При этом, для контрольных сплавов CoNiFe характерна преимущественная ориентация роста [220], а для облучаемых – вдоль направления [111] [15; 21]. Размеры ОКР контрольных CoNiFe в среднем на 30 % больше, чем размеры ОКР для облучаемых образцов. В частности, для контрольных CoNiFe-покрытий, полученных при плотности тока 2 А/дм^2 , размер ОКР составляет $3 \cdot 10^{-5} \text{ см}$, а для облученных – $2,3 \cdot 10^{-5} \text{ см}$.

Для сплавов на основе Me семейства Fe с Zn обнаружены такие же закономерности в структурообразовании при стимулирующем воздействии рентгеновским излучением, как и для сплавов Me семейства Fe. В качестве примера на рисунке 10 приведены РЭМ-изображения поверхности ZnNi покрытий, осажденных при плотности тока 2 А/дм^2 , которые показывают, что морфология поверхности сплавов, формируемых при рентгеновском облучении, с увеличением $P_{\text{экс}}$ становится менее развитой, а ее шероховатость уменьшается.



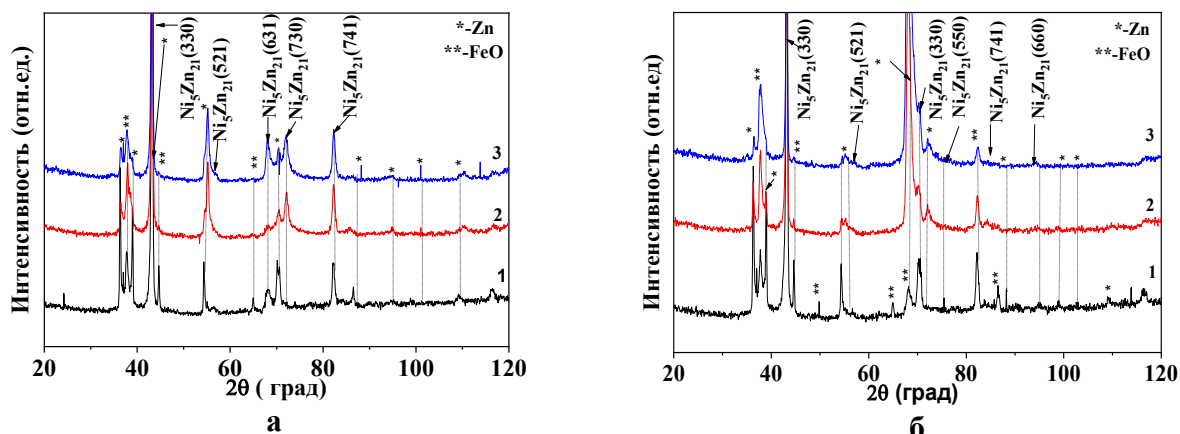
1 – к. о; 2 – обл., 47 кР/ч; 3 – обл., 100 кР/ч

Рисунок 10 – РЭМ-изображения поверхности ZnNi покрытий, сформированных при плотности катодного тока 2 А/дм^2

Так, средняя шероховатость для контрольных сплавов составляет $3,79 \text{ мкм}$, у покрытий, осажденных при облучении с $P_{\text{экс}} = 47 \text{ кР/ч}$, шероховатость равна $2,99 \text{ мкм}$, а при 100 кР/ч – $2,68 \text{ мкм}$.

РСА бинарных сплавов Me семейства Fe и Zn, осажденных в диапазоне рабочих плотностей токов, показал, что данные сплавы являются многофазными и представляют собой смесь Zn и γ -фазы $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$, которая отличается повышенными механическими свойствами. Как видно из рисунка 11, под облучением осаждаются сплавы ZnNi, у которых объемная доля фазы $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ выше, чем у контрольных образцов [46], на что указывают дополнительные рефлекссы и увеличение интенсивности рефлекссов, соответствующие γ -фазе $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$. Исследование размеров ОКР показало, что воздействие рентгеновским излучением на электролит в процессе осаждения приводит к формированию сплавов Me семейства Fe с Zn с меньшими размерами ОКР в среднем в 2,5 раза и соответственно с повышенной на 50 % плотностью дислокаций, по сравнению с контрольными покрытиями, что указывает на увеличение микротвердости покрытий. Так, в частности,

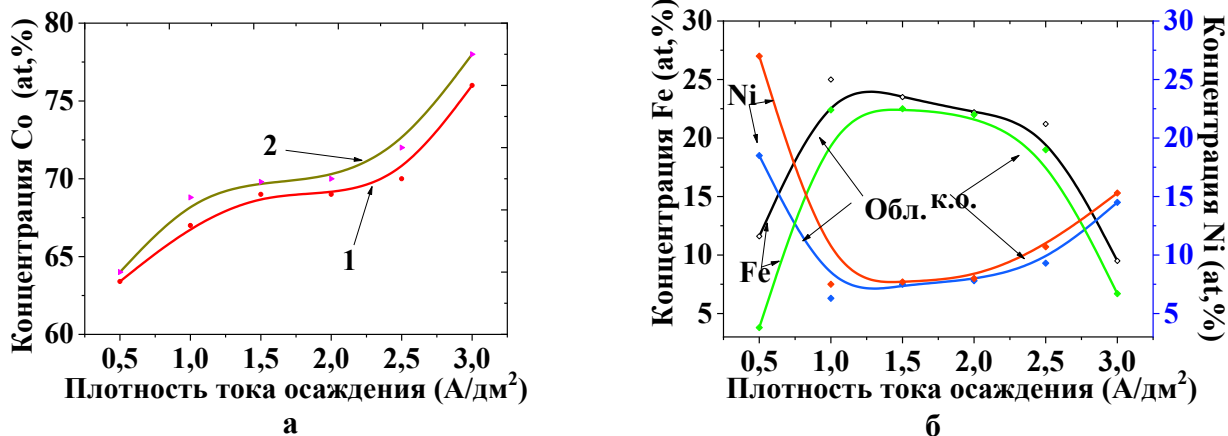
у облучаемых ZnNi покрытий, осажденных при плотности тока 3 А/дм² размеры ОКР не превышают $2,3 \cdot 10^{-6}$ см, а у контрольных – $5,75 \cdot 10^{-6}$ см [6; 8].



1 – 1 А/дм²; 2 – 2 А/дм²; 3 – 3 А/дм²

Рисунок 11 – Участки рентгенограмм контрольных сплавов ZnNi (а), осажденных при облучении (100 кР/ч) (б) при плотностях тока от 1 до 3 А/дм²

Обнаружено, что облучение электролитов в процессе осаждения всех сплавов Me семейства Fe и их композиций приводит к формированию слоев с повышенной концентрацией компонентов сплава с меньшей электроотрицательностью [38; 41; 47]. В частности, для сплавов на основе Me семейства Fe увеличение электроположительного компонента возможно до 10 %, для сплавов Me семейства Fe с Zn – до 5%. На рисунке 12 показаны зависимости концентраций элементов в сплаве CoNiFe от плотности тока осаждения [21].



1 – к. о; 2 – обл. (100 кР/ч)

Рисунок 12– Зависимости концентраций Co(а) и Fe, Ni (б) в сплавах CoNiFe от плотности тока, осажденных из электролитов с концентрацией FeSO₄, равной 5 г/дм³

Видно, что концентрация Co и Fe у облучаемых в процессе осаждения CoNiFe покрытиях в среднем на 10 % больше по сравнению с контрольными сплавами [38; 57]. Механизм преимущественного включения в матрицу сплава менее электроотрицательного компонента при электрокристаллизации под рентгеновским облучением заключается в увеличении энергии ионизации восстанавливаемых Me. В соответствии со шкалой Полинга электроотрицательность у Fe равна 1,83, у Co – 1,88; Ni – 1,91.

В главе 6 проведена оценка степени влияния рентгеновского облучения электролитов на физико-механические свойства синтезируемых покрытий. Были исследованы плотность, питтинг, средняя шероховатость, удельная намагниченность, удельное электросопротивление, а также проведены испытания адгезии, измерения микротвердости, коэффициента трения и коррозионной стойкости покрытий на основе Me семейства Fe, а также их композиций.

Обнаружено, что у облучаемых (100 кР/ч) покрытий на основе Me семейства Fe, а также их композиций микротвердость, адгезия, коррозионная стойкость выше, а коэффициент трения и питтинг ниже по сравнению с контрольными покрытиями. Так, в таблицах 1 и 2 в качестве примера приведены результаты исследования бинарных сплавов Me семейства Fe с Zn и КЭП Ni/Al₂O₃, осажденных при плотности тока 2 А/дм² с концентрациями наночастиц Al₂O₃, равными 0,5 г/дм³ и 1 г/дм³ [3; 5; 9–11].

Таблица 1 – Эксплуатационные характеристики бинарных сплавов Zn с Me семейства Fe из сульфатных электролитов, осажденных в поле рентгеновского излучения (100 кР/ч). Плотность тока осаждения равна 2 А/дм²

Характеристики	Тип покрытия					
	к. о.			обл. (100 кР/ч)		
	ZnFe	ZnNi	ZnCo	ZnFe	ZnNi	ZnCo
Микротвердость (МПа)	1200	1720	44	1500	1830	55
Плотность питтингов (см ⁻²)	2	10	9	3	1	5
Адгезия (бал)	4	2	3	3	1	2
Коэффициент трения	0,8	0,30	0,73	0,65	0,18	0,55
Средняя шероховатость (мкм)	3	3,79	4,3	2,4	2,68	2,9

Видно, что плотность питтингов у облучаемых (100 кР/ч) ZnFe покрытий уменьшается на порядок, у ZnCo в 3 раза, а у ZnNi практически в 2 раза в сравнении с контрольными покрытиями. При этом, шероховатость у облучаемых ZnFe уменьшается вдвое, у ZnCo покрытий – на 50 %, у ZnNi – на 40 %. Микротвердость у облучаемых ZnNi больше на 13 % по сравнению с контрольными, у ZnFe больше на 25 %, у ZnCo – 30 %. Увеличение микротвердости у облучаемых

покрытий связано с формированием слоев с повышенной плотностью дислокаций, что коррелирует с данными РСА. В таблицах видно, что адгезия в среднем у облученных покрытий увеличивается на 50 %, что объясняется увеличением активных центров кристаллизации на подложке.

Таблица 2 – Эксплуатационные характеристики КЭП Ni/Al₂O₃, осажденные при плотности тока 2 А/дм² с концентрациями наночастиц Al₂O₃, равными 0,5 г/дм³ и 1 г/дм³, при воздействии рентгеновским излучением (100 кР/ч)

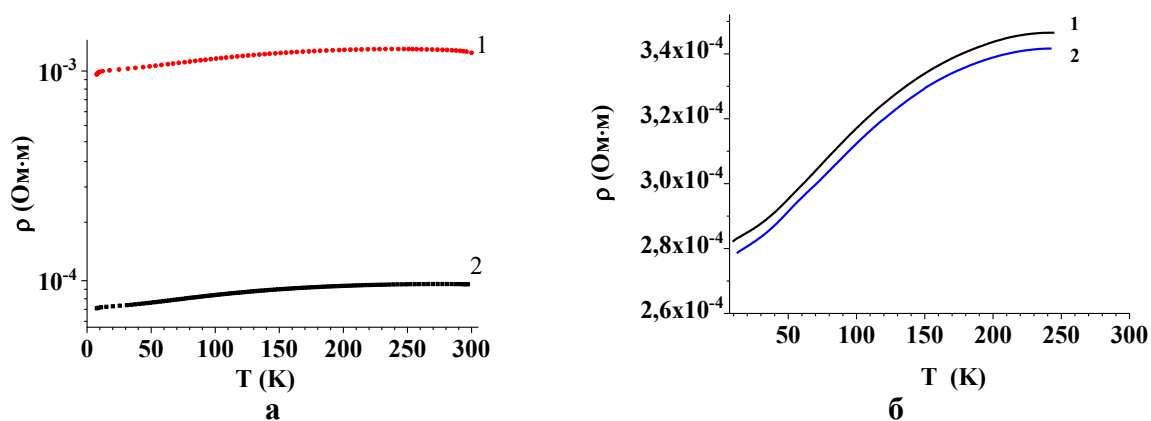
Характеристики	Концентрация наночастиц Al ₂ O ₃ в электролите для осаждения КЭП Ni/Al ₂ O ₃			
	0,5 г/дм ³		1 г/дм ³	
	к.о	обл	к.о	Обл
Микротвердость (ГПа)	1,135	2,14	2,4	3,6
Плотность питтингов (см ⁻²)	0,4	0	2	0
Адгезия (бал)	2	1	3	2
Коэффициент трения	0,23	0,1	0,33	0,12
Средняя шероховатость (нм)	42	33	53	39

Анализ таблиц показывает значительное снижение, в некоторых случаях до 60 %, коэффициента трения у облучаемых покрытий, что связано с формированием при радиационном воздействии слоев с пониженной шероховатостью. Результаты исследования Ni/Al₂O₃, приведенные в таблице 2, также подтверждают то, что при стимулирующем воздействии рентгеновским излучением на процесс электроосаждения КЭП осаждаются слои с улучшенными механическими свойствами [71]. При этом, установлено, что с увеличением P_{экс} в интервале до 100 кР/ч механические характеристики покрытий на основе Zn и Me семейства Fe улучшаются. Например, плотность питтинга у контрольных Ni покрытий, осажденных при плотности тока 3 А/дм², составляет 0,2 мкм⁻², у облучаемых с P_{экс}=22 кР/ч – 0,12 мкм⁻²; при P_{экс}=47 кР/ч – 0,06 мкм⁻²[3; 5; 20; 25; 37; 40].

Уменьшение питтинга и шероховатости поверхности, а также увеличение сплошности и адгезии покрытий свидетельствуют о повышении их защитных свойств. Исследование коррозионной стойкости Me семейства Fe и их композиций методом переменного погружения в раствор NaCl показало, что рентгеновское облучение электролитов в процессе электролиза приводит к увеличению времени до появления первых продуктов красной коррозии на 50 % исследуемых покрытий, что коррелирует с результатами анализа коррозионных диаграмм, показывающих, что ток коррозии, уменьшается в среднем на 10 % [25].

Исследование электрических и магнитных свойств сплавов Me семейства Fe, осажденных в диапазоне рабочих плотностей токов, показал, что рентгенов-

ское облучение электролитов в процессе электроосаждения позволяет формировать сплавы CoNi с увеличенным на порядок удельным электросопротивлением. Так в частности, на рисунке 13 видно, что удельное сопротивление CoNi покрытий при температуре 200 К, осажденных при плотности тока 3 А/дм², равно $9,5 \cdot 10^{-5}$ Ом·м, а у облучаемых – $1,23 \cdot 10^{-3}$ Ом·м [12; 43; 45]. Для сплавов CoNiFe увеличение удельного сопротивления возможно на 5 % [15]. Увеличение сопротивления у облучаемых сплавов Me семейства Fe связано с увеличением плотности межзеренных и межкристаллитных границ, что приводит к дополнительному рассеянию электронов, вследствие формирования под излучением покрытий с меньшими размерами ОКР.



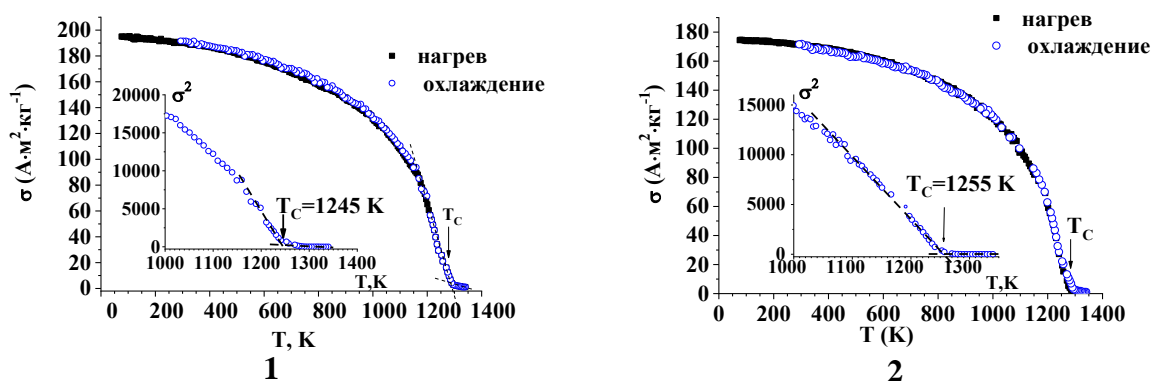
1 – обл. (100 кР/ч); 2 – к. о.

Рисунок 13 – Температурные зависимости удельного электросопротивления сплавов CoNi (а) и CoNiFe (б) (плотности тока 3 А/дм²)

Кроме того, наблюдающиеся различия в величине удельных сопротивлений облучаемых и контрольных сплавов Me семейства Fe обусловлено также количественным отличием в их элементном составе, связанное с преимущественным включением в кристаллическую решетку облучаемого сплава менее электроотрицательного компонента. Обнаружено, что воздействие рентгеновским излучением (100 кР/ч) на электролит приводит к формированию сплавов Me семейства Fe с повышенной от 5 % (для CoNi сплавов) до 15 % (CoNiFe) удельной намагниченностью. В частности, у контрольных CoNi покрытий, осажденных при плотности тока 3 А/дм², удельная намагниченность при температуре 550 К равна $126 \text{ А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$; для облучаемых – $132 \text{ А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$ [45]. Значение удельной намагниченности для сплавов CoNiFe равны 182 и 160 $\text{А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$, соответственно [15; 45]. Наблюдаемое увеличение удельной намагниченности пленок, осажденных в поле рентгеновского излучения, может быть обусловлено не только различием в элементном составе контрольных и облучаемых в процессе роста покрытий, но изменением преимущественной ориентации зерен. Переориентация зе-

рен у покрытий CoNiFe, осажденных в условиях облучения, приводит к изменению преимущественного упорядочения спинов магнитных моментов и увеличению намагниченности.

Анализ температурных зависимостей удельной намагниченности сплавов CoNiFe в диапазоне температур от 7 до 1300 К в режимах охлаждения и нагревания показал, что при температурах меньше 200 К как в случае охлаждения, так и нагрева значения удельной намагниченности достаточно стабильны. Обнаруженный факт имеет практическую значимость, поскольку магнитные свойства покрытий, устойчивы и обратимы в диапазоне температур от 7 до 200 К.



1 – обл. (100 кР/ч), 2 – к. о.

Рисунок 14 – Температурные зависимости удельной намагниченности сплавов CoNiFe, осажденные при плотности тока 1,5 А/дм²

На зависимостях видно, что точка Кюри у облученных образцов смещена в область более низких значений. В частности, у CoNiFe покрытий, осажденных в поле рентгеновского излучения, точка Кюри соответствует температуре 1245 К, а у контрольных – 1255 К. Смещение точки Кюри у облучаемых покрытий связано с уменьшением температуры, при котором сплав переходит в парамагнитное состояние вследствие разоориентирующего действия на спины магнитных моментов, а также увеличения дисперсности зерен магнитоактивных частиц [15; 45].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Исследование спектров поглощения растворов щелочно-галоидных солей, используемых для увеличения электропроводности электролитов, после воздействия рентгеновским излучением (до 100 кР/ч) показало возрастание их оптической плотности и уменьшение интенсивности полос, соответствующих сольватированным ионным кластерам. Полученные данные указывают на то, что

рентгеновское облучение электролитов приводит к изменению их первичной структуры вследствие появления в них продуктов радиолиза, разрушающих сольватную оболочку кластеров. Так, в частности, линия на спектре поглощения у облучаемых (100 кР/ч) растворов KCl с максимумом при длине волны 293 нм уменьшается практически до нуля. При этом, в целом оптическая плотность увеличивается, вследствие образования продуктов радиолиза в растворах. Установлена зависимость количества вторичных продуктов радиолиза от энергии излучения. В частности, расчет молярной концентрации частиц Br_2^* в насыщенных растворах KCl-KBr-H₂O по закону Бугера-Ламберта-Бера показал, что молярная концентрация Br_2^* в растворе после облучения с мощностью экспозиционной дозы 47 кР/ч равна $8,77 \times 10^{-5}$ моль·л⁻¹, а при 100 кР/ч – $9,6 \times 10^{-5}$ моль·л⁻¹. В контрольных растворах активных частиц Br_2^* не наблюдается [1; 2; 61].

2. Анализ результатов исследования влияния рентгеновского излучения на физические свойства сульфатных электролитов показал, что рентгеновское облучение с мощностью экспозиционной дозой 100 кР/ч может увеличить коэффициент поверхностного излучения электролитов до 15 %, а рассеивающую способность до 20 % в случае электролитов, используемых для осаждения металлов семейства железа, а для электролитов, содержащих наночастицы Al₂O₃ – до 15% и 40 %, соответственно. Так, в частности, рассеивающая способность облучаемых (100 кР/ч) никелевых электролитов с концентрацией наночастиц SiO₂ равной 0,5 г/дм³, увеличивается на 36 %. Для электролита с содержанием наночастиц, равным 1 г/дм³ облучение приводит к увеличению рассеивающей способности на 40 % в сравнении с контрольными растворами. Механизм увеличения рассеивающей способности электролитов при воздействии рентгеновским излучением заключается в появлении в них продуктов радиолиза, увеличивающих их электропроводность, а также интенсифицирующих конвективное и диффузионное перемешивание электролита.

Разработан метод электролитического нанесения композиционных покрытий металлов семейства Fe с наночастицами оксидов SiO₂ и Al₂O₃ при воздействии рентгеновским излучением (100 кР/ч), который позволяет увеличить рассеивающую способность электролитов, снизить агрегацию наночастиц и их седиментацию, что указывает на возможность осаждать равномерные и однородные композиционные покрытия на изделия сложной геометрии [8; 23; 28; 31; 32; 51; 58; 59; 75].

3. Экспериментально установлено, что эффект действия рентгеновского излучения на физические свойства электролитов зависит от мощности экспозиционной дозы излучения и времени экспозиции, что связано с интенсификацией межионного взаимодействия с увеличением энергии излучения. Так, в частности, коэффициент поверхностного натяжения электролитов для осаждения ZnNi/SiO₂, содержащих наночастицы SiO₂ в количестве 0,1 г/дм³, равен 71 мН/м,

после воздействия рентгеновским излучением с экспозиционной дозой 50 кР увеличивается до 76,9 мН/м, при экспозиционной дозе, равной 75 кР – до 81,7 мН/м, а при 100 кР/ч – до 89,1 мН/м. Установлено, что максимальное изменение физических свойств электролитов наблюдается при воздействии на них рентгеновским излучением с мощностью экспозиционной дозы 100 кР/ч [23].

4. На основе анализа кинетических закономерностей электроосаждения покрытий на основе металлов семейства Fe и их композиций при рентгеновском облучении (до 100 кР/ч) установлено, что с увеличением мощности экспозиционной дозы излучения скорость осаждения покрытий возрастает за счет увеличения рассеивающей способности и электропроводности электролитов. В частности, для Ni-покрытий, осаждаемых при плотности тока 3 А/дм² при воздействии излучением с мощностью экспозиционной дозы 22 кР/ч толщина покрытий выше на 10 % в сравнении с контрольными покрытиями, при 47 кР/ч – на 14 %, при 100 кР/ч – на 30 %. На увеличение скорости электрокристаллизации при облучении также указывают данные полярографического анализа. Поляризационные кривые от облучаемых покрытий характеризуются повышенными значениями токов обмена до 20 %.

На основании анализа поляризационных кривых установлено, что воздействие рентгеновским излучением (100 кР/ч) на процесс электроосаждения металлов семейства Fe приводит к увеличению концентрации активных центров кристаллизации в среднем на 20 %. В частности, концентрация активных центров кристаллизации для Fe равна $23 \cdot 10^{15}$ см⁻², для Co – $140 \cdot 10^{15}$ см⁻², для Ni – $153 \cdot 10^{15}$ см⁻², для осажденных в поле излучения – $28 \cdot 10^{15}$ см⁻², $172 \cdot 10^{15}$ см⁻² и $189 \cdot 10^{15}$ см⁻², соответственно. Механизм увеличения концентрации центров кристаллизации связан с активацией поверхности катода при воздействии рентгеновским излучением. Выявленная закономерность указывает на интенсификацию процессов зародышеобразования при электрокристаллизации под рентгеновским облучением, а также на улучшение адгезии покрытий [22; 24; 27; 51; 54; 55; 56; 58, 63].

5. Обнаружено, что у покрытий на основе металлов семейства Fe, сформированных при облучении, выход по току выше, чем у контрольных образцов. Например, действие излучения на формирование сплавов CoNi с мощностью экспозиционной дозы 22 кР/ч приводит к увеличению выхода по току на 10 %, при 47 кР/ч – на 15 %, а при 100 кР/ч – на 25 %. Увеличение выхода по току под облучением указывает на расширение интервала рабочих плотностей токов осаждения под облучением. Так в частности, Ni покрытия из сульфатных электролитов при плотности катодного тока 4 А/дм² осаждаются плохого качества с низким ВТ_к, равным 33 %. Облучение (100 кР/ч) никелевого электролита в процессе электролиза приводит к увеличению ВТ_к до 70 %, что для контрольных покры-

тий соответствует плотности тока осаждения 3 A/дм^2 . Установлено, что рентгеновское облучение сульфатных электролитов для осаждения металлов семейства Fe приводит к расширению интервалов рабочих токов осаждения в среднем на 30 %. Таким образом, применение рентгеновского излучения в процессе электроосаждения дает возможность без ухудшения качества катодного осадка работать при повышенных плотностях тока, что позволяет стимулировать электроосаждение, не меняя состав электролита [3; 4; 5; 8; 14; 28; 29; 31; 32; 41; 56].

6. Предложена физическая модель процесса электроосаждения гальванических покрытий при стимулирующем воздействии рентгеновским излучением, которая базируется на теории о радиоллизе облучаемых водных электролитов и учитывает высокую активность и подвижность продуктов радиолиза, увеличивающих электропроводность электролитов, а также интенсифицирующих их диффузионное и конвективное перемешивание, которая подтверждается математическими расчетами толщины Ni-покрытий посредством решения нелинейной краевой задачи, показывающее, что приращение подвижности ионов на 10 % приводит к увеличению толщины Ni-покрытия на 20 % [13; 30; 51].

7. Обнаружено, что воздействие рентгеновским излучением на электролит в процессе электроосаждения покрытий на основе металлов семейства Fe и их композиций способствует формированию покрытий с менее развитой морфологией поверхности, характеризующейся пониженной шероховатостью в сравнении с контрольными образцами. Установлены зависимости средней шероховатости покрытий от мощности экспозиционной дозы излучения (до 100 кР/ч). Например, для контрольных ZnNi сплавов, осажденных при плотности тока 1 A/дм^2 средняя шероховатость равна 0,66 мкм, у сформированных при рентгеновском облучении с мощностью экспозиционной дозы 47 кР/ч средняя шероховатость ниже на 30 %, при 100 кР/ч – на 50 % [10; 12; 17; 19; 20; 26; 28; 31; 34; 38].

8. Исследование элементного состава сплавов на основе металлов семейства Fe показали, что воздействие рентгеновским излучением (100 кР/ч) на электролит в процессе электроосаждения приводит к формированию сплавов с повышенным содержанием менее электроотрицательного компонента в сравнении с контрольными покрытиями. В частности, для сплавов на основе металлов семейства Fe увеличение электроположительного компонента возможно до 10 %, для сплавов металлов семейства Fe с Zn – до 5%. Например, для покрытий ZnCo, осажденных при плотности тока 2 A/дм^2 в поле рентгеновского излучения (100 кР/ч), концентрация Zn составляет 96 ат. %, а для контрольных покрытий – 92 ат. %. Механизм формирования сплавов на основе металлов семейства Fe с повышенной концентрацией менее электроотрицательных элементов связан со смещением потенциала восстановления в сторону менее электроотрицательного компонента вследствие увеличения у них энергии ионизации. Для сплавов на основе металлов семейства Fe с Zn обнаружено, что воздействие ионизирующим

излучением на электролит приводит к существенному снижению концентрации кислорода в поверхностном слое синтезированных при облучении покрытий. В частности, при воздействии рентгеновским излучением с мощностью экспозиционной дозы 47 кР/ч формируются ZnNi покрытия, в которых концентрация кислорода равна 10 ат. %, а при 100 кР/ч – 5 ат. %. Меньшее содержание кислорода в поверхностном слое свидетельствует о торможении процессов окисления [6; 10; 11; 16; 18; 31; 32; 37; 39; 44; 46; 64; 69; 70; 71].

9. На основании данных рентгеноструктурного анализа установлено, что действие рентгеновского излучения на электролит в процессе электроосаждения сплавов на основе металлов семейства Fe приводит к осаждению сплавов с измененной текстурой роста. Так в частности, для сплавов контрольных CoNiFe, которые являются двухфазными системами и представляют собой смесь фаз на основе Co с объемно центрированной и гранецентрированной решетками, текстура роста соответствует направлению [220], для облучаемых – [111].

Обнаружено, что действие рентгеновского излучения (100 кР/ч) в процессе электроосаждения покрытий на основе металлов семейства Fe и их композиций в диапазоне рабочих плотностей катодных токов приводит к формированию покрытий с повышенной плотностью дислокаций: для металлов семейства Fe увеличение плотности дислокаций возможно на порядок, а для сплавов металлов Fe, в том числе с Zn – до 30 %. В частности, плотность дислокаций для контрольных покрытий CoNi, осажденных при плотности тока 1 А/дм², составляет $1,2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, у образцов, осажденных в поле рентгеновского излучения (100 кР/ч) – $5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ [15; 21; 38; 47; 48; 57; 66; 72].

10. На основании анализа результатов исследования электрических и магнитных свойств сплавов металлов семейства Fe в интервале температур от 7 до 1100 К, осажденных при воздействии рентгеновским излучением (100 кР/ч), выявлена возможность осаждать сплавы CoNi и CoNiFe с увеличенным на порядок и на 5 % удельным сопротивлением, соответственно, и увеличенной на 15 % удельной намагниченностью. Так, в частности, удельное сопротивление CoNi пленок при температуре 200 К, осажденных при плотности катодного тока 3 А/дм², составляет $9,5 \cdot 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{м}$; удельная намагниченность равна $158 \text{ А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$; у облучаемых CoNi удельное сопротивление равно $1,23 \cdot 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{м}$, а удельная намагниченность – $165 \text{ А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$. Увеличение сопротивления у облучаемых в процессе электроосаждения сплавов CoNi и CoNiFe связано с различием в элементном составе контрольных и облучаемых в процессе роста покрытий, а также с увеличением плотности межзеренных и межкристаллитных границ, что приводит к дополнительному рассеянию электронов.

На основе анализа температурных зависимостей удельной намагниченности сплавов CoNiFe в диапазоне температур 7–1300 К обнаружена стабильность в значении удельной намагниченности в диапазоне температур от 7 до 200 К как

в случае охлаждения, так и нагрева, что указывает на устойчивость и обратимость магнитных свойств покрытий.

Обнаружено, что действие рентгеновского излучения в процессе осаждения покрытий приводит к осаждению сплавов CoNiFe с точкой Кюри, смещенной в область более низких значений. В частности, у облучаемых покрытий, осажденных при плотности катодного тока $1,5 \text{ А/дм}^2$, точка Кюри соответствует температуре 1245 К , для контрольных сплавов – 1255 К . Смещение точки Кюри у облучаемых покрытий указывает на уменьшение температуры, при которой сплав переходит в парамагнитное состояние вследствие разориентирующего действия на спины магнитных доменов и увеличения дисперсности зерен магнитоактивных частиц [12; 14; 36; 43; 45; 50; 53; 73].

11. При исследовании механических и защитных свойств покрытий на основе металлов семейства Fe и их композиций, обнаружено, что электроосаждение при воздействии рентгеновским излучением в интервале рабочих плотностей токов осаждения позволяет синтезировать покрытия с повышенными значениями микротвердости, адгезии и коррозионной стойкости, а также пониженными коэффициентом трения и питтингом, по сравнению с контрольными покрытиями. Например, рентгеновское облучение электролита (100 кР/ч) в процессе электролиза приводит к снижению питтинга у ZnFe покрытий на порядок, у ZnCo в 3 раза, а у ZnNi – в 2 раза. Значение микротвердости для облучаемых ZnFe увеличивается на 25 %, для ZnCo – 27 %, а для ZnNi – 13 %. Адгезия для указанных сплавов увеличивается на 50 %. Установлены закономерности, показывающие, что увеличение мощности экспозиционной дозы рентгеновского излучения приводит к увеличению микротвердости, уменьшению питтинга и коэффициента трения гальванических покрытий. Так в частности, плотность питтинга у контрольных Ni покрытий, осажденных при плотности тока 3 А/дм^2 , составляет $0,2 \text{ мкм}^2$, у облучаемых с $P_{\text{экс}}=22 \text{ кР/ч}$ – $0,12 \text{ мкм}^2$, $P_{\text{экс}}=47 \text{ кР/ч}$ – $0,06 \text{ мкм}^2$.

Исследование коррозионной стойкости Me семейства Fe и их композиций методом переменного погружения в электролит показало, что рентгеновское облучение электролитов в процессе электролиза приводит к увеличению времени до появления первых продуктов красной коррозии на 50 %, что коррелирует с результатами анализа коррозионных диаграмм, показывающих, что ток коррозии металлов семейства Fe, осажденных под рентгеновским облучением, уменьшается в среднем на 10 %, что обусловлено увеличением дисперсности и сплошности морфологии поверхности и уменьшением питтинга покрытий [9; 14; 19; 20; 22; 25; 26; 33; 40; 42; 49; 52; 54; 60; 63; 65; 68; 75].

12. Методом полного факторного эксперимента получены регрессионные зависимости, устанавливающие влияние вариаций мощности экспозиционной дозы рентгеновского излучения, режимов электроосаждения, состава электролита и концентрации наночастиц в электролите на рассеивающую способность

электролитов, используемых для осаждения сплавов на основе металлов семейства Fe и их композиций, выход сплавов по току, элементный состав, а также коррозионную стойкость покрытий. Регрессионные уравнения позволяют выявить оптимальные режимы электроосаждения при воздействии рентгеновским излучением на электролиты для получения слоёв с заданными составом и механическими свойствами. Например, покрытия CoNi с толщиной 85 мкм и выходом сплава по току, равным 53 %, можно получить из электролита при плотности тока осаждения 2 А/дм^2 при рентгеновском облучении электролита с $P_{\text{экс}} = 60 \text{ кР/ч}$. Экспериментальные значения толщины покрытий и выхода сплава по току составляют 84 мкм и 54 %, соответственно [7; 17; 34; 35; 62; 67].

Рекомендации по практическому использованию результатов

Полученные результаты могут быть применены в различных отраслях народного хозяйства Республики Беларусь, требующих улучшения качества гальванических покрытий на ответственных деталях сложной формы.

В патенте [75] описаны физические принципы способа электролитического осаждения композиционных покрытий на основе Co с наночастицами SiO₂ или Al₂O₃ при воздействии на электролит рентгеновским излучением. Предлагаемый способ позволяет увеличивать рассеивающую способность электролита, содержащего во взвешенном состоянии наночастицы SiO₂ или Al₂O₃ на 40 % и 15 %, соответственно, а также снизить агрегацию и седиментацию наночастиц в электролите, что позволяет получить плотные, равномерные покрытия с повышенной твердостью и улучшенной адгезией.

Разработанные методом полного факторного эксперимента уравнения регрессии, устанавливающие зависимости рассеивающей способности электролитов, элементного состава и коррозионной стойкости металлов на основе Fe и их композиций от мощности экспозиционной дозы рентгеновского излучения (до 100 кР/ч), режимов электроосаждения, состава электролита и концентрации наночастиц в электролите, позволяют определить оптимальные режимы электроосаждения и облучения для получения слоёв с требуемым составом и механическими свойствами внутри области планирования.

Результаты, полученные в диссертационной работе внедрены в учебный процесс ГрГУ имени Янки Купалы в виде практико-ориентированных и лекционных материалов по дисциплинам «Разработка, выбор и испытания материалов» для магистрантов специальности 1-36 80 02 «Инновационные технологии в машиностроении. Обработка конструкционных материалов в машиностроении», а также «Физика» и «Молекулярная физика» для студентов специальностей 1-31 04 08 «Компьютерная физика», 1-31 04 01-03 «Физика (научно-педагогическая деятельность)» и могут использоваться в научно-методической работе высших учебных заведений.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ

Статьи, в научных изданиях соответствующие п. 19 Положения о присуждении степеней и присвоения ученых званий в Республике Беларусь

1. Спектры поглощения облученных водных растворов щелочно-галогидных солей / Н. Г. Валько, В. М. Анищик, В. В. Война, С. А. Ярмолович // Веснік Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Янкі Купалы. Сер. 2, Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальная тэхніка і ўпраўлення. Біялогія – 2007. – № 2 (52). – С. 44–48.

2. Growth of K (Cl, Br) crystals from aqueous solutions in an X-ray field / V. M. Anishchik, N. G. Val'ko, V. V. Vojna, A. S. Vorontsov // Crystallography Repots. – 2008. – Vol. 53, № 4. – P. 713–716.

3. Structure and properties of copper coatings electrodeposited under X-ray Radiation / V. M. Anishchik, N. G. Val'ko, V. V. Vojna, A. S. Vorontsov // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2010. – Vol. 4, № 1. – P. 142–145.

4. Электрокристаллизация Zn-Ni из сульфатных электролитов на индифферентных катодах в поле рентгеновского излучения / В. М. Анищик, Н. Г. Валько, Н. И. Поляк, И. И. Алесчик // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2010. – Т. 15, № 2. – С. 43–46.

5. Формирование никелевых покрытий методом электрохимического осаждения при воздействии рентгеновского излучения / В. М. Анищик, Н. Г. Валько, Н. И. Мороз, А. С. Воронцов, В. В. Война // Поверхность. Рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования. – 2010. – № 4. – С. 84–87.

6. Структура и свойства гальванических покрытий Zn-Ni, сформированных при воздействии рентгеновского излучения / В. М. Анищик, Н. Г. Валько, Н. И. Поляк, И. И. Алесчик // Физика и химия обработки материалов. – 2010. – № 6. – С. 47–50.

7. Валько, Н. Г. Моделирование электроосаждения сплавов Zn-Ni из кислого и нейтрального электролитов при воздействии рентгеновского излучения / Н. Г. Валько, И. И. Кургузенкова // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2011. – Т. 16, № 2. – С. 34–38.

8. Электролитическое нанесение покрытий сплавом Zn-Ni при воздействии рентгеновского излучения / Н. Г. Валько, И. И. Алесчик, А. С. Воронцов, Д. В. Лавыш // Веснік Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Янкі Купалы. Сер. 2, Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальная тэхніка і кіраванне. – 2011. – № 3 (118). – С. 133–138.

9. Модификация физико-механических свойств Zn-Ni покрытий рентгеновским излучением / В. М. Анищик, Н. Г. Валько, Н. И. Поляк, В. Война // Проблемы физики, математики и техники. – 2012. – № 1 (10). – С. 7–10.
10. Влияние отжига на структуру Zn-Ni покрытий, электроосажденных при воздействии рентгеновского излучения / В. М. Анищик, Н. Г. Валько, С. В. Злоцкий, Н. И. Поляк // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2012. – Т. 17, № 2. – С. 72–76.
11. Анищик, В. М. Влияние рентгеновского излучения на электроосаждение покрытий Zn-Ni из кислого электролита / В. М. Анищик, Н. Г. Валько, Н. И. Поляк // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. фізіка-матэматычных навук. – 2012. – № 3. – С. 101–105.
12. Валько, Н. Г. Электрические свойства сплавов Co - Ni, электроосажденных при воздействии рентгеновского излучения / Н. Г. Валько, В. Г. Гуртовой // Проблемы физики, математики и техники. – 2012. – № 3(12). – С. 15–18.
13. Белко, А. В. Моделирование электроосаждения никеля при воздействии рентгеновского излучения / А. В. Белко, Н. Г. Валько // Веснік Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Янкі Купалы. Сер. 2, Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальная тэхніка і кіраванне. – 2013. – № 2 (151). – С. 86–92.
14. Анищик, В. М. Модификация физико-механических свойств гальванических покрытий Co-Ni рентгеновским излучением / В. М. Анищик, Н. Г. Валько, В. В. Война // Поверхность. Рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования. – 2013. – № 9. – С. 91–94.
15. Valko, N. G. Structure and properties of Co-Ni-Fe coatings deposited electrolytically in the X-Ray irradiation / N. G. Valko, V. G. Hurtavy // Physics of the Solid State. – 2013. – Vol. 55, № 11. – P. 2196–2199.
16. Поляк, Н. И. Элементный состав и структура Zn-Ni-SiO₂ покрытий, сформированных при воздействии рентгеновских лучей на электролит / Н. И. Поляк, А. А. Солобай, Н. Г. Валько // Вестник БГУ. Сер. 1, Физика, математика, информатика. – 2014. – № 1. – С. 36–39.
17. Белко, А. В. Исследование влияния рентгеновского излучения на электроосаждение никеля с наночастицами SiO₂ методом полного факторного эксперимента / А. В. Белко, Н. Г. Валько // Проблемы физики, математики и техники. – 2014. – № 1 (18). – С. 12–15.
18. Valko, N. Electrodeposition of zinc alloys in the presence of X-Ray radiation field / N. Valko // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2014. – Т. 57, № 10/3. – С. 87–90.
19. Mechanical properties of Zn-Ni-SiO₂ coatings deposited under X-ray irradiation / N. I. Poliak, V. M. Anishchik, N. G. Valko, S. Karwat, S. Kozak, M. Opielak // Acta Physica Polonica. A. – 2014. – Vol. 125, № 6. – P. 1415–1417.

20. Лавыш, Д. В. Влияние режимов осаждения и состава электролита на коррозионную стойкость ZnNi-покрытий / Д. В. Лавыш, Н. Г. Валько // *Вестник Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Янкі Купалы. Сер. 2, Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальная тэхніка і кіраванне.* – 2018. – Т. 8, № 2. – С. 94–100.

21. Valko, N. Forming a structure of the CoNiFe alloys by X-ray irradiation / N. Valko, A. Kasperovich, T. Koltunowicz // *Functional Materials Letters.* – 2018. – Vol. 11, № 2. – P. 1850044-1–1850044-4.

22. Study of the structure and properties of Ni/Au Composite coatings formed in an X-rays and ultraviolet radiation field / N. G. Valko, V. M. Anishchik, M. Šebok, V. P. Evstigneeva // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques.* – 2021. – Vol. 15, suppl. 1. – P. S25–S29.

23. Валько, Н. Г. Исследование влияния рентгеновского излучения на физические свойства электролитов никелирования, содержащих наночастицы SiO₂ / Н. Г. Валько // *Вестник Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Янкі Купалы. Сер. 2, Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальная тэхніка і кіраванне.* – 2021. – Т. 11, № 2. – С. 99–106.

24. Валько, Н. Г. Кинетика электроосаждения тройных и бинарных сплавов на основе цинка в поле ионизирующего излучения / Н. Г. Валько // *Вестник Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Янкі Купалы. Сер. 2, Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальная тэхніка і кіраванне.* – 2021. – Т. 11, № 3. – С. 83–90.

25. Influence of ionizing radiation on the corrosion resistance of ZnNi/SiO₂ composite coatings / D. V. Lavysh, N. G. Val'ko, V. M. Anishchik, R. R. Korennoi, M. Šebok // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics.* – 2021. – Vol. 94, № 3. – P. 633–637.

26. The application of x-rays for an electrodeposition of composite coatings with modified structures and properties [Electronic resource] / N. Valko, W. Evstigneeva, V. Anishchik, V. Bondariev, P. Okal, T. N. Koltunowicz // *Energies.* – 2021. – Vol. 14, № 4913. – P. 1–11.–Mode of access:[http:// mdpi.com/1996-1073/14/16/4913](http://mdpi.com/1996-1073/14/16/4913).– Date of access:23.04.2023.

Статьи в других научных изданиях

27. Валько, Н. Г. Электролитическое осаждение покрытий сплавом цинка при воздействии рентгеновского излучения / Н. Г. Валько, В. В. Война // *Современные методы и технологии создания и обработки материалов : сб. науч. тр. В 3 кн. / ФТИ НАН Беларуси; редкол.: С. А. Астапчик (гл. ред) [и др.]. – Минск, 2013. – Кн. 1. – С. 36–41.*

28. Ануфрик, С. С. Модификация поверхности защитных сплавов цинка лазерным излучением / С. С. Ануфрик, Н. Г. Валько, О. А. Лукашик // Перспективные материалы и технологии : монограф. В 2 т. / НАН Беларуси; под ред. В. В. Клубовича. – Витебск, 2017. – Т. 2. – С. 453–470.

Материалы конференций

29. Формирование медных электролитических покрытий под действием рентгеновского излучения / В. М. Анищик, Н. Г. Валько, В. В. Война, А. С. Воронцов // Труды XVIII международного совещания «Радиационная физика твердого тела», Севастополь, 7–12 июля 2008 г. / ГНУ «НИИ ПМТ» ; под ред.: Г. Г. Бондаренко. – Москва, 2008. – С. 333–336.

30. Белко, А. В. Расчет толщины гальванических сплавов Ni-Co, формируемых в условии облучения / А. В. Белко, Н. Г. Валько //ФТТ-2009: Актуальные проблемы физики твердого тела : сб. докл. Междунар. науч. конф., Минск, 20–23 окт. 2009 г. : в 3 т. / ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению» ; БРФФИ ; редкол.: Н. М. Олехнович (пред.) [и др.]. – Минск, 2009. – Т. 3. – С. 285–286.

31. Алесчик, И. И. Электроосаждение Zn-Ni из хлораммонийного электролита в поле рентгеновского излучения / И. И. Алесчик, Н. Г. Валько, Д. В. Лавыш // Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии : материалы Междунар. науч.-техн. конф., Могилев, 22–23 апр. 2010 г. : в 3 ч. / М-во образования Респ. Беларусь, М-во образования и науки Рос. Федерации, Федеральное агентство по образованию, Могилев. обл. исполн. ком., Нац. акад. наук Респ. Беларусь, Бел.-Рос. ун-т ; редкол.: И. С. Сазонов (гл. ред.) [и др.]. – Могилев, 2010. – Ч. 1. – С. 156–157.

32. Формирование гальванических покрытий сплавом Zn-Ni при воздействии рентгеновского излучения / В. М. Анищик, Н. Г. Валько, Н. И. Поляк, И. И. Алесчик // Труды XX международного совещания «Радиационная физика твердого тела», Севастополь, 5–10 июля 2010 г. : в 2 т. / Мин. обр. и науки РФ ; НИИ перспективных материалов и технологий ; Моск. гос. и-т электроники и математики (техн. у-т) ; под ред. д. ф.-м. н., проф. Бондаренко Г. Г. – М., 2010. – Т. 2. – С. 407–409.

33. Анищик, В. М. Влияние рентгеновского излучения на механические свойства гальванических покрытий Co-Ni / В. М. Анищик, Н. Г. Валько, Н. И. Поляк // Актуальные проблемы теоретической физики, физики конденсированных сред и астрофизики : сб. материалов междунар. научн. конф., посвящ. памяти М. А. Иванова (60-летию со дня рождения), Брест, 23–24 сент. 2010 г. / Брест. гос. ун-т имени А. С. Пушкина ; редкол.: А. В. Плетюхов [и др.]. – Брест, 2011. – С. 24–27.

34. Валько, Н. Г. Определение оптимальных режимов облучения при электроосаждении Zn-Ni покрытий требуемой толщины / Н. Г. Валько, И. И. Алесчик // Труды XXI международной конференции «Радиационная физика твердого тела», Севастополь, 22–27 авг. 2011 г. : в 2 т. / Мин. обр. и науки РФ ; ФГБНУ «НИИ перспективных материалов и технологий » ; Моск. гос. и-т электроники и математики (техн. у-т) ; под ред. д. ф.-м. н., проф. Бондаренко Г. Г. – М., 2011. – Т. 2. – С. 484–487.

35. Прогнозирование элементного состава бинарных сплавов цинка, осаждаемых при воздействии рентгеновского излучения / В. М. Анищик, И. И. Кургузенкова, Н. Г. Валько, Н. И. Поляк // Взаимодействие излучений с твердым телом : материалы 9-й Междунар. конф., Минск, 20–22 сент. 2011 г. / Белорус. гос. ун-т ; редкол.: В. М. Анищик (отв. ред.) [и др.]. – Минск, 2011. – С. 347–348.

36. Валько, Н. Г. Электрофизические свойства гальванических пленок Co-Ni, модифицированных рентгеновским излучением / Н. Г. Валько, В. В. Война, В. А. Башко // Взаимодействие излучений с твердым телом : материалы 9-й Междунар. конф., Минск, 20–22 сент. 2011 г. / Белорус. гос. ун-т ; редкол.: В. М. Анищик (отв. ред.) [и др.]. – Минск, 2011. – С. 351–352.

37. Элементный состав и морфология поверхности гальванических сплавов цинка с металлами семейства железа, полученных при воздействии рентгеновского излучения / В. М. Анищик, Н. Г. Валько, И. И. Кургузенкова, Н. И. Поляк // ФТТ-2011 : Актуальные проблемы физики твердого тела : сб. докл. Междунар. науч. конф., Минск, 18–21 окт. 2011 г. : в 3 т. / ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению» ; редкол.: Н. М. Олехнович (пред.) [и др.]. – Минск, 2011. – Т. 2. – С. 255–256.

38. Валько, Н. Г. Структура пленок Co-Ni, электролитически осажденных в поле рентгеновского излучения / Н. Г. Валько, В. В. Война // ФТТ-2011 : Актуальные проблемы физики твердого тела : сб. докл. Междунар. науч. конф., Минск, 18–21 окт. 2011 г. : в 3 т. / ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению» ; под. общ. ред.: Н. М. Олехнович (пред.) [и др.]. – Минск, 2011. – Т. 2. – С. 280–281.

39. Валько, Н. Г. Элементный состав Zn-Ni сплавов, электроосажденных в поле рентгеновского излучения / Н. Г. Валько, И. И. Кургузенкова // Инновационные технологии в машиностроении : материалы междунар. науч.-техн. конф., посвящ. 35-летию машиностроит. фак. ПГУ, Новополоцк, 19–20 окт. 2011 г. / Полоц. гос. ун-т ; редкол.: А. И. Гордиенко, В. К. Шелега. – Новополоцк, 2011. – С. 205–208.

40. Модификация свойств Zn-Ni покрытий рентгеновским излучением / В. М. Анищик, Н. Г. Валько, И. И. Кургузенкова, Н. И. Поляк // Проблемы взаимодействия излучения с веществом : материалы III междунар. научн. конф., посвящ. 85-летию со дня рождения Б. В. Бокутя, Гомель, 9–11 нояб. 2011 г. : в 2 ч. / Гомельский гос. ун-т ; редкол. А. В. Рогачев (гл. ред.) [и др.]. – Гомель, 2011. – Ч. 2. – С. 20–24.

41. Валько, Н. Г. Электроосаждение сплавов кобальта при воздействии рентгеновского излучения / Н. Г. Валько // Проблемы взаимодействия излучения с веществом : материалы III междунар. научн. конф., посвящ. 85-летию со дня рождения Б. В. Бокутя, Гомель, 9–11 нояб. 2011 г. : в 2 ч. / Гомельский гос. ун-т ; редкол. А. В. Рогачев (гл. ред.) [и др.]. – Гомель, 2011. – Ч. 2. – С. 24–28.

42. Анищик, В. М. Механические свойства бинарных сплавов цинка, электроосажденных в поле рентгеновского излучения / В. М. Анищик, Н. Г. Валько, Н. И. Поляк // Труды XXII международной конференции «Радиационная физика твердого тела», Севастополь, 9–14 июля 2012 г. / ГНУ «НИИ ПМТ» ; редкол.: Г. Г. Бондаренко (отв.ред.) [и др.]. – М., 2012 – С. 278–281.

43. Валько, Н. Г. Магнитные и электрические свойства гальванических плёнок Co-Ni / Н. Г. Валько, В. Г. Гуртовой // Труды XXII международной конференции «Радиационная физика твердого тела», Севастополь, 9–14 июля 2012 г. / ГНУ «НИИ ПМТ»; под ред.: Г. Г. Бондаренко (отв.ред.) [и др.]. – М., 2012. – С. 291–296.

44. Анищик, В. М. Электролитическое осаждение сплавов цинка с металлами семейства железа при воздействии рентгеновского излучения / В. М. Анищик, Н. Г. Валько, Н. И. Поляк // Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка : материалы 10-й Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 12–14 сент. 2012 г. / Нац. акад. наук Беларуси ; редкол.: П. А. Витязь (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2012. – С. 240–241.

45. Валько, Н. Г. Магнитные и электрические свойства плёнок Co-Ni, электроосажденных при воздействии рентгеновского излучения / Н. Г. Валько, В. Г. Гуртовой // Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка : материалы 10-й Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 12–14 сент. 2012 г. / Нац. акад. наук Беларуси ; редкол.: П. А. Витязь (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2012. – С. 246–247.

46. Анищик, В. М. Структурно-фазовое состояние бинарных сплавов цинка с металлами семейства железа, электроосажденных в поле рентгеновского излучения / В. М. Анищик, Н. Г. Валько, Н. И. Поляк // Современные научные проблемы и вопросы преподавания теоретической и математической физики,

физики конденсированных сред и астрономии : сб. материалов IV Респ. науч.-метод. конф., Брест, 20–21 сент. 2012 г. / Брест. гос. ун-т им. А. С. Пушкина ; редкол.: В. А. Плетюхов, И. И. Макоед, В. С. Секержицкий. – Брест, 2012. – С. 11–14.

47. Валько, Н. Г. Электролитическое осаждение сплавов Co-Ni и Co-Ni-Fe при воздействии рентгеновского излучения / Н. Г. Валько // Современные научные проблемы и вопросы преподавания теоретической и математической физики, физики конденсированных сред и астрономии : сб. матер. IV Респ. науч.-метод. конф., Брест, 20–21 сент. 2012 г. / Брест. гос. ун-т им. А. С. Пушкина ; редкол.: В. А. Плетюхов, И. И. Макоед, В. С. Секержицкий. – Брест, 2012. – С. 19–21.

48. Валько, Н. Г. Особенности структурообразования электролитических покрытий Co-Ni-Fe при воздействии рентгеновского излучения / Н. Г. Валько // Промышленность региона: проблемы и перспективы инновационного развития : материалы III Междунар. науч.-техн. конф., Гродно, 16–17 мая 2013 г. / ГрГУ им. Янки Купалы ; редкол.: В. А. Струк (гл. ред.) [и др.]. – Гродно, 2013. – С. 61–62.

49. Валько, Н. Г. Отжиг Co-Ni сплавов, электроосажденных при воздействии рентгеновского излучения / Н. Г. Валько, В. Г. Гуртовой // Труды XXIII Международной конференции «Радиационная физика твердого тела», Севастополь, 8–13 июля 2013 г. / ФГБНУ «НИИ ПМТ» ; под ред.: Г. Г. Бондаренко. – М., 2013. – С. 282–286.

50. Валько, Н. Г. Электрические свойства пленок Co-Ni-Fe, электролитически осажденных при воздействии рентгеновского излучения / Н. Г. Валько, В. Г. Гуртовой // ФТТ 2013 : Актуальные проблемы физики твердого тела : сб. докл. Междунар. науч. конф., Минск, 15–18 окт. 2013 г. : в 3 т. / ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению» ; редкол.: Н. М. Олехнович (пред.) [и др.]. – Минск, 2013. – Т. 1. – С. 45–46.

51. Белко, А. В. Моделирование электролитического осаждения композиционных покрытий на основе никеля с наночастицами SiO₂ в поле рентгеновского излучения / А. В. Белко, Н. Г. Валько // ФТТ 2013 : Актуальные проблемы физики твердого тела : сб. докл. Междунар. науч. конф., Минск, 15–18 окт. 2013 г. : в 3 т. / ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению» ; редкол.: Н. М. Олехнович (пред.) [и др.]. – Минск, 2013. – Т. 3. – С. 155–156.

52. Валько, Н. Г. Влияние рентгеновского излучения, действующего в процессе электроосаждения композиционных покрытий Zn-Ni/SiO₂, на их коррозионную стойкость / Н. Г. Валько, В. М. Анищик, Д. В. Лавыш // Труды XXIV Междунар. конф. «Радиационная физика твердого тела», Севастополь,

7–12 июля 2014 г. / ФГБНУ «НИИ перспективных материалов и технологий» ; науч. ред. д.ф.-м.н. проф. Бондаренко Г. Г. – М., 2014. – С. 341–344.

53. Валько, Н. Г. Электроосаждение Co-Ni-Fe на низкоуглеродистую сталь при воздействии рентгеновского излучения / Н. Г. Валько, В. Г. Гуртовой // Труды XXIV Междунар. конф. «Радиационная физика твердого тела», Севастополь, 7–12 июля 2014 г. / ФГБНУ «НИИ перспективных материалов и технологий» ; под ред. д.ф.-м.н. проф. Бондаренко Г. Г. – М., 2014. – С. 577–580.

54. Valko, N. G. The Electrodeposition of the Zn-Co alloys in the X-ray irradiation field / N. G. Valko, V. M. Anishcik, V. V. Vojna // Radiation interaction with materials: fundamentals and applications 2014 : program and materials of the 5th Intern. conf., Kaunas, May 12–15, 2014 / Kaunas University of Technology ; ed.: A. Grigonis. – Kaunas, 2014. – P. 108–109.

55. The influence of x-ray radiation field on the electrodeposition of Ni/SiO₂ composite coatings / N. G. Valko, V. M. Anishcik, V. V. Vojna, A. V. Belko // Radiation interaction with materials: fundamentals and applications 2014 : program and materials of the 5th Intern. conf., Kaunas, May 12–15, 2014 / Kaunas University of Technology ; ed.: A. Grigonis. – Kaunas, 2014. – P. 110–111.

56. Анищик, В. М. Электрохимическая кинетика осаждения сплава Zn-Co при воздействии рентгеновского излучения / В. М. Анищик, Н. Г. Валько // Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка : материалы 11-й Междунар. науч.-техн. конф., посвящ. 85-летию со дня основания НАН Беларуси, Минск, 28–30 мая 2014 г. / Нац. акад. наук Беларуси [и др.] ; редкол.: А. Ф. Ильющенко (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2014. – С. 302–303.

57. Валько, Н. Г. Структура бинарных и тройных сплавов кобальта, электроосажденных при воздействии рентгеновского излучения / Н. Г. Валько, В. Г. Гуртовой, В. В. Война // Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка : материалы 11-й Междунар. науч.-техн. конф., посвящ. 85-летию со дня основания НАН Беларуси, Минск, 28–30 мая 2014 г. / Нац. акад. наук Беларуси [и др.] ; редкол.: А. Ф. Ильющенко (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2014. – С. 310–311.

58. Валько, Н. Г. Исследование кинетики электрокристаллизации композиционных покрытий Zn-Ni/SiO₂ в поле рентгеновского излучения / Н. Г. Валько, В. В. Война, Д. В. Лавыш // Взаимодействие излучений с твердым телом : материалы 11-й междунар. конф., Минск, 23–25 сент. 2015 г. / Белорус. гос. ун-т. ; редкол.: В. М. Анищик (отв. ред.) [и др.]. – Минск, 2015. – С. 338–339.

59. Valko, N. Electrodeposition of CoNiFe in the presence of the X-rays / N. Valko, A. Kasperovich // Proceedings of the international conference nanomaterials : Applications and properties.–Sumy, 2016.– vol. 5, № 1: 6th international conf.

«Nanomaterials: Applications and properties – 2016 (NAP-2016)», Lviv, 14–19 Sept. 2016 / Ministry of education and science of Ukraine ; Sumy State University ; ed.: A. D. Pogrebnyak. – Sumy, 2016. – Vol. 5, № 1. – P. 01NTF15-1–01NTF15-3.

60. Лавыш, Д. В. Защитные свойства электролитических покрытий ZnNi, осажденных в поле рентгеновского излучения / Д. В. Лавыш, Н. Г. Валько, А. В. Касперович // Современные электрохимические технологии и оборудование : материалы докладов Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 28–30 нояб. 2017 г. / Белорус. гос. техн. ун-т ; редкол.: И. В. Войтов (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2017. – С. 83–85.

61. Kinetics of crystallization from aqueous solutions subjected to the effect of X-rays / N. G. Valko, D. Lavysh, V. Anishchik, A. Kasperovich // Proceedings of the 2018 IEEE 8th International conference on nanomaterials: applications & properties (NAP-2018), Zatoka, Sept. 9–14, 2018 / Sumy State University ; ed.: A. Pogrebnyak ; IEEE Nanotechnology council. – Sumy, 2018. – Part. 3. – P. 03NMC8181-1–03NMC818-3.

62. Лавыш, Д. Прогнозирование зависимости коррозионной стойкости ZnNi/SiO₂ от режимов электроосаждения методом полного факторного эксперимента / Д. Лавыш, Н. Валько, Р. Коренной // Нефтехимия – 2019 : материалы II Междунар. науч.-техн. и инвестиционного форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке, Минск, 16–18 окт. 2019 г. / Белорус. гос. технол. ун-т. – Минск, 2019. – С. 156–158.

63. Влияние ионизирующего излучения на степень кристалличности композиционных Ni/Ag покрытий / С. С. Ануфрик, Н. Г. Валько, В. П. Евстигнеева, С. Н. Анучин, А. А. Вербицкий // Оптика и спектроскопия конденсированных сред : материалы XXVI междунар. науч. конф. Краснодар, 25 сентября–1 октября / Кубанский гос. ун-т. – Краснодар, 2020. – С. 120–124.

64. Валько, Н. Г. Электроосаждение Ni/Ag композиционных покрытий с наночастицами Ag, полученными методом лазерной абляции / Н. Г. Валько, В. П. Евстигнеева, Д. И. Богдевич // Нефтехимия – 2020 : материалы III Междунар. науч.-техн. форума по хим. технологиям и нефтегазоперераб., Минск, 2–3 дек. 2020 г. / Белорус. гос. технол. ун-т. – Минск, 2020. – С. 157–158.

65. Евстигнеева, В. П. Исследование микротвердости композиционных покрытий Ni/Au, сформированных в поле ионизирующего излучения / В. П. Евстигнеева, Н. Г. Валько, Д. И. Богдевич // Химическая технология и техника : материалы докладов 85-ой науч.-техн. конф. проф.-препод. состава, науч. сотрудников и аспирантов (с международ. участием), Минск, 1–13 февраля 2021 г. / Белорус. гос. технол. ун-т ; редкол.: И. В. Войтов (гл. ред.). – Минск, 2021. – С. 119–121.

66. Валько, Н. Г. Электроосаждение композиционных покрытий Ni/Au при воздействии рентгеновским и УФ-излучением / Н. Г. Валько, В. М. Анищик, В. П. Евстигнеева // Взаимодействие излучений с твердым телом (ВИТТ – 2021): материалы 14-й Междунар. конф., посвящ. 100-летию Белорус. гос. ун-та, Минск, 21–24 сент. 2021 г. / Белорус. гос. ун-т ; редкол.: В. В. Углов (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2021. – С. 523–526.

Тезисы докладов научных конференций

67. Валько, Н. Г. Исследование влияния рентгеновского излучения и режимов электролиза на осаждение сплавов Zn-Ni методом регрессионного анализа / Н. Г. Валько, И. И. Алесчик // Полимерные композиты и трибология : тез. докл. Междунар. науч-техн. конф., Гомель, 27–30 июня 2011 г. / ИММС НАНБ ; редкол.: В. Н. Адериша [и др.]. – Гомель, 2011. – С. 57.

68. Mechanical properties of the Zn-Ni-SiO₂ coating under X-ray irradiation / N. I. Poliak, N. G. Valko, V. M. Anishchik, S. Karwat, S. Kozak // NEET 2013 : New electrical and electronic technologies and their industrial implementation, 8th Internat. conf., Zakopane, June 18–21, 2013 : abstr. / Lublin University of Technology ; ed.: T. N. Koltunowicz. – Zakopane, 2013. – P. 133.

69. Anishchik, V. M. Electrodeposition of zinc alloys in the presence of X-ray radiation field / V. M. Anishchik, N.G. Valko // International congress on energy fluxes and radiation effects, Tomsk, Sept. 21–26, 2014 : abstr. / Tomsk Polytechnic University ; ed.: B.M. Kovalchuk [et al.]. – Tomsk, 2014. – P. 384.

70. Valko, N. The electrodeposition of Ni/Al₂O₃ composite coatings in the X-ray irradiation field / N. Valko // NEET 2015 : 9th International Conference «New electrical and electronic technologies and their industrial implementation», Zakopane, June 23–26, 2015 : abstr. / Lublin University of Technology ; ed.: T. N. Koltunowicz. – Zakopane, 2015. – P. 50.

71. Valko, N. G. Modification of the structure of Ni/Al₂O₃ composite coatings by the x-ray irradiation / N. G. Valko, A. Kasperovich // Ion implantation and other applications of ions and electrons : XIth Internat. conf., Kazimierz Dolny, June 13–16, 2016 : abstr. – Kazimierz Dolny, 2016. – P. 97.

72. Valko, N. G. Electrodeposition of Co-Ni-Fe coatings in the x-rays field / N. G. Valko // International Congress on energy fluxes and radiation effects, Tomsk, October 2–7, 2016 : abstr. / National Tomsk Polytechnic University ; ed.: B. M. Kovalchuk [et al.]. – Tomsk, 2016. – P. 445.

73. Valko, N. Electrical and magnetic properties of cobalt alloys electrodeposited in the X-rays irradiation / N. Valko, V. G. Hurtavy, A. V. Kasperovich

// NEET 2017 : New electrical and electronic technologies and their industrial implementation, Xth Internat. conf., Zakopane, June 27–30, 2017 / Lublin University of Technology ; ed.: T. N. Koltunowicz. – Zakopane, 2017. – P. 69.

Учебно-методические издания

74. Война, В. В. Молекулярная физика: лабораторный практикум : пособие / В. В. Война, Н. Г. Валько. – Гродно : ГрГУ, 2012. – 183 с.

Патент на изобретение

75. Способ электролитического осаждения композиционного покрытия: пат. ВУ 23991 / Н. Г. Валько, В. П. Евстигнеева, В. М. Анищик. – опубл. 30.04.2023.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'В. В. Война', located in the lower right quadrant of the page.

РЕЗЮМЕ

Валько Наталья Георгиевна

Влияние рентгеновского облучения сульфатных электролитов на формирование структуры и свойств гальванических покрытий металлов семейства Fe и их композиций

Ключевые слова: рентгеновское излучение, электроосаждение, металлы семейства железа, сплавы, композиционное покрытие, кинетика, структура, свойства.

Цель исследования: установление зависимостей кинетических параметров электрокристаллизации и закономерностей формирования структуры и свойств покрытий на основе металлов семейства Fe и их композиций из сульфатных электролитов при стимулирующем воздействии рентгеновским излучением в процессе электролиза.

Методы исследования: спектрофотометрия, полярографический анализ, определение рассеивающей способности в ячейке Молера и коэффициента поверхностного натяжения с помощью торсионных весов, оптическая, атомно-силовая и растровая электронная микроскопия, рентгеновский структурный анализ, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, четырехзондовый и пондеромоторный метод для определения электро- и магнитосопротивления, измерение микротвердости по Виккерсу, метод переменного погружения в электролит для испытаний покрытий на коррозионную стойкость

Полученные результаты и их новизна: предложен новый метод электроосаждения при воздействии рентгеновским излучением (до 100 кР/ч) покрытий на основе металлов семейства Fe и их композиций, основанный на модификации структуры и свойств покрытий в процессе электролиза посредством радиационно-химических превращений, протекающих в облучаемых электролитах. Впервые получены и объяснены на основе физической модели зависимости структурных параметров, физических и механических свойств покрытий на основе металлов семейства Fe и их композиций от режимов осаждения и облучения, а также от концентрации и типа наночастиц в электролитах. Получены регрессионные уравнения, позволяющие определить оптимальные условия осаждения при воздействии рентгеновским излучением покрытий на основе металлов семейства Fe из сульфатных электролитов, а также их композиций для формирования покрытий с заданным составом, механическими и защитными свойствами.

Рекомендации по использованию и область применения: результаты, полученные в работе, представляют практический интерес для научных организаций и промышленных предприятий, специализирующихся в области физики конденсированного состояния и радиационного материаловедения.

РЭЗІЮМЭ

Валько Наталля Георгіеўна

Уплыў рэнтгенаўскага апрамянення сульфатных электралітаў на фармаванне структуры і ўласцівасцяў гальванічных пакрыццяў металаў сямейства Fe і іх кампазіцый

Ключавыя словы: рэнтгенаўскае выпраменьванне, электраасаджэнне, металы сямейства жалеза, сплавы, кампазіцыйная пакрыццё, кінетыка, структура, уласцівасці.

Мэта работы: устанаўленне залежнасцяў кінетычных параметраў электракрышталізацыі, фарміравання структуры і ўласцівасцяў пакрыццяў на аснове металаў сямейства Fe і іх кампазіцый з сульфатных электралітаў пры стымулюючым уздзеянні рэнтгенаўскім выпраменьваннем у працэсе электролізу.

Метады даследвання: спектрафотаметрыя, паляраграфічны аналіз, вызначэнне расейвальнай здольнасці ў ячэйцы Малера і каэфіцыента павярхоўнага нацяжэння з дапамогай тарсіённых вагаў, аптычная, атамна-сілавая і растравая электронная мікраскапія, рэнтгенаўскі структурны аналіз, энергадысперсійная рэнтгенаўская спектраскапія, электра- і магнітасупраціўленне, вымярэнне мікрацвёрдасці па Вікерсу, метады пераменнага апускання ў электраліт для вызначэння каразійнай стойкасці.

Атрыманыя вынікі і іх навізна: прапанаваны новы метады электраасаджэння пры ўздзеянні рэнтгенаўскім выпраменьваннем (да 100 кР/ч) пакрыццяў на аснове Zn і металаў сямейства Fe і іх кампазіцый, які заснаваны на мадыфікацыі структуры і ўласцівасцяў пакрыццяў у працэсе электролізу радыяцыйна-хімічных ператварэнняў, якія праходзяць у апрамяняльных электралітах. Упершыню атрыманы і растлумачаны на аснове фізічнай мадэлі залежнасці структурных параметраў, фізічных і механічных уласцівасцяў пакрыццяў на аснове металаў сямейства Fe, а таксама іх кампазіцый ад рэжымаў электролізу і апраменьвання, а таксама ад канцэнтрацыі і тыпу наначасціц у электралітах.

Атрыманы рэгрэсійныя ўраўненні, якія дазваляюць вызначыць аптымальныя ўмовы электролізу пры ўздзеянні рэнтгенаўскім выпраменьваннем пакрыццяў на аснове металаў сямейства Fe, а таксама іх кампазіцый з сульфатных электралітаў з зададзеным складам, механічнымі і ахоўнымі ўласцівасцямі.

Рэкамендацыі па выкарыстанні і галіна прымянення: атрыманыя вынікі ўяўляюць практычную цікавасць для навуковых арганізацый і прамысловых прадпрыемстваў, якія спецыялізуюцца ў галіне фізікі кандэнсаванага стану і радыяцыйнага матэрыялазнаўства.

SUMMARY

Valko Natalia

Influence of X-Ray irradiation of sulfate electrolytes on the structure and properties formation of electroplated coatings of Fe family metals and its compositions

Keywords: X-rays, electrodeposition, iron family metals, alloys, composite coating, kinetics, structure, properties.

Objective: establishing the dependences of the kinetic parameters of electrocrystallization, the formation of the structure and properties of coatings based on the Fe family metals and its compositions from sulfate electrolytes under X-ray irradiation.

Research methods: spectrophotometry, polarography, polarographic analysis, determination of the scattering power in the Mohler's cell and the coefficient of surface tension with a torsion balance, optical, atomic force and scanning electron microscopy, X-ray diffraction analysis, energy-dispersive X-ray spectroscopy, four probe methods for electrical characteristics, ponderomotive for magnetic characteristics, measurement of microhardness according to Vickers, method of variable immersion into electrolyte for corrosion resistance study.

Obtained results and novelty: a new method of electrodeposition of coatings of Fe family metals and its compositions under X-rays (up to 100 kR/h) is proposed. It bases on the modification of the structure and properties of coatings due radiation-chemical transformations of irradiated electrolytes.

The dependences of structural parameters, physical and mechanical properties of Fe family metal coatings and its compositions on modes of deposition and irradiation, concentration and type of nanoparticles in electrolytes are obtained and explained with the physical model.

The set of regression equations for predicting the optimum parameters for deposition coatings of Fe family metals and its compositions from sulfate electrolytes with a given composition, mechanical and protective properties under X-ray irradiation was obtained.

Recommendations on application and area of application: the results of the thesis are applicable in the scientific organizations and industrial enterprises specializing in the field of condensed matter physics and radiation materials science.

