

## АМОРФНОЕ И ЖИДКОЕ СОСТОЯНИЯ

PACS numbers: 61.05.cf, 61.43.Bn, 61.43.Dq, 68.55.J-, 81.05.Vx, 81.07.Vc, 81.15.Pq

### Ближний порядок в сплавах Cr–C, электроосаждённых импульсным током

А. Н. Гуливец, А. С. Баскевич\*

*Днепропетровский национальный университет железнодорожного транспорта имени академика В. Лазаряна, ул. Академика В. Лазаряна, 2, 49010 Днепр, Украина*  
\*ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», просп. Гагарина, 8, 49005 Днепр, Украина

Методами рентгеновского анализа изучен ближний порядок в аморфных сплавах Cr–C, электроосаждённых импульсным током. Установлено, что в аморфном состоянии области сплавов с ближним порядком характеризуются упорядоченным расположением атомов, подобным ОЦК-структуре.

**Ключевые слова:** аморфное и микрокристаллическое состояния, ближний порядок, области упорядоченного расположения атомов.

Методами рентгенівської аналізи вивчено близький порядок в аморфних стопах Cr–C, електроосаджених імпульсним струмом. Встановлено, що в аморфному стані області стопів з близьким порядком характеризуються впорядкованим розміщенням атомів, подібним до ОЦК-структури.

**Ключові слова:** аморфний і мікрокристалічний стани, близький порядок, області впорядкованого розташування атомів.

The methods of X-ray analysis are used for investigation of short-range or-

Corresponding author: Oleksiy Mykholayovych Gulivets  
E-mail: agulivets@outlook.com

*Academician V. Lazaryan Dnipropetrovsk National University of Railway Transport, 2 Academician Lazaryana Str., UA-49010 Dnipro, Ukraine*  
\*SHEI 'Ukrainian State University of Chemical Technology', 8 Gagarin Ave., UA-49005 Dnipro, Ukraine

Citation: O. M. Gulivets and O. S. Baskevych, The Short-Range Order in Cr–C Alloys Electrodeposited by a Pulsed Current, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 10: 1401–1413 (2018), DOI: 10.15407/mfint.40.10.1401.

dering of amorphous Cr–C alloys electrodeposited with pulse current. As determined, the short-range ordered areas of alloys in amorphous state are characterised by the atoms' arrangement similar to b.c.c. structure.

**Keywords:** amorphous and microcrystalline phases, short-range order, areas of the ordered arrangement of atoms.

*(Получено 19 апреля 2017 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что атомы металлоидов служат аморфизаторами и повышают стабильность аморфных металлических сплавов [1–5]. Изучение строения аморфных и нанокристаллических металлических сплавов необходимо для понимания механизмов образования неравновесного состояния и для установления физических процессов, протекающих на начальных стадиях формирования твёрдой фазы в условиях далёких от равновесия, а также для получения материалов с заданными структурой и свойствами [1–9]. При электроосаждении металлов с металлоидами в неравновесных условиях образуется твёрдый раствор, а образовавшиеся структурные единицы зависят от таких параметров осаждения как скорость изменения перенапряжения на катоде при электроосаждении, размеры атомов металла и металлоида [5, 6]. Исчерпывающую информацию о структуре ближнего упорядочения можно получить лишь с помощью компьютерного моделирования на основе данных рентгеновских экспериментов [7, 8].

В настоящее время мало изучены особенности формирования ближнего порядка в аморфных сплавах Cr–C, особенно полученных импульсным током из различных электролитов. Цель настоящей работы состоит в установлении при помощи рентгеновских методов и электронной микроскопии наличия и типа ближнего порядка в аморфных сплавах Cr–C, полученных импульсным током, в исходном состоянии и на начальных этапах структурной релаксации в результате изотермических отжигов. Описание начальных стадий кристаллизации аморфных сплавов и установление особенностей ближнего порядка являются важной и актуальной задачей, необходимой для более глубокого понимания физических процессов, протекающих при формировании и на начальных стадиях кристаллизации твёрдой фазы в неравновесных условиях.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТ И МЕТОДИКА

В качестве объектов исследования были выбраны аморфные плёнки сплава Cr–C с толщинами 20–40 мкм, что обеспечивало постоянный рассеивающий объём при съёмке дифрактограмм. Для осаждения

плёнок сплавов Cr–C использовали электролит базового состава:  $K_2Cr_2O_7 \cdot 12H_2O$  — 260 г/л,  $H_2SO_4$  — 40 г/л,  $(NH_4)_2SO_4$  — 280 г/л,  $H_3BO_3$  — 35 г/л. Кислотность электролита поддерживалась постоянной ( $pH = 3,0$ ). Анодом служил титан-диоксидномарганцевый электрод. Рабочим электродом была пластина из медной фольги ( $S = 0,01 \text{ дм}^2$ ). Электроосаждение проводилось однополярным импульсным током (плотность  $j = 15\text{--}25 \text{ А/дм}^2$ ) с частотой следования ( $f = 2\text{--}16 \text{ Гц}$ ), скважностью импульсов ( $Q = 2\text{--}4$ ). Оптимальная температура электроосаждения комнатная (298 К).

Кривые малоуглового рассеяния получали, используя малоугловую рентгеновскую камеру КРМ-1, в которой монохроматизация излучения  $CuK_\alpha$  достигалась применением амплитудного дискриминатора и никелевого фильтра. Юстировка камеры проводилась с использованием стандартного образца «Люполен» [10].

Для изучения ближнего порядка сплавов получены рентгеновские дифрактограммы на автоматизированном экспериментальном комплексе ДРОН-3.0-IBM в монохроматизированном  $MoK_\alpha$  и  $CoK_\alpha$  излучениях (с изогнутым LiF монохроматором) по точкам с интервалом 0,1 градуса и выдержкой не менее 100 секунд на точку. Усреднение проводилось по пяти кривым интенсивности рассеяния. Толщина плёнок контролировалась с помощью выхода металла по току и наблюдения торцевых шлифов на микроскопе МИМ-8. Для изучения механизма структурной релаксации проведены термометрические исследования и выбраны точки изотермических отжигов при 473, 523, 573 К.

С помощью растрового электронного микроскопа РЭММА-102-2 (SELM1) исследовали морфологию поверхности и проводили микро-рентгеноспектральный анализ. Измерения скорости акустических волн в сплавах Cr–C проводили на приборе ИСП-12 (испытатель структурных превращений) в сравнении с эталонными образцами, изготовленными из чистого металла.

Для установления основных характеристик ближнего порядка аморфных и нанокристаллических плёнок использовали данные рентгеновского рассеяния, функцию радиального распределения атомов (ФРРА) и моделирование ближнего порядка плёнок по профилю главного пика структурного фактора.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура электроосаждённых плёнок Cr–C изменялась от микрокристаллической до аморфной в зависимости от режимов осаждения и пересыщения на катоде при импульсном осаждении. Плёнки, получаемые с помощью импульсного тока плотностью  $15 \text{ А/дм}^2$  (частота  $f = 2 \text{ Гц}$ , скважность импульсов  $Q = 2$ ), имели нанокристаллическую структуру с составом  $Cr_{92}C_8$ . На рентгеновских дифракто-

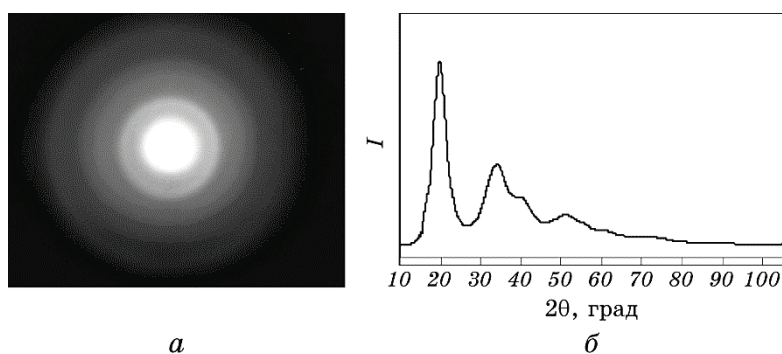
граммах, полученных от этих сплавов, фиксировались линии кристаллических фаз  $\text{Cr}$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_7$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ , поскольку данный режим осаждения при помощи импульсного тока по величине и скорости изменения пересыщения на катоде близок к равновесному и мало отличается от осаждения постоянным током [3, 10–12].

Использование режимов импульсного тока с частотой  $f = 16$  Гц и скважностью импульсов  $Q = 4$  позволило создать неравновесные условия электроосаждения и способствовало формированию аморфного состояния в плёнках с составом  $\text{Cr}_{88}\text{C}_{12}$ .

Образование аморфного состояния при относительно небольшом содержании углерода 12 ат. % объясняется возрастанием скорости осаждения и выхода металла по току при осаждении импульсным током. При таких условиях осаждения на катоде выделяется до 3,2 ат. % водорода, часть которого выделяется в виде молекулярного водорода, внедряющегося в кристаллическую решётку металла [10]. Этот водород попадает в тетраэдрические и октаэдрические пустоты и препятствует внедрению атомов углерода, недостающих в формирующемся сплаве.

На рисунке 1 представлены электронограмма и рентгеновская дифрактограмма сплава  $\text{Cr}_{88}\text{C}_{12}$ . На электронограмме плёнки чётко видны характерные для аморфных сплавов размытые диффузные гало (рис. 1, *a*). На рентгеновской дифрактограмме плёнки  $\text{Cr}_{88}\text{C}_{12}$  также наблюдаются три диффузных гало от аморфного сплава (рис. 1, *б*).

Исследование морфологии поверхности сплава  $\text{Cr}_{88}\text{C}_{12}$  с помощью растрового электронного микроскопа показало, что в исходном состоянии на поверхности образуются сфероиды фрактального типа с размерами 4,0–20,0 мкм (рис. 2, *a*).



**Рис. 1.** Диффузные гало от сплава  $\text{Cr}_{88}\text{C}_{12}$ : *a* — электронограмма; *б* — рентгеновская дифрактограмма ( $\text{MoK}_\alpha$ -излучение).

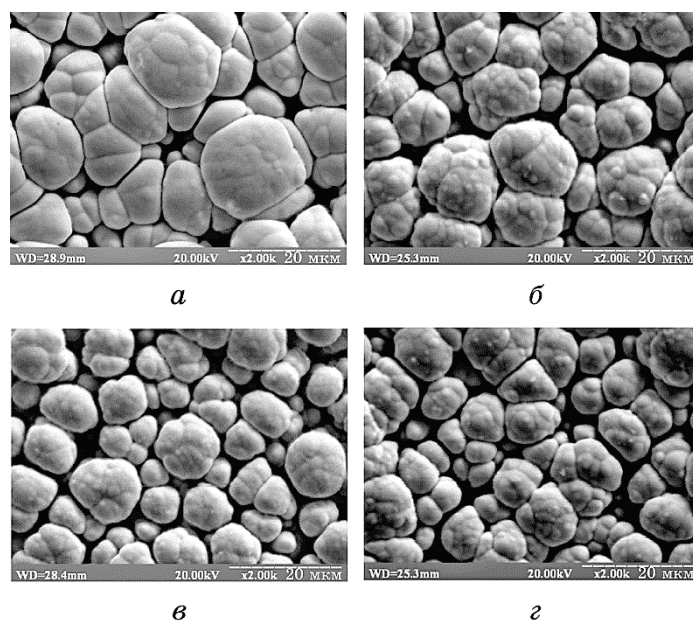
**Fig. 1.** Diffuse halos from  $\text{Cr}_{88}\text{C}_{12}$  alloys: *a*—electron diffraction; *б*—X-ray diffraction pattern ( $\text{MoK}_\alpha$  radiation).

Для определения температурных точек структурной релаксации были сняты кривые дифференциально-термического анализа (ДТА) и выбраны точки изотермических отжигов при температурах 473, 523 и 573 К.

Морфология поверхности плёнки, отожжённой при температуре 473 К в течение часа, демонстрирует плотно структурированные сфериды фрактального типа с размерами 3,0–18,0 мкм (рис. 2, б).

При увеличении температуры отжига до 523 К начинаются процессы структурной релаксации аморфного сплава  $\text{Cr}_{88}\text{C}_{12}$ . На поверхности плёнки, отожжённой при данной температуре, видны происходящие изменения в аморфной матрице и начало распада плотной упаковки сфероидов с размерами включений 3,0–15,0 мкм (рис. 2, в).

Повышение температуры отжигов до 573 К способствует продолжению процессов релаксации структуры в исследуемых сплавах. Сфериды распадаются по фрактальному типу, изменяя морфологию поверхности плёнки путём образования на каждом из них но-



**Рис. 2.** Морфология поверхности сплава  $\text{Cr}_{88}\text{C}_{12}$  в исходном состоянии и после отжигов при различных температурах в течение 1 часа: *a* — исходное состояние; *б* —  $T = 473$  К; *в* —  $T = 523$  К; *г* —  $T = 573$  К.

**Fig. 2.** Morphology  $\text{Cr}_{88}\text{C}_{12}$  alloy surface in the initial state and after annealing during one hour: *a*—initial state; *б*— $T = 473$  К; *в*— $T = 523$  К; *г*— $T = 573$  К.

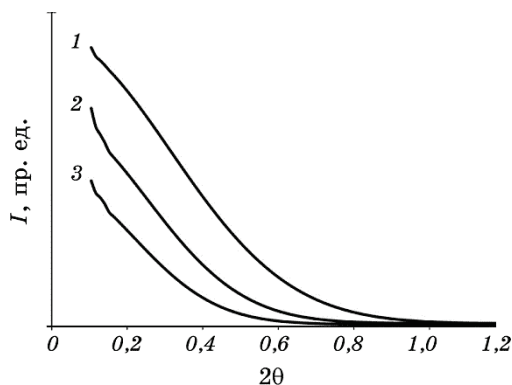
вых сфероидов значительно меньших размеров 2,5–12,0 мкм (рис. 2, з).

На рисунке 3 показана зависимость интенсивности малоуглового рассеяния на сплавах  $\text{Cr}_{88}\text{C}_{12}$  от температуры изотермических отжигов. Для удобства полагали, что области неоднородности близки к сферическим. Радиусы инерции  $R_0$  получали из наклонов экспериментальных зависимостей  $\ln I$  от  $s^2$  [10]. Данные по малоугловому рассеянию показали, что с увеличением упорядоченности в сплавах увеличивается и интенсивность малоуглового рассеяния (рис. 3). Так, для сплавов  $\text{Cr}_{88}\text{C}_{12}$  с увеличением температуры отжигов до 573 К радиус инерции увеличивался от 3,5 до 4,6 нм. Это объясняется увеличением размеров микронеоднородностей в сплавах и образованием в них нанокристаллов с ближним порядком, отличным от аморфного состояния.

Для установления механизма структурной релаксации ближнего порядка сплава  $\text{Cr}_{88}\text{C}_{12}$  использовали совместное моделирование профиля главного пика структурного фактора и функции радиального распределения атомов (ФРРА). Дифрактограммы плёнок сплава  $\text{Cr}_{88}\text{C}_{12}$  в исходном состоянии и после изотермических отжигов нормировали по стандартной методике [8]. Структурные факторы использовали для моделирования ближнего порядка и для расчёта ФРРА  $G(r)$  [8, 9]:

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

где  $\rho_0$  — средняя межатомная плотность,  $i(s)$  — текущее значение



**Рис. 3.** Интенсивность малоуглового рассеяния сплава  $\text{Cr}_{88}\text{C}_{12}$ : 1 — отжиг при 573 К; 2 — отжиг при 473 К; 3 — исходное состояние.

**Fig. 3.** The intensity of small-angle scattering of  $\text{Cr}_{88}\text{C}_{12}$  alloys: 1—annealing at 523 К; 2—annealing at 473 К; 3—the initial state.

структурного фактора,  $r$  — расстояние между атомами,  $\alpha$  — коэффициент ослабления, который понижает ложные максимумы и имеет значение в промежутке от 0,01 до 0,02 [8, 14].

Расшифровку кривых и определение типа упаковки областей упорядоченного расположения атомов (ОУРА) проводили путём моделирования ФРРА методом «размытия» идеальных гауссовских пиков на основе соответствующей модели упаковки атомов кристаллических структур с использованием формулы [8, 14]:

$$G(r) = \sum_m \frac{Z_m (r + 2r_m \alpha / \bar{u}^2)}{\sqrt{2\pi u (1 + 2\alpha / \bar{u}^2)^{3/2} (r_m^2 + \bar{u}^2)}} \left[ \exp\left(-\frac{(r - r_m)^2}{2\bar{u}^2 + 4\alpha}\right) + \exp\left(-\frac{(r + r_m)^2}{2\bar{u}^2 + 4\alpha}\right) \right], \quad (2)$$

где  $r_m$  — средний радиус  $m$ -ой координационной сферы,  $Z_m$  — координационное число атомов в  $m$ -ой координационной сфере,  $\bar{u}^2$  — среднеквадратичные относительные смещения атомов из положения равновесия, которые определяются из выражения [8, 14]

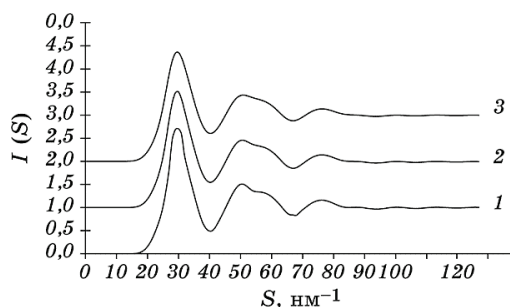
$$\bar{u}_{Me-P}^2 = \frac{18k_B T}{\sqrt{m_{Cr} m_C} (2\pi C K_m)^2} \left[ \sqrt{m_{Cr} / m_C} + \sqrt{m_C / m_{Cr}} - \frac{\sin(2\pi K_m r_1)}{2\pi K_m r_1} \right], \quad (3)$$

где  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $C$  — скорость акустических волн в сплаве,  $m_{Cr}$  и  $m_C$  — массы атомов Cr и C,  $2\pi K_m$  — максимальное волновое число,  $r_1$  — среднее расстояние наиболее вероятной координационной сферы.

Для уточнения параметров ближнего порядка проводили моделирование главного пика структурного фактора по формуле [8, 14]:

$$I(s_0) = \frac{Q_2 Q_3}{d_{hkl}} [1 + (i_0 \bar{L} \exp(-\varepsilon s_0^2 \bar{L}^3 / \bar{L}) - 1) \exp\left(-\frac{u^2 s_0^2}{2}\right)]. \quad (4)$$

Данное выражение является функцией основных физических параметров аморфного и нанокристаллического вещества:  $d_{hkl}$  — межплоскостное расстояние, например, для выбранной нами системы отражающих плоскостей {110},  $L$  — уточнённый средний размер ОУРА,  $i_0$  — максимальное значение экспериментального структурного фактора, величина  $\varepsilon$  определяется в процессе моделирования структуры ОУРА,  $Q_2$  и  $Q_3$  — множители, которые учитывают влияние теплового движения на профиль дифракционного пика. Для исследуемой модели  $Q_2$  и  $Q_3$  равны соответственно 0,9881 и 0,9766 [13]. Моделирование проводилось с использованием правила Браве–Доннея–Харкера для определения огранки кристалла [14], а модельные геометрические объекты выбирались из форм, огранённых плоскостями (110) и (100). Модельные профили струк-



**Рис. 4.** Структурные факторы сплавов  $\text{Cr}_{88}\text{C}_{12}$ : 1 — отжиг при 573 К; 2 — отжиг при 473 К; 3 — исходное состояние.

**Fig. 4.** Structural factors of  $\text{Cr}_{88}\text{C}_{12}$  alloys: 1—annealing at 523 K; 2—annealing at 473 K; 3—the initial state.

турного фактора рассчитывались по формуле (5) с учётом (4) и сравнивались с формой главного максимума структурного фактора.

Моделирование профиля главного пика структурного фактора (110) исследуемых плёнок позволяет определить средние размеры ОУРА и их геометрическую форму. В качестве начального приближения к уточнённому значению размеров ОУРА по формуле Селякова–Шеррера оценивали их размеры для отражения (110):

$$L = \frac{Q\lambda}{\beta \cos(2\theta/2)}, \quad (5)$$

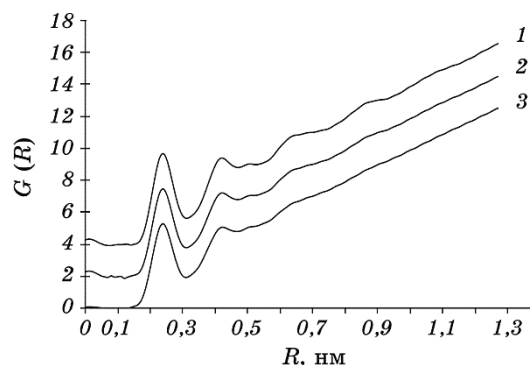
где  $Q$  — коэффициент формы ( $Q \approx Q_2 Q_3$ ) частиц, учитывающий уширение линии, создаваемое всеми элементами структуры,  $\beta$  — полуширина пика,  $2\theta$  — положение максимума отражения.

Полученные структурные факторы позволили определить следующие общие закономерности для сплава  $\text{Cr}_{88}\text{C}_{12}$  после температурных отжигов (рис. 4). Высоты главных пиков структурных факторов при увеличении температуры отжига увеличиваются. Вторые максимумы структурных факторов имеют различную форму. Так в отожжённых сплавах второй пик имеет ярко выраженную ассиметричную форму с наплывами справа, чего в исходном сплаве нет. Это свидетельствует о постепенном увеличении степени ближнего порядка и начале кристаллизации сплава.

Используя формулу (2) рассчитали ФРРА (рис. 5) и методом размытия пиков провели моделирование типа упорядочения, которое существует в ОУРА сплава  $\text{Cr}_{88}\text{C}_{12}$  в исходном состоянии и после отжигов.

Из рисунка 5 видно, что с увеличением температуры изотермических отжигов изменяется форма кривых ФРРА из-за появления на них новых пиков. Как показывают данные моделирования, радиусы





**Рис. 5.** Функции радиального распределения атомов для сплавов Cr<sub>88</sub>C<sub>12</sub>: 1 — отжиг при 523 К; 2 — отжиг при 473 К; 3 — исходное состояние.

**Fig. 5.** Atomic radial distribution functions for Cr<sub>88</sub>C<sub>12</sub> alloys: 1 — annealing at 523 K; 2 — annealing at 473 K; 3 — the initial state.

первых координационных слоёв для межатомного расстояния в аморфном сплаве Cr<sub>88</sub>C<sub>12</sub> находятся в интервале 0,2471–0,2477 нм, в то время как для кристаллического Cr соответствующее значение равно 0,250 нм (табл. 1). Радиусы координационных сфер и координационные числа для сплава Cr<sub>88</sub>C<sub>12</sub> в исходном состоянии отличаются от таковых для кристаллических веществ, что говорит о структурах отличных от идеальных.

В отожжённых сплавах Cr<sub>88</sub>C<sub>12</sub> первые координационные числа больше аналогичных для кристаллических структур, вторые и пятые исчезают, а остальные отличаются от целочисленных, что вы-

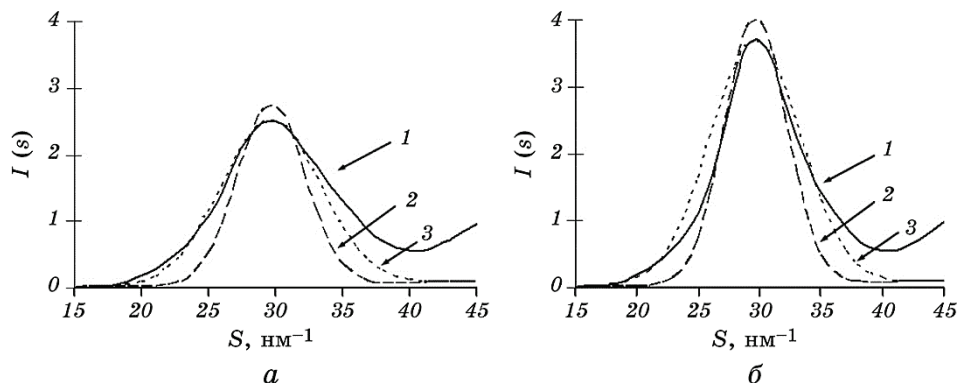
**ТАБЛИЦА 1.** Данные расшифровки ближнего порядка сплавов Cr<sub>88</sub>C<sub>12</sub>.

**TABLE 1.** Decryption data of short-range order of Cr<sub>88</sub>C<sub>12</sub> alloys.

№	ГЦК ОЦК*		Cr <sub>88</sub> C <sub>12</sub>			Cr <sub>88</sub> C <sub>12</sub> (отжиг 473 К)			Cr <sub>88</sub> C <sub>12</sub> (отжиг 573 К)		
	r <sub>m</sub> /r <sub>0</sub>	Z	r <sub>m</sub>	r <sub>m</sub> /r <sub>0</sub>	Z <sub>m</sub>	r <sub>m</sub>	r <sub>m</sub> /r <sub>0</sub>	Z <sub>m</sub>	r <sub>m</sub>	r <sub>m</sub> /r <sub>0</sub>	Z <sub>m</sub>
1*	1,000	8	0,2477	1,000	10,381	0,2474	1,000	9,521	0,2471	1,000	9,913
2*	1,155	6	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3*	1,633	12	0,4081	1,645	14,149	0,4045	1,634	12,796	0,4050	1,639	13,043
4*	1,914	24	0,4738	1,912	15,325	0,4748	1,919	15,109	0,4712	1,910	16,241
5*	2,000	8	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	2,236	24	0,5471	2,208	4,084	0,5473	2,207	22,312	0,5491	2,225	16,933
6*	2,309	6	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7*	2,516	24	0,6215	2,509	24,418	0,6200	2,505	24,084	0,6184	2,503	26,632

Z — координационное число кристаллической структуры ОЦК или ГЦК; r<sub>m</sub> — радиус m-ой координационной сферы.

звано внедрению атомов углерода и водорода в структуру матрицы хрома. Моделирование кривых ФРРА показало, что в сплаве присутствует объёмная доля структурных составляющих типа ОЦК и ГЦК (табл. 1).



**Рис. 6.** Результаты моделирования профиля главного пика структурного фактора сплава  $\text{Cr}_{88}\text{C}_{12}$ : *a* — в исходном состоянии; *b* — после отжига при 573 К (1 — экспериментальный пик, 2 — модельный пик сплава при преобладании областей упорядоченного расположения атомов в виде кубооктаэдров, 3 — модельный пик сплава при преобладании областей упорядоченного расположения атомов в виде тетраэдров).

**Fig. 6.** Results of the profile modelling for the main peak of the structure factor of  $\text{Cr}_{88}\text{C}_{12}$  alloy: *a*—in the initial state; *b*—after annealing at 573 K (1—experimental peak, 2—model peak of alloy with predominance of regions with ordered arrangement of atoms in the form of cubo-octahedron, 3—model peak of alloy with predominance of regions with ordered arrangement of atoms in the form of tetrahedrons).

**ТАБЛИЦА 2.** Параметры областей упорядоченного расположения атомов для сплавов  $\text{Cr}_{88}\text{C}_{12}$ .

**TABLE 2.** Parameters of regions with ordered arrangement of atoms for  $\text{Cr}_{88}\text{C}_{12}$  alloys.

Сплав	Температура отжига	Форма ОУРА	$a$ , нм	$\bar{u}^2$ , нм	$\bar{L}$ , нм	$M$ , нм	$V_d$ , %
$\text{Cr}_{88}\text{C}_{12}$	исходный	кубооктаэдр	0,2843	0,0115	3,854	0,185	42
$\text{Cr}_{88}\text{C}_{12}$	473 К	кубооктаэдр	0,2845	0,0118	4,572	0,168	49
$\text{Cr}_{88}\text{C}_{12}$	523 К	кубооктаэдр	0,2847	0,0116	5,285	0,143	64
$\text{Cr}_{88}\text{C}_{12}$	573 К	кубооктаэдр	0,2851	0,0121	5,637	0,125	78

$a$  — параметры решётки ОУРА,  $\bar{u}^2$  — среднеквадратичные относительные смещения атомов из положения равновесия,  $\bar{L}$  — средний размер ОУРА,  $M$  — размеры зазора между ОУРА,  $V_d$  — объёмная доля ОУРА в сплаве.

При увеличении температуры отжига до 573 К вероятность формирования в структуре ближнего порядка сплавов  $\text{Cr}_{88}\text{C}_{12}$  ОУРА с объёмной долей структуры близкой к ОЦК уменьшается от 82% до 47%, а вероятность формирования объёмной доли ОУРА со структурой ГЦК увеличивается от 7% до 15%. Однако наблюдается значительное расхождение некоторых координационных чисел с координационными числами кристаллического состояния. Это объясняется тем, что между ОУРА имеются области с хаотическим заполнением атомами хрома и углерода, которые не образуют какой-либо строго упорядоченной структуры, смещаясь из положений равновесия и искажая структуру. В связи с вышеизложенным было сделано предположение, что в объёме аморфных сплавов  $\text{Cr}_{88}\text{C}_{12}$  существуют ОУРА со структурами, подобными ОЦК и ГЦК.

Для выяснения типа упаковки в ОУРА проведено моделирование главного пика структурного фактора. На рисунке 6 приведены профили главных экспериментальных и модельных пиков структурных факторов сплава  $\text{Cr}_{88}\text{C}_{12}$  в исходном состоянии и после изотермических отжигов при температуре 573 К. Из рисунков видно, что в объёме сплава преобладают стойкие и обособленные кубооктаэдрические ОУРА с кристаллической упорядоченностью атомов и плотностью, близкой к плотности кристаллического хрома, упорядоченного по типу ОЦК.

С увеличением температуры отжигов и началом кристаллизации аморфной матрицы размеры ОУРА увеличиваются, межатомные расстояния уменьшаются, что приводит к уменьшению обособленности кластеров.

Результаты моделирования структурной релаксации ближнего порядка сплавов  $\text{Cr}_{88}\text{C}_{12}$  показали, что рост ОУРА происходит с увеличением температуры отжигов, а параметры решётки растут незначительно (от 0,2843 до 0,2851 нм), приближаясь к параметру решётки кристаллического хрома (табл. 2). Ближний порядок ОУРА сплавов  $\text{Cr}_{88}\text{C}_{12}$  близок структуре кубооктаэдров. Очевидно, что атомы углерода внедряются в октаэдрические и тетраэдрические поры, которые возникают между ОУРА, или замещают некоторые атомы металла в сплаве, поскольку при неравновесном осаждении растворимость углерода в металлах существенно увеличивается. При увеличении температуры отжигов происходит уменьшение зазоров между ОУРА от 0,185 нм до 0,125 нм за счёт выделения внедрённых атомов углерода, участвующего в формировании карбидов хрома при кристаллизации аморфного сплава.

Одновременно с уменьшением зазоров между ОУРА увеличивается доля упорядоченной структуры (объёмная доля ОУРА) от 42% до 78% (табл. 2). Необходимо отметить, что удовлетворительная точность определения геометрических форм не исключает присутствия в сплавах и других многогранников.

#### 4. ВЫВОДЫ

1. Образование аморфного состояния при относительно небольшом содержании углерода в плёнках  $\text{Cr}_{88}\text{C}_{12}$  объясняется неравновесными условиями при электроосаждении импульсным током. При изотермических отжигах при температурах 473, 523, 573 К в сплаве  $\text{Cr}_{88}\text{C}_{12}$  происходит структурная релаксация с постепенным выделением металлического хрома и насыщение твёрдого раствора атомами углерода.

2. Исходя из совместного анализа ФРРА и моделирования профилей дифракционных пиков структурных факторов установлено наличие ближнего порядка в аморфных сплавах  $\text{Cr}_{88}\text{C}_{12}$ . Согласно предложенной модели, ближний порядок в аморфных сплавах  $\text{Cr}_{88}\text{C}_{12}$  имеет кластерное строение. Атомы хрома группируются в ОУРА в виде кубооктаэдров, зазоры между которыми заполнены атомами углерода (и других примесей), образующими твёрдый раствор углерода в металле.

3. Увеличение температур изотермических отжигов до 573 К приводит к уменьшению объёмной кристаллической доли в сплавах  $\text{Cr}_{88}\text{C}_{12}$ , близкой к структуре ОЦК, от 82 до 47% и к увеличению доли структуры, близкой ГЦК, от 7 до 15%. Установлено, что атомы углерода, изменяя ближний порядок в аморфных сплавах, не влияют на структуру ОУРА, которая близка к структуре основного металла.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Скрышевский, *Структурный анализ жидкостей и аморфных тел* (Москва: Высшая школа: 1980).
2. В. В. Немошкаленко, А. В. Романова, А. Г. Ильинский, *Аморфные металлические сплавы* (Киев: Наукова думка: 1987).
3. A. N. Gulivets, V. A. Zabudovskii, A. S. Baskevich, and R. F. Ganitch, *Phys. Met. Metallogr.*, **99**, No. 5: 504 (2005).
4. F. E. Luborsky and J. L. Walter, *J. Appl. Phys.*, **47**, Iss. 8: 3648 (1976).
5. P. H. Gaskell, *J. Non-Cryst. Solids*, **32**, Iss. 1–3: 207 (1979).
6. К. Шуберт, *Кристаллические структуры двухкомпонентных фаз* (Москва: Металлургия: 1970).
7. Y. Waseda, *Prog. Mater. Sci.*, **26**, Iss. 1: 1 (1981).
8. O. S. Baskevich, O. M. Gulivetz, and V. O. Zabudovsky, *Ukr. J. Phys.*, **49**, No. 12: 1196 (2004).
9. T. Ichikawa, *phys. status solidi (a)*, **19**, Iss. 2: 707 (1973).
10. O. Kratky, I. Pilz, and P. J. Schmidt, *J. Colloid Interface Sci.*, **21**, Iss. 1: 24 (1966).
11. V. A. Zabudovsky, E. Ph. Shtapenko, A. N. Gulivets, A. S. Baskevich, and R. Ph. Ganitch, *Trans. Inst. Met. Finish.*, **79**, Iss. 6: 207 (2001).
12. A. N. Gulivets, V. A. Zabudovsky, A. S. Baskevich, E. Ph. Shtapenko, and

- R. Ph. Ganitch, *Trans. Inst. Met. Finish.*, **82**, Iss. 5–6: 144 (2004).
13. A. N. Gulivets, A. S. Baskevich, and V. A. Zabludovskii, *Phys. Met. Metallogr.*, **98**, No. 2: 169 (2004).
  14. А. С. Баскевич, А. Н. Гуливец, В. А. Заблудовский, *Металлофиз. новейшие технол.*, **26**, № 9: 1151 (2004).
  15. А. А. Чернов, И. Е. Гиваргизов, Х. С. Багдасаров, *Современная кристаллография* (Москва: Наука: 1980), т. 3.

## REFERENCES

1. A. F. Skryshevskiy, *Strukturnyy Analiz Zhidkostey i Amorfnykh Tel* [Structural Analysis of Liquids and Amorphous Solids] (Moscow: Vysshaya Shkola: 1980) (in Russian).
2. V. V. Nemoshkalenko, A. V. Romanova, and A. G. I'inskiy, *Amorfnye Metallicheskie Splavy* [Amorphous Metal Alloys] (Kiev: Naukova Dumka: 1987) (in Russian).
3. A. N. Gulivets, V. A. Zabludovskii, A. S. Baskevich, and R. F. Ganitch, *Phys. Met. Metallogr.*, **99**, No. 5: 504 (2005).
4. F. E. Luborsky and J. L. Walter, *J. Appl. Phys.*, **47**, Iss. 8: 3648 (1976).
5. P. H. Gaskell, *J. Non-Cryst. Solids*, **32**, Iss. 1–3: 207 (1979).
6. K. Shubert, *Kristallicheskie Struktury Dvukhkomponentnykh Faz* [Crystal Structures of Two-Component Phases] (Moscow: Metallurgiya: 1970) (in Russian).
7. Y. Waseda, *Prog. Mater. Sci.*, **26**, Iss. 1: 1 (1981).
8. O. S. Baskevich, O. M. Gulivetz, and V. O. Zabludovsky, *Ukr. J. Phys.*, **49**, No. 12: 1196 (2004).
9. T. Ichikawa, *phys. status solidi (a)*, **19**, Iss. 2: 707 (1973).
10. O. Kratky, I. Pilz, and P. J. Schmidt, *J. Colloid Interface Sci.*, **21**, Iss. 1: 24 (1966).
11. V. A. Zabludovsky, E. Ph. Shtapenko, A. N. Gulivets, A. S. Baskevich, and R. Ph. Ganitch, *Trans. Inst. Met. Finish.*, **79**, Iss. 6: 207 (2001).
12. A. N. Gulivets, V. A. Zabludovsky, A. S. Baskevich, E. Ph. Shtapenko, and R. Ph. Ganitch, *Trans. Inst. Met. Finish.*, **82**, Iss. 5–6: 144 (2004).
13. A. N. Gulivets, A. S. Baskevich, and V. A. Zabludovskii, *Phys. Met. Metallogr.*, **98**, No. 2: 169 (2004).
14. O. S. Baskevych, O. M. Gulyvets', and V. O. Zabludovs'ky, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **26**, No. 9: 1151 (2004) (in Russian).
15. A. A. Chernov, I. E. Givargizov, and H. S. Bagdasarov, *Sovremennaya Kristallografiya* [Modern Crystallography] (Moscow: Nauka: 1980), vol. 3 (in Russian).