

Българска академия на науките
Институт по физикохимия „Акад. Ростислав Каишев”

д-р Цветина Венкова Доброволска

ЕЛЕКТРОХИМИЧНО ПОЛУЧАВАНЕ, СТРУКТУРА
И СВОЙСТВА НА ДВОЙНИ СПЛАВИ ОТ СРЕБРО,
ИНДИЙ, КАДМИЙ И КОБАЛТ

ДИСЕРТАЦИЯ

за

ПРИСЪЖДАНЕ НА НАУЧНАТА СТЕПЕН
„ДОКТОР НА ХИМИЧЕСКИТЕ НАУКИ”

Направление 4.2. Химически науки
Електрохимия (вкл. химични източници на ток)

София, 2014

СЪДЪРЖАНИЕ

1. УВОД	1
2. ЦЕЛ И ЗАДАЧИ	4
3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ МЕТОДИ	5
3.1. Литература	10
4. ЕЛЕКТРООТЛАГАНЕ НА СПЛАВ СРЕБРО-ИНДИЙ	11
4.1. Електролити	11
4.2. Електродни процеси	15
4.2.1. Електродни процеси в отсъствие на сребърни йони	15
4.2.1.1. Изследвания в цианидни и цианидно – хидроксидни електролити	15
4.2.1.2. Изследвания в нецианидни електролити	24
4.2.2. Електродни процеси в отсъствие на индиеви йони	26
4.2.2.1. Изследвания в цианидни и цианидно-хидроксидни електролити	26
4.2.2.2. Изследвания в нецианидни електролити	29
4.2.3. Електродни процеси в присъствие на сребърни и индиеви йони	30
4.2.3.1. Изследвания в цианидни и цианидно-хидроксидни електролити	30
4.2.3.2. Изследвания в нецианидни електролити	33
4.3. Влияние на условията на електролиза върху състава, външния вид и морфологията на сплав сребро-индий	34
4.3.1. Изследвания на покрития на сплавни покрития, получени от цианидни електролити	34
4.3.1.1. Явления на самоорганизация при електроотлагане на сплавни покрития сребро-индий от цианидни електролити	36
4.3.2. Изследвания на сплавни покрития, получени от цианидно-хидроксидни електролити	51
4.3.3. Изследвания на сплавни покрития, получени от нецианидни електролити	52
4.4. Фазов състав на електроотложени покрития сребро-индий	54
4.4.1. Изследване с рентгенова дифракция.....	54
4.4.2. Изследвания с метода на анодна линейна волтаперометрия	62
4.5. Свойства на сплавните покрития	74
4.6. Изводи към глава 4	82
4.7. Литература	85
5. ЕЛЕКТРООТЛАГАНЕ НА СПЛАВ СРЕБРО-КОБАЛТ	88
5.1. Електролити за отлагане на сплав сребро-кобалт. Избор на електролити.	88
5.2. Електродни процеси в цианидно-пирофосфатни електролити	91
5.2.1. Електродни процеси в отсъствие на кобалтови йони.....	91
5.2.2. Изследвания в отсъствие на сребърни йони.....	95
5.2.3. Електродни процеси в присъствие на сребърни и кобалтови йони	99

5.3. Влияние условия на електролиза върху външния вид, морфологията и състава на електроотложени покрития от сплав сребро-кобалт, получени от цианидно-пирофосфатни електролити.....	101
5.3.1. Влияние на концентрацията на металните йони.....	103
5.3.2. Влияние на диамониевия оксалат	104
5.3.3. Състав на покритията сребро-кобалт.....	106
5.4. Фазов състав на покрития сплав сребро-кобалт.....	107
5.5. Свойства на отложените покрития.....	109
5.6. Изводи.....	117
5.7. Литература.....	117
6. ЕЛЕКТРООТЛАГАНЕ НА СПЛАВ СРЕБРО-КАДМИЙ	120
6.1. Електролити	120
6.2. Установяване възможността за образуване и наблюдаване на периодични пространствено-времени структури при електроотлагането на сплав сребро–кадмий.....	121
6.3. Електродни процеси при електроотлагането на сплав сребро-кадмий.....	123
6.3.1. Електродни процеси при електроотлагането на сплав сребро-кадмий в отсъствие на сребърни йони.....	123
6.3.1.1 Осцилативни процеси при електроотлагането на кадмий	125
6.3.2. Електродни процеси присъствие на сребърни и кадмиеви йони	131
6.4. Фазов състав на електроотложени покрития сребро-кадмий	133
6.4.1. Изследване на покрития, получени при потенциостатично отлагане	133
6.4.2. Изследване на сплавни покрития, получени при галваностатични условия	139
6.4.3. Изследване на покрития с периодични пространствено-времени структури на повърхността	142
6.5. Свойства на сплавта сребро-кадмий	146
6.6. Изводи	147
6.7 Литература.....	149
7. ЕЛЕКТРООТЛАГАНЕ НА СПЛАВ КАДМИЙ-КОБАЛТ	151
7.1. Електролити за отлагане на сплав кадмий-кобалт	151
7.2. Електродни процеси при отлагане на сплав кадмий-кобалт	152
7.2.1. Електродни процеси в отсъствие на кадмиеви йони	152
7.2.2. Електродни процеси в присъствие на кадмиеви и кобалтови йони.....	153
7.3. Изводи.....	158
7.4. Литература.....	159
8. ЕЛЕКТРООТЛАГАНЕ НА СПЛАВ ИНДИЙ-КОБАЛТ	160
8.1. Електролити	160
8.2. Електродни процеси.....	163
8.3. Влияние условия на електролиза върху състава, външния вид и морфологията на сплав индий-кобалт	164

8.3.1. Явления на самоорганизация при електроотложена сплав индий-кобалт	164
8.4. Фазов състав на покрития индий-кобалт	167
8.5. Свойства на сплавните покрития	168
8.6. Изводи	173
8.7 Литература.....	173
ПРИНОСИ	175

1. УВОД

Електроотлагането на сплавите се радва на сериозен практически и научен интерес от дълго време. Тази част на електрохимията се характеризира с възможността да се произвеждат нескъпи и високо ефективни материали при добре контролирани условия. Не само ниската цена и относително несложната производствена процедура, но също така уникалните структура и морфология на електроотложените материали са причина за широкото приложение на този отрасъл от галванотехниката.

Развитието на съвремените технологии изключително силно променя както необходимостта от нови материали, така и изискванията относно техните свойства. Красноречив пример в това отношение е сплавта сребро-индий, както и другите двойни сплави от металите сребро, индий, кадмий и кобалт.

Електроотлагането на сплавта сребро–индий е изследвано сравнително слабо до началото на 21-ви век. Едно от най-подробните изследвания на техническите свойства на електроотложената сплав сребро–индий е публикувано от E. Raub и A. Schall през 1938 г. Те стигат до извода, че свойствата на сплавните сребърно-индиеви покрития не са по-добри от тези на чистото сребро. При електрохимичното отлагане на тази сплав те съобщават за наблюдаване на спирални образувания от различно богати на индий фази на повърхността на покритието, без да посвещават повече от едно изречение на този факт.

В личната страница на А. Жаботински бе написано „Реакцията на Белоусов-Жаботински прави възможно наблюдаването на изграждането на сложни подредени структури във времето и пространството с невъоръжено око в един много удобен за човешкото око период време от няколко десетки секунди и пространствен мащаб от няколко милиметра”. Би могло да се твърди, че тази формулировка е подходяща за периодичните пространствено-времеви структури, които се наблюдават по времето на отлагане на сплав сребро-индий. Тяхното наблюдаване и изследване стана възможно благодарение на модифициране на известните в литературата електролити така, че те да са бистри и стабилни във времето, както и в резултат и на това, че бяха определени условията на електролиза, при които структурите се наблюдават възпроизводимо. За наблюдаването на тези структури е необходимо стандартно лабораторно оборудване и източник на прав ток. Сплавта е интересна и от практическа гледна точка поради изключително добрите антифрикционни свойства.

Друга една система – сребро-кобалт се оказва в последните години интересна от

гледна точка на свойството „магнитосъпровление”. Основната слабост на съществуващите електролити се състои в тесния работен интервал на плътности на тока. Модифицирането на електролита, намиране на условия за получаване дори при високоскоростно отлагане (близки до практиката условия на отлагане) на сплавта ни позволиха получаването на тънки блестящи покрития с доказано магнитосъпротивление, което преди това е получавано само при потенциостатични условия.

Системата сребро-кадмий, изследвана интензивно преди Втората световна война и след това добре забравена е пример за това, че появата на структури при електроотлагането може да се предскаже, имайки предвид многообразието от фази във фазовата диаграма. Експериментално бяха получени периодични пространствено-времени структури при отлагането на тази сплав. Наблюдаваните осцилации в сплавната система еднозначно бяха определени като принадлежащи само на отлагането на кадмий и химичната, активатор-инхибиторната природа на явлението бе описана. Бяха подбрани условия, при които повърхността на електрода бе покрита само с двете фази образувачи структурите, което съответно позволи тяхното определяне.

Следваща „двойна сплав”, от изследваните 4 метали бе сплавта на кадмий-кобалт. Тя се оказа изключителен случай, за който няма публикувана диаграма на металургичната сплав, поради невъзможността същата да се получи в широк диапазон от концентрации на двата метала. Бе подбран електролит, който позволи получаването на сплавни покрития с разнообразен състав, а методът на анодната линейна сканираща волтаперометрия бе подходящо средство за да се изясни дали в системата има освен фазите на чистите метали и други фази.

Един от ключовите иновативни моменти в изучаване на сплавното фазообразуване в настоящето изследване бе не просто прилагането на методът на анодната сканираща линейна волтаперометрия, но и сравнението на получените резултати с конвенционалната рентгенова дифрактометрия и сканиращата микроскопия, което, съгласно литературните данни, преди не е правено.

Сплавта индий-кобалт, получена от един „мек” диамагнитен материал и един твърд магнитен материал като кобалт, предполагаше интересни свойства. Тя е с фазова диаграма, в която са налични интерметални съединения. Тук също една поява на периодични пространствено-времени структури би доказала, че те са явление, свързано с образуването на хетерофазни покрития. Пространствено-времени структури бяха намечени за пръв път в не сребърна сплав, както и явления на самоорганизацията бяха наблюдавани при високоскоростно отлагане.

В дисертационния труд са изследвани и редица свойства и нови, неизвестни характеристики на електроотложените двойни сплави сребро-индий, сребро-кобалт, сребро-кадмий, кадмий-кобал и индий-кобалт.

2. ЦЕЛ И ЗАДАЧИ

Целта на настоящия дисертационен труд е да се обобщят резултатите от системните изследвания на електрохимичните процеси при отлагането на двойни сплави от металите сребро, индий, кадмий и кобалт, възникването на неустойчивости и произтичащите свойства на получените покрития. При системите, в които фазовата диаграма показва интерметални съединения са разгледани и обобщени възможностите за получаване на явления на самоорганизация (периодични пространствено-времеви структури) на повърхността на електрода.

Дисертационният труд е организиран в осем глави – увод, експериментална техника, електроотлагане на сплав сребро-индий, електроотлагане на сплав сребро-кобалт, електроотлагане на сплав сребро-кадмий, електроотлагане на сплав кадмий-кобалт и електроотлагане на сплав индий-кобалт и приноси. Главите, посветени на електроотлагането на сплавите, са с раздели, включващи подбор на електролити за отлагане на съответните сплави, изследване на електродните процеси на металите поотделно и заедно, влияние условията на електролиза върху състава и структурата на получените сплави, както и изучаване на техните свойства.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ МЕТОДИ

Съставът на изследваните електролити е представени в съответните глави на дисертационния труд, както и е обозначен и в подфигурния текст на фигурите в настоящия труд, в моларни концентрации.

За приготвяне на електролитите са използвани химически вещества с чистота *pro analysi* и дестилирана вода.

Електродните процеси при отлагането на сплавите са изследвани с метода на **цикличната волтамперометрия**. Експериментите са провеждани в стъклена триелектродна клетка с обем 50-100 cm³ при стайна температура и при 50 °C без разбъркване на електролита. Работните електроди, в повечето случаи от платина, са с площ 1 cm² и 0.071 cm² (при използване на ротиращ дисков електрод). Когато работният електрод е друг (например-злато), това е обозначено в подфигурния текст. Използвани са два противоелектрода, изработени от платина. Изследванията, посветени на сплавта кадмий-кобалт са осъществени върху златен електрод. Използваните сравнителни електроди са обозначени в подфигурния текст, но в повечето случаи това е сребърно-хлориден (Ag|AgCl) електрод, чиито потенциал спрямо нормален водороден електрод е, съответно $E_{Ag|AgCl} = 0,197 \text{ V}$. По време на експеримента, в случай на работа с цианидни електролити, сребърно-хлоридният сравнителен електрод е поставян в отделна клетка запълнена с 3 M разтвор на KCl. Свързването му с електролизната клетка се осъществява посредством Хабер-Лугинова капиляра през електролитен мост запълнен от едната страна с 3 M разтвор на KCl, а от другата – с работния електролит. Експериментите са проведени с компютърно управляеми потенциостат-галваностати: **модел 263A на Princeton Applied Research** с програмата за корозионни изследвания SoftCorr II, както и **GAMRY Reference 600 на Gamry Instruments**, с програмата PHE 200, версия 5.5. Обичайната скорост на развивка, при която са направени изследванията е 25 mV s⁻¹. В някои случаи (при всички експерименти с анодна линейна волтамперометрия) използваната скорост на развивка на потенциала 1 mV s⁻¹. Скоростта на развивка в подфигурния текст е обозначена с *v*. Преди всеки експеримент повърхността на работния електрод е подлагана на стандартно обезмасляване и ецване в разреден разтвор на HNO₃.

Инфрочервените спектри на утайките са регистрирани със **спектрометър Nicolet-320 FTIR** чрез използване на техниката за таблетирание на изследваните вещества с KBr.

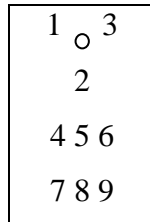
Измерванията с **ядрено-магнитен резонанс** са проведени на **спектрофотометър**

Bruker Advance II+ 600 NMR.

Покритията са отлагани в електролизната клетка с обем 100 или 400 cm³ при стайна температура или 50 °C, при **галаностатични или потенциостатични условия**. При изследвания в Хъл-клетка е използвана плексигласова клетка с обем 25 cm³. Отложените покрития са с дебелини между 1 и 10 μm. Използвани са подложки от мед, месинг, стомана с размери най-често 2×1×0,03 cm, а при измерване на вътрешните напрежения – с размери 7×1×0,03 cm, а **при Хъл-експерименти**, съответно 3,5×5×0,06 cm. Преди отлагането подложките се обезмасляват електрохимично и декапират в 20 %-ен разтвор на H₂SO₄ по стандартна процедура. В случай на отлагане на сребърни сплави с цел избягване контактното отлагане на среброто, електродът е въведен в електролита под ток.

Съставът, скоростта на отлагане на сплавта, дебелината на отложените покрития са определяни с **рентгенов флуоресцентен анализ** с апарат **Fischerscope X-RAY HDVM-W** и **Fischerscope XDAL**. Паралелно са правени и гравиметрични изследвания.

Измерванията на дебелината и състава на покритието са правени в 9 точки, както е показано схематично по-долу. При лоша възпроизводимост някои измервания в определени точки са повтаряни и получените стойности са усреднени.



Схематично изображение на местоположението на точките на измерване при определяне дебелината и състава на покритието.

Фазовият състав на покритията е определян с **рентгенова дифракция**, а разпределението на елементите в покритието е изследвано с рентгенов микроанализ (EDX и XRF).

Текстурата на покритията е изследвана с компютъризиран текстургонометър **Philips PW 1048**.

Повърхностната морфология на покритията е изследвана със **сканираща електронна микроскопия (SEM)**.

Топографията на образците е изследвана с **атомно-силов микроскоп NTEGRA**, с използване на полуконтактен метод.

При експериментите с **магнитно поле**, то бе разположено паралелно на елект-

родната повърхност. Полето е генерирано с водоохлаждащ се електромагнит (**Lake Shore EM4**) със плътност на потока до 900 mT. Силата на потока е измервана с **цифровизиран гаусметър, Модел 455** оборудван със стандартна Lake Shore Hall проба.

Напречният строеж на покритията е изследван с оптичен и сканиращ електронен микроскоп след изготвяне на напречни шлифове.

Измерванията на **дифузионните коефициенти** на металните йони са осъществени с платинов дисков електрод (Metrohm 628-10), с площ 0,071 cm². Граничните плътности на тока са определени при 1000, 2000 и 3000 rpm за индиеви (0.1M), сребърни (0.037M) и индиево-сребърни електролити със същата концентрация на компонентите. Дифузионните коефициенти бяха изчислени за всяка скорост на въртене и след това усреднени. Използваното уравнение за определяне на дифузионните коефициенти е следното:

$$i_d = 0,62 \cdot z \cdot F \cdot D^{2/3} \cdot C_{Me^+} \cdot \nu^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} \quad [3.1],$$

където i_d – гранична дифузионна плътност на тока, A cm⁻²; z – брой електрони, участващи в общата реакция на редукция (за редукция на среброто – $1e^-$, за редукция на индий – $3e^-$), C_{Me^+} - концентрация на съответния метален йон, M cm⁻³, $\omega = 2\pi f$ – ъглова скорост на въртене, (f - rev sec⁻¹) ν - кинематичен вискозитет, 10⁻² cm² sec⁻¹ и F – константа на Faraday.

Изследванията, свързани с **високоскоростното електроотлагане** са проведени в **специално експериментално оборудване Jet-lab**. Снимка на устройството е представена по-долу (фиг. 3.1 *a* и *b*), както и схема на работа на клетката (фиг. 3.1*c*).

Конструкцията и работата на клетката е представена в публикацията на P. Wingenfeld [2]. Като подложки (катоди) са използвани месингови пластини с размери 2, × 3 cm², в които специфичната ограничена повърхност за отлагане представлява кръг с размер 1,77 cm². Отложените покрития са с дебелина 1-3 μm. Изследванията са проведени при стайна температура и при 50 °C. Скоростта на потока на електролита е 200, 600 и 800 l h⁻¹. Електролитът се подава със съответната скорост в клетката през титанова дюза, свързана като анод.



Фиг. 3.1. Експериментално оборудване за високоскоростно електроотлагане Jet-lab.
 (а) Общ изглед; (б) Работната клетка с кобалт-съдържащ електролит на дъното;
 (с) схема на работа на клетката

Вътрешните напрежения са измерени с разработения от **Stalzer** апарат, работещ на принципа на **едностранно галванизиращия огъвач се катод** – катодът се огъва в едната или другата посока, поради възникващите вътрешни напрежения на свиване или опън в покритието [3]. Един сензор регистрира резултиращото изменение на положението и го компенсира чрез електромотор. Определянето на необходимата сила за компенсиране и от нея на вътрешните напрежения се извършва чрез измереното електрично напрежение. Тази електричен сигнал се подава през подходящ интерфейс на компютър за обработка и запамятване.

На фигурите в настоящия труд, отнасящи се до вътрешните напрежения е представен този сигнал, който е по-информативен, отколкото самата стойност на напреженията.

Контактното съпротивление ($R\Omega$) на сплавните покрития с дебелина 6 μm върху контактни месингови щифтове с дължина 14 mm и диаметър 4 mm е измерено с апарат

микроомметър Resistomat 2323 (Burster) при сила на натиск 2 N. Изследванията са проведени както спрямо позлатени щифтове, така и спрямо щифтове-двойници, покрити със същата сплав, получена при същите условия.

Силите на осъществяване на контакт щифт-букса (F) са измерени при използване на същите щифтове спрямо посребрени букси с **апарат Zwick/Roell Z 2,5** при дължина на пътя 11 mm.

Микротвърдостта на отложените покрития (Hv) е измервана на 3 различни места по височина на електрода и е пресмятана средната аритметична стойност от измерените резултати. Измерванията са проведени с **апарата DURIMET II (Leitz)** при натоварване 0,245 N.

Микротвърдостта на отложените покрития (Hv) е измервана и **в напречен шлиф** на 5 различни места и е пресмятана средната аритметична стойност от измерените резултати. Измерванията са проведени с **апарат Polyvar**, при натоварване 0,049 N.

Средната стойност на **грапавостта** на отложените покрития, (Ra), е определяна с помощта на **профилометър Perthometer (Perthen)**.

Износоустойчивостта на покритията е определена по **метода на Bosch-Weinmann**, като са използвани пробите от измерванията на вътрешните напрежения. Принципът на метода се състои в това, че едно абразивно колело с точно определен размер (диаметър 47 mm, ширина 10 mm) се движи с постоянно натоварване (3,92 N) праволинейно напред и назад върху изпитваната повърхност. Чрез повдигане и завъртане на колелото на определен ъгъл, след всяко връщане в изходното положение, се обезпечава постоянното наличие на нова неизтрита повърхност при всеки цикъл. Чрез подходящ избор на едрината на зърната на абразивната лента може да бъде повлияна интензивността на износване на покритието. При тези изследвания тя се определя след 200 цикъла при използване на абразивна лента с индекс 1000. Износоустойчивостта при този метод се определя от загубата на тегло. Тя се дефинира като брой на циклите, които са необходими за изтриване на 1 mm^3 от изпитвания материал и се дава чрез израза:

$$A = z \left(\frac{D}{G} \right)$$

където A е износоустойчивостта (брой на циклите за изтриване на 1 mm^3 от покритието); D е плътност на покритието (mg mm^{-3}); z е броят на циклите;
 G е загубата на тегло вследствие изтриването на част от покритието (mg).

За провеждането на измервания на **магнитосъпротивлението**, върху медно фолио с дебелина 40 μm , използвано в практиката при производството на печатни платки,

е отложено сребърно-кобалтово покритие с 20 тегл.% кобалт. Условията на електролиза са $0,4 \text{ A dm}^{-2}$ и 2 C cm^{-2} , при което се отлага слой с дебелина около $1 \text{ }\mu\text{m}$. Свободната повърхност на покритието се залепва към фолио от полипропилен. Медната подложка се ецва в FeCl_3 след което образеца се измива трикратно с дестилирана вода. Измерването на съпротивлението на образеца се извършва по 4-точкова схема. Електродите са от сребърна паста. Измерването е направено с “Lock-in” усилвател **SR510 на фирмата Stanford Research Systems, при честота 49 kHz и сила на тока 1 μA** . Магнитно поле със сила $0,44 \text{ T}$, перпендикулярно на посоката на тока, е приложено към образеца от постоянен магнит NdFeB. Изчисляването на изменението в магнитосъпротивлението е направено по формулата дадена в работата на В. J. Hickey et al. [4]:

$$MR = \frac{\Delta R}{R} = \frac{R(B) - R(0)}{R(0)}, \quad [3.2]$$

или

$$MR(\%) = \frac{\Delta R}{R} = \left[\frac{R(B) - R(0)}{R(0)} \right] \times 100, \quad [3.3]$$

където $R(B)$ е съпротивлението на материала под действие на магнитно поле B .

3.1. Литература

- [1] Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, *Електрохимия*, Высшав школа, Москва, (2009).
- [2] P. Wingefeld, *Galvanotechnik* 95, (2004) 879-884.
- [3] M. Stalzer, *Metalloberflaeche* 18,(1964) 263-267.
- [4] В. J. Hickey, M.A. Howson, S.O. Musa, N. Wisser, *Physical Review B* 51(1995), 667-669.

4. ЕЛЕКТРООТЛАГАНЕ НА СПЛАВ СРЕБРО-ИНДИЙ

4.1. Електролити

Среброто е много по-електроположителен елемент от индия ($E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,799 \text{ V}$ [1], $E^0(\text{In}^{3+}/\text{In}) = -0,34 \text{ V}$ [2]) и това налага използването на комплексни съединения за сближаване на потенциалите на отлагане на двата метала.

В обзорната и справочна литература се споменава основно за академичния интерес към сплавта сребро–индий [3-7]. Вероятната причина за липсата на систематични изследвания на сплавта е сложното приготвяне на стабилен и бистър алкален индиев електролит. Солите на тривалентния индий при стойности на рН над 3,3 хидролизират и в електролита пада утайка от $\text{In}(\text{OH})_3$.

Таблица 4.1 представя известните данни за използваните електролити за получаване на сплав сребро–индий, като трябва да се отбележи, че най-голямата част от изследванията, описани в справочната и обзорна литература се отнасят до цианидните електролити [3, 8-14].

Процедури за приготвяне

Първите патенти и статии датират от 1932-34 година, в които се предлага използването на индий за защита на сребро от потъмняване в сяросъдържаща атмосфера. Автор на тези изследвания е D. Gray, тогава търговски директор на Indium Corporation of America [15-17]. Той предлага процедура за приготвяне на електролит на база индиев хлорид, утаен с амониев хидроксид и добавен в разтвор на органична киселина – мравчена, винена, оксалова или друга слаба органична киселина. През 1934 година, D. Gray представя нов цианиден електролит, съдържащ декстроза и го определя като първия цианиден електролит за практиката.

J.V. Mohler [18] предлага друга технология за приготвяне на цианиден индиев електролит: Към охладен разтвор на индиева сол се добавя декстроза. Приготвя се отделно разтвор от калиев цианид и калиев хидроксид. Този разтвор се добавя много бързо към разтвора от индиева сол с декстроза при разбъркване.

И при двете посочени технологии авторите (D. Gray и J.V. Mohler) съобщават, че в най-добрия случай се получава опалесциращ електролит, със следи от утайка.

E. Raub и A. Schall [9], ползвайки патентованата технология на D. Gray не успяват да получат пълноценен индиев електролит – електролитите им бързо се разлагат поради отлагането на индиевия хидроксид. По-устойчиви, според тях, са електролитите-

те, които се приготвят чрез разбъркване на разтвор на индиев хидроксид, утаен с натриева основа, в разтвор на натриев цианид, съдържащ декстроза.

W. Reks и T. Hogoszkiewicz [14] предлагат следния метод на приготвяне: Към разтвор на индиев хлорид и натриев глюконат се добавя бързо, при разбъркване KCN и КОН. След това се добавя сребърната цианидна сол.

Е.А. Закирова и сътр. [11] правят кратко съобщение, в което предлагат използването на полиетиленполиаминови електролити за електроотлагане на сплав сребро-индий.

P. Warkala и сътр. [13] не коментират методиката на приготвяне на електролита, както и стабилността на приготвените електролити за отлагане на спава, съдържащи амониев тиоцианат, натриева сол на етилендиаминтетраоцетната киселина и калиев карбонат.

Кръстев и съавт. [12] представят амонячно – тиоцианатен електролит за отлагане на сплавта, в която солите на двата метал са нитратни. Авторите съобщават за нестабилност на изследваните електролити.

В настоящата работа се предлага процедура за приготвяне на чисти и стабилни електролити (**цианидни** и **цианидно–хидроксидни**) за електроотлагане на индий. Процедурата обхваща изискването за използването на различни молни съотношения на KCN към In. Установено е, че чисти индиеви цианидни електролити в отсъствие на КОН могат да се получат тогава, когато:

- Към воден разтвор на индиева сол се добавя D(+)-Glucose. Ако разтворът не съдържа D(+)-Glucose, вследствие алкализирването му при добавянето на цианиди и/или цианиди и хидроксиди, след около 1 час се наблюдава образуването на утайка.
- Минималното молно съотношение на KCN към индий трябва да бъде най-малко 5:1, като цялото количество KCN се добавя наведнъж, при разбъркване. При по-малки съотношения, както и при порционен добавяне на необходимото количество калиев цианид се получават мътни, опалесциращи разтвори.

Направените експерименти показват, че ако към първоначално бистрия цианиден разтвор се добави цианид и/или хидроксид, в каквито и да е количества и съотношения, те не променят бистротата му. Обратно, ако още първоначално полученият цианиден разтвор е мътен, всякакви добавени допълнителни количества от цианид и хидроксид не водят до неговото избистряне.

Таблица 4.1. Състав на електролити, използвани за електроотлагане на сплав сребро-индий

Състав на електролита	Условия на електролиза	Качество на покритието	Съдържание на In в покритието, тегл. %	Изследвани свойства на покритието	Изводи за практическото използване на сплавта	Източник
In - 20-30 g dm ⁻³ ; Ag - 3-6 g dm ⁻³ ; KCN - 45 g dm ⁻³ ; NaOH за утаяване на индий Dextrose - 0,5 g dm ⁻³ на всеки 1 g dm ⁻³ In	0,1-0,4 A dm ⁻² t - 20° C; кагод - Pt, аноли - Pt, Ag	Сиво-черно, на петна. Спирални образувания	до 30%	Няма данни	Не достатъчно качествени покрития	[9]
In - 20 g dm ⁻³ ; Ag - 3-6 g dm ⁻³ ; KCN - 50g dm ⁻³ Glucose - 40 g dm ⁻³	0,2 A dm ⁻² t - 20° C	Не се съобщава	до 10%	Няма данни	Антифрикционна сплав	[3,8,19]
AgNO ₃ - 0,075-0,185 M; NaCN - 0,15-0,42 M; NH ₄ SCN-1,25 M; (NH ₄) ₂ C ₄ H ₄ O ₆ - 1,0 M; In като In(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O - 0,05-0,2M; NaOH - до pH -11	Циклично-волтаперометрични изследвания, Т- стайна, анод - Pt.	Не се съобщава	Не е измервано	Няма данни	Препоръчва се за спояване	[12]
Ag - 20 g dm ⁻³ ; In - 6 g dm ⁻³ ; NH ₄ SCN - 80 g dm ⁻³ ; Trilon B - 20 g dm ⁻³ ; KHCO ₃ - 40 g dm ⁻³ ; K ₂ CO ₃ - 14 g dm ⁻³	0,7-0,8 A dm ⁻² Катод и анод - Pt	Полублестящи покрития	0,4 - 1,6%	Микротвърдост - до 140 - 180 kg.mm ⁻²	Съдържание на In < 1%. Образуване на оксиди на In	[13]
AgCl - 20 g dm ⁻³ ; In ₂ (SO ₄) ₃ - 10 g dm ⁻³ PEPA - 70 g dm ⁻³ K ₄ Fe(CN) ₆ ·3H ₂ O - 100 g dm ⁻³ (NH ₄) ₂ SO ₄ - 50 g dm ⁻³ K ₂ CO ₃ - 15 g dm ⁻³	0,2 - 0,75 A dm ⁻² Катод, анод - Pt	Сребристо-бели покрития	до 12%	Микротвърдост от 99,4 до 98,2 kg.mm ⁻²	Препоръчва се за спояеми контакти	[20]

Процедурата за получаване на бистри и стабилни алкални електролити е разработена при използване на InCl_3 . За установяване на влиянието на други аниони върху електродните процеси са проведени изследвания с още две индиеви соли – $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, като резултатите са представени в 4.2.1.1.

Бистри хидроксидни индиеви електролити (без цианид) могат да бъдат получени при същите работни условия, описани по-горе, при минимално молно съотношение на хидроксид към индий 10:1. Електроотлагането от тези електролити е неуспешно поради силното водородоотделяне. От такива електролити е невъзможно получаването на компактни индиеви покрития както при галваностатични, така и при потенциостатични условия – покритията са черни и прахообразни.

В по-нататъшното изложение са използвани следните наименования на изследваните електролити:

Цианидни електролити – електролити, при приготвянето на които бистротата на разтвора е постигната с минимално необходимото молно съотношение на цианида към индия 5:1.

Цианидно–хидроксидни електролити – електролити, при приготвянето на които е използвано произволно, но винаги надвишаващо минимално необходимото за осигуряване бистротата на разтвора количество цианид (в случая 2М KCN) и произволно избрано количество хидроксид (в случая 1М KOH).

Получаването на бистър електролит както елиминира затрудненията при приготвяне на електролита по процедурите на D. Gray и J.B. Mohler, така и позволява изследването на влиянието на отделните компоненти на електролита върху електрохимичните реакции в сравнително широки концентрационни граници.

Цианидните и цианидно-хидроксидни индиеви електролити могат да бъдат използвани след добавянето на сребърен цианид и за отлагане на сплав сребро–индий без да има влияние върху стабилността на електролита. Калиево-сребърният цианид се добавят като сухо вещество.

С цел да се избегнат токсичните цианидни електролити за отлагане на сплав сребро-индий, различни неорганични комплексни соли (основно използвани в галванотехниката – такива като пирофосфат, тартрат, сукцинимид и много други) бяха използвани за приготвянето на стабилни сплавни **нецианидни** електролити за отлагането на сплав сребро-индий. В резултат на проведените изследвания бе установено, че използването на тиоцианатен и йодиден комплекси, в огромно молно съотношение на комплексобразувателя към металните йони (10:1 за индий и 100:1 за сребро) позволяват получаването на стабилни електролити.

4.2. Електродни процеси

4.2.1. Електродни процеси в отсъствие на сребърни йони

4.2.1.1. Изследвания в цианидни и цианидно – хидроксидни електролити

Съставът на изследваните електролити е представен в таблица 4.2.

Таблица 4.2. Състав на електролити за отлагане на сплав сребро-индий от цианидни и цианидно-хидроксидни електролити

Състав на електролита	Концентрация	
	g dm ⁻³	mol dm ⁻³
In като InCl ₃ /Alfa Aesar/	0 – 22,4	0 – 0,2
In като In(NO ₃) ₃ .5H ₂ O /Aldrich/	0 – 22,4	0 – 0,2
In като In ₂ (SO ₄) ₃ .xH ₂ O /Merck/	*	~ 0,2
Ag като KAg(CN) ₂ /Degussa/	0 – 17,3	0 – 0,16
D(+)-Glucose /Fluka/	0 – 20	0 – 0,2
KCN /Merck/	0 – 130	0 – 2
KOH /Ferak/	56	1

* взети са 51,78 g dm⁻³

Влиянието на компонентите на електролита върху електродните реакции бе изследвано с циклична волтаперометрия.

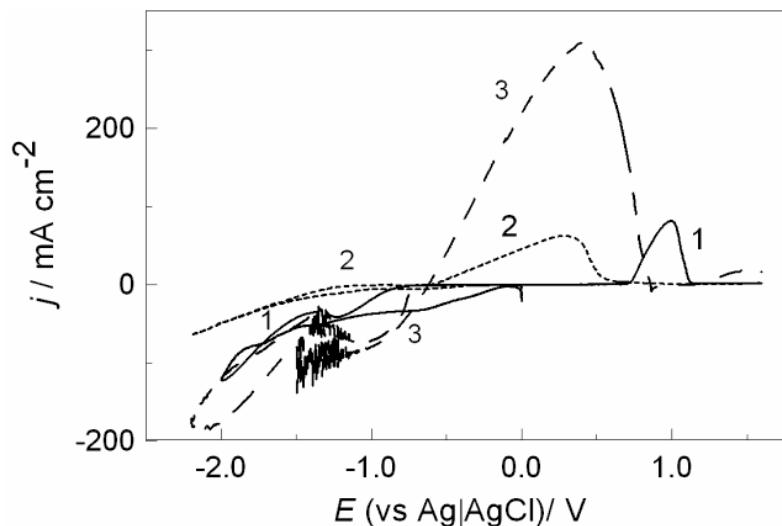
Процедурата за получаване на бистри и стабилни алкални електролити е разработена при използване на InCl₃. За установяване на влиянието на други аниони върху електродните процеси бяха проведени изследвания с още две индиеви соли – In(NO₃)₃.5H₂O и In₂(SO₄)₃.xH₂O. В литературата съществуват данни за влиянието на различни аниони върху катодната редукция и анодната йонизация на индий както върху амалгамен, така и върху твърд индиев електрод в различни кисели електролити – сулфатни, хлоридни и др. но за поведението на същите аниони в алкална среда липсва информация в литературата.

Съгласно разработената процедура за получаване на бистри електролити за отлагане на индий, първоначално се разтваря индиевата сол. Водните разтвори на използваните индиеви соли са бистри, безцветни и стабилни във времето.

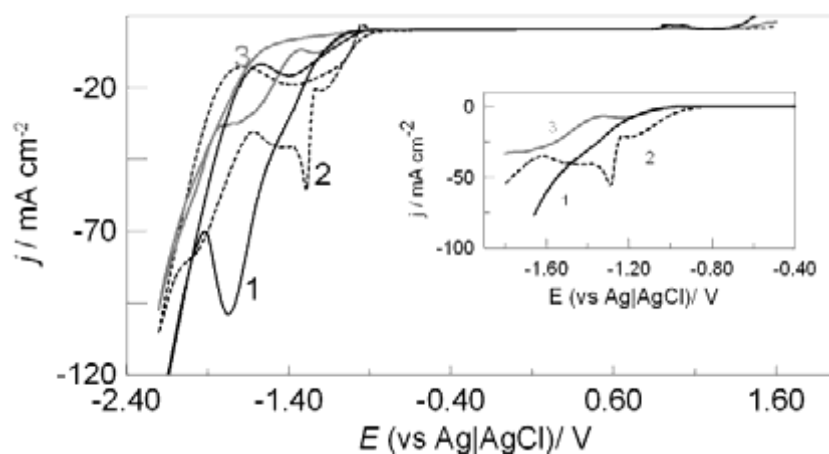
Отлагането на индий от разтвор на In(NO₃)₃.5H₂O започва при потенциали около -0,75 V (фигура 4.1, крива 1). При обратното сканиране на потенциала в положителна посока се наблюдава хистерезис в катодната област на кривата, който вероятно се дължи на

образуваното грапаво и поресто покритие на катода, наблюдават се и осцилации на тока. Анодното разтваряне се проявява чрез аноден максимум в областта на +1,0 V.

Скоростта на катодната реакция в разтвор на $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (фиг. 4. 1, крива 2) е по-малка от тази, получена при работа с нитратна индиева сол, а анодното разтваряне в същия разтвор се регистрира като несиметричен пик с максимална стойност на тока при потенциали около 0,28 V. Във воден разтвор на InCl_3 (фиг. 4. 1, крива 3) катодната реакция е по-бърза от тази, при работа с нитратната и сулфатна индиеви соли и се наблюдава добре изразен катоден пик при $-1,05$ V. Хистерезисният ход на кривата се дължи на промяната на активната площ при отлагането на покритието. Регистрира се и много голям аноден максимум при потенциал около 0,41 V. Наблюдаваните осцилации в катодния клон на кривата са много по-интензивни от тези при използване на нитратна индиева сол (ср. крива 1).



Фиг. 4.1. Циклични волтамперометрични криви на индиеви електролити, приготвени с различни индиеви соли, $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$, $\text{In} = 0,2 \text{ M}$, $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (крива 1), $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (крива 2); InCl_3 (крива 3).



Фиг. 4.2. Циклични волтамперометрични криви получени в електролитите, посочени на фигура 4.1, към които е добавено $D(+)\text{-Glucose}$ и KCN . Номерата на кривите съответстват на тези от фиг. 4 4.1.

Според V.V. Losev и A.I. Molodov [2], в отсъствие на други комплексообразователи, индият съществува под формата на аква-комплекси $\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, които се характеризират с много ниска степен на дисоциация на водната молекула от тяхната хидратна обвивка. Кинетиката на процесите на разряда и йонизация зависят както от рН, така и от природата на анионите, съдържащи се в електролита, като в последния случай се говори за каталитичен ефект на действието на някои аниони. Каталитичният ефект се свързва с възможността анионите да лабилизират солватната обвивка на индиевия йон, което води до неговата десолватация и се дължи на възможността анионите да образуват електронни мостове между индиевия йон и електрода. Каталитичната активност на анионите по отношение на разряда на индия се увеличава в реда $\text{F}^- < \text{ClO}_4^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^-$ върху Hg-амалгама и в ред $-\text{J}^-, \text{Br}^-, \text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{SO}_2\text{NH}_2^- < \text{ClO}_4^- < \text{SO}_4^{2-}$ – върху твърд индиев електрод [21]. Според A.G Munoz et al., [22] присъствието на Cl^- води до дестабилизация на пасивния оксиден слой, формиран от разтворими $\text{In}(\text{OH})_n\text{Cl}_m$ съединения, което води до по-висок аноден ток.

Следващата стъпка от процедурата на добавяне на компонентите се състои в добавянето на D(+)-Glucose. След добавяне на D(+)-Glucose към водните разтвори на съответните индиеви соли е провеждано циклично-волтамперометрично изследване. Съответните криви не са представени поради отсъствието на разлики в сравнение с водния разтвор на чистата индиева сол. Промени в стойността на рН при този етап също не се наблюдават. Водният разтвор на D(+)-Glucose не е проводим, т.е. тя не се дисоциира.

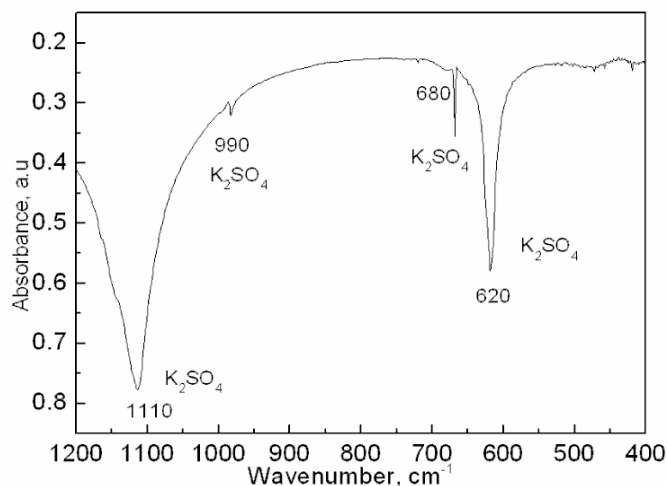
На фигура 4.2 са представени циклични волтамперометрични криви на разтворите от фигура 4.1, след добавяне на D(+)-Glucose и KCN. Цялото количество KCN е добавяно наведнъж, при разбъркване, в молно съотношение на цианида към индия 5:1.

Добавянето на KCN към разтвор на $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и D(+)-Glucose (фигура 4.2, крива 1), води до увеличаване на стойността на рН до 8,7 и до поляризация на катодния процес по сравнение с тези от началния разтвор (ср. фигура 4. 1, крива 1).

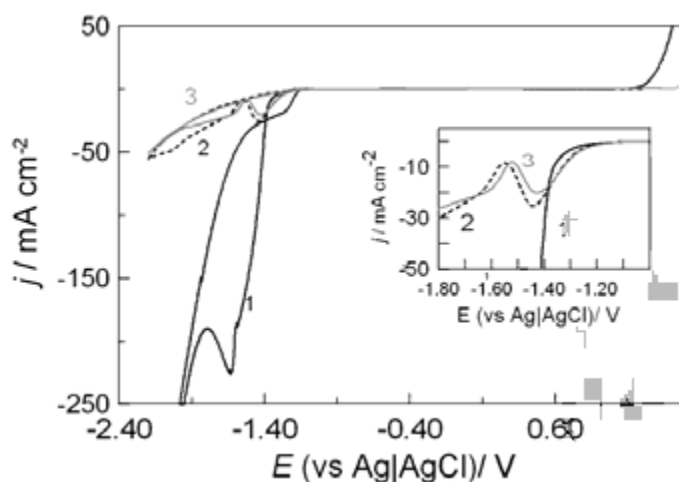
Голям катоден пик се наблюдава при потенциал -1,75 V. В анодната област се наблюдава малък аноден пик при +1,0 V. Разтворът е тъмно-жълт на цвят, като през целия период на електролиза (снемане на цикличните волтамперометрични криви) на анодите бурно се отделя тъмно-кафяв газ, който вероятно е продукт на окисление на азотните съединения върху платинова подложка.

Аналогичното по процедура добавяне на KCN към воден разтвор на индиев сулфат и D(+)-Glucose (фигура 4.2, крива 2) води до появата на три разляти катодни максимума – при -1,2 V, -1,5 V, -1,97 V и един остър катоден пик при -1,3V. Стойността на

pH на получения разтвор е също 8,7. Малък аноден пик се регистрира при $-0,95\text{ V}$, като в работната област от потенциали друга анодна реакция не се наблюдава. Разтворът е жълтеникав, като добавянето на KCN води до появата на бяла утайка. Изследването на изсушената утайка с инфрачервена спектроскопия показва пикове (фигура 4.3), характерни за K_2SO_4 .



Фиг. 4.3. ИЧ – спектър на изсушена утайка, получена от цианиден индиев електролит, приготвен от индиев сулфат



Фиг. 4.4. Циклични волтамперометрични криви, получени в електролитите, посочени на фигура 4.2, към които е добавен KOH. Номерата на кривите съответстват на тези от фиг. 4 2

След добавянето на KCN към разтвор, приготвен на базата на индиев хлорид и съдържащ D(+)-Glucose (фигура 4.2, крива 3) се регистрират два катодни максимума при потенциали $-1,25\text{ V}$ и $-1,78\text{ V}$ и не се наблюдава аноден пик.

Влиянието на различните аниони върху отлагането на индия от сложния му комплекс с разпадните продукти на глюкозата и цианида е причината за наблюдаваните разлики в циклично-волтамперометричните криви.

Приготвянето на **цианиден** електролит с $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и InCl_3 е лесно. Образуващата се утайка при работа с индиев сулфат прави този електролит негоден за практическа употреба. Въпреки това, след отстраняване на утайката, са проведени изследвания с този електролит в по-силно алкалната област.

Добавянето на още 1 mol KCN към горните електролити не води до съществена разлика в цикличните волтамперометрични криви.

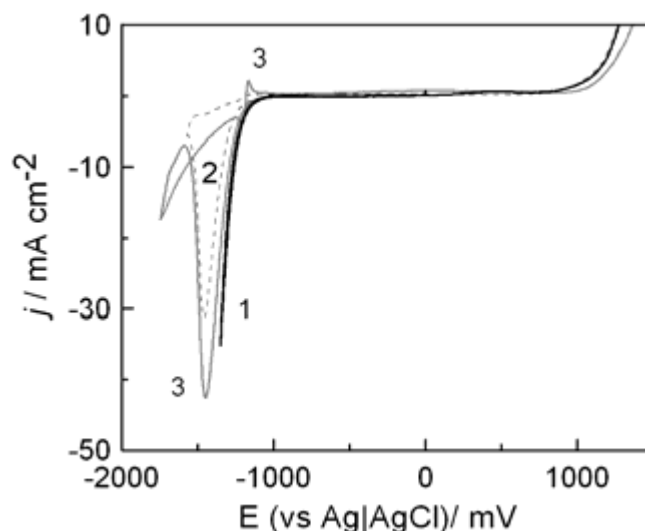
Когато към така получените и изследвани електролити се добави KOH, се преминава към силно алкалните **цианидно-хидроксидни** електролити (фигура 4.4).

Крива 1 на фигура 4.4 представлява крива на електролит, приготвен с индиев нитрат. Добавянето на KOH ускорява единствената катодна реакция спрямо тази в цианидния разтвор. Отложеният индий, с оксиден повърхностен слой се разтваря в областта от потенциали около +1,6 V. Електролитът е тъмно-жълт и бистър.

Добавянето на KOH към електролит, съдържащ сулфатни йони (крива 2) води до получаването на крива с два катода пика – един голям, характерен за съвместното отлагане на In с H_2 , в областта на -1,45 V и втори, разлят катоден максимум около -1,67 V. Отложеното покритие е неразтворимо в работната област до +2 V. При добавянето на калиев хидроксид към цианиден индиев електролит, приготвен на база индиев хлорид (крива 3) се наблюдават два катодни максимума – един по-голям при -1,42 V и втори, по-разлят при -1,65 V. Анодни пикове не се наблюдават. Разтворът е бледо-жълт, напълно бистър.

Известно е, че в алкална среда при разпада на една хексоза, каквато се явява глюкозата, се образуват не по-малко от 116 различни съединения – млечна киселина, алдози, гликоли, поливалентни алкохоли и др [23].

На фигура 4.5 е показана зависимостта на цикличните волтамперометрични криви от катодния потенциал, при който е извършена смяна в посоката на сканиране. Очевидно е, че появата на малкия аноден пик е пряко свързана с отложеното по време на втория катоден пик покритие. Това още повече подкрепя идеята за връзката на първия катоден пик със съвместното отлагане на водорода и индия (визуално се наблюдава бурно газоотделяне).



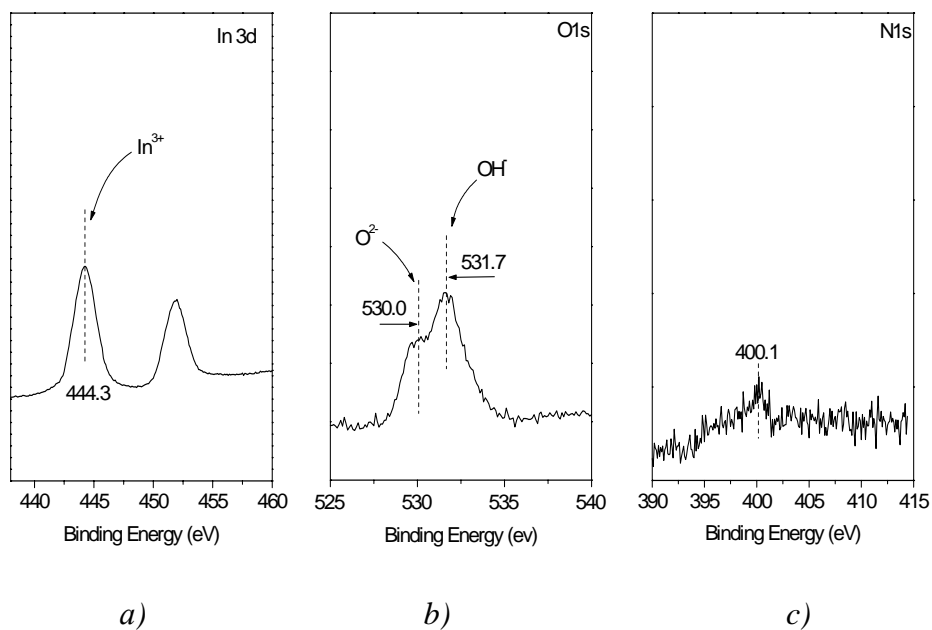
Фиг. 4.5. Влияние на потенциала на обръщане посоката на сканиране върху електрохимичните процеси, $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$; електролит: $0,15 \text{ M In} + 0,2 \text{ M D(+)-Glucose} + 2 \text{ M KCN} + 1 \text{ M KOH}$; -1350 mV (крива 1); -1580 mV (крива 2); 1750 mV (крива 3)

При втория катоден пик се извършва „същинското“ отлагане на индия, част от който започва да се разтваря в анодния период, но повърхността бързо се пасивира и по този начин се блокира разтварянето на останалата част от покритието.

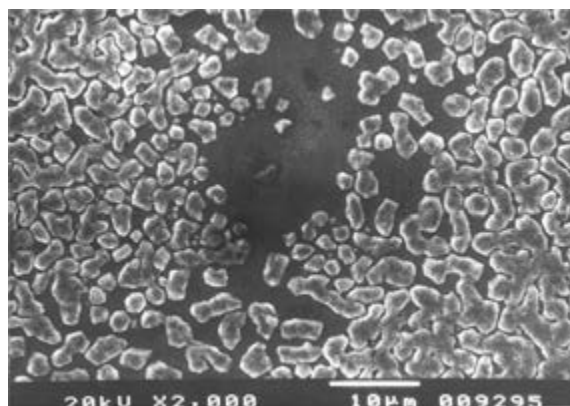
Направените XPS-измервания показват (фиг. 4.6), че върху отложеното при потенциала на първия катоден пик (ср. фиг. 4.4) покритие се регистрират трудно разтворими съединения, съставени от оксиди или хидроксиди на индия.

За разлика от изследваните от други автори електролити, при които използваемостта на тока пада до 50% в процеса на експлоатация и съхранение, катодната използваемост на тока в разработените при тези изследвания бистри **цианидно-хидроксидни** електролити е висока (до 86 %) и зависи от плътността на тока. От тези електролити в диапазона от $0,1 - 1,2 \text{ A dm}^{-2}$ се получават светли, матови, компактни индиеви покрития с добро качество.

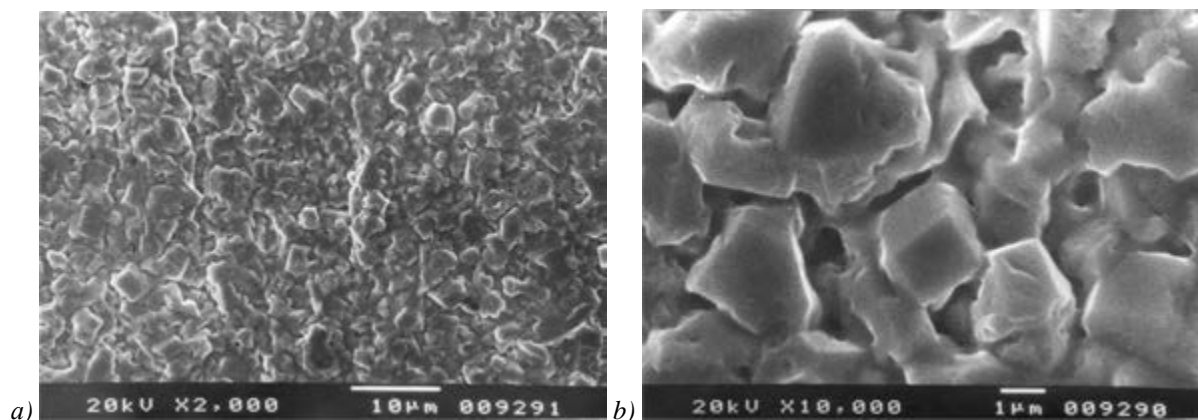
Фигура 4.7 дава представа за повърхностната морфология на покритие, отложено при потенциостатични условия при потенциали, отговарящи на големия, първи катоден максимум. В резултат на съотделянето на водорода се получават покрития с островен характер – виждат се отделните кристали на матовия индий върху блестящите зони на подложката, получени в резултат на екраниране от водорода. Плътни покрития се получават при по-високи катодни потенциали (фиг. 4.8a), в които на отделни места се забелязват добре оформени кристали (фиг. 4.8b).



Фиг. 4.6. XPS-спектри на елементния състав на покритие, отложено при потенциостатични условия при първия катоден пик. Анализ за: (а) индий; (б) оксиди и хидроксиди; (с) азот



Фиг. 4.7. Повърхностна морфология на покритие, отложено при потенциостатични условия при потенциал, отговарящ на първия катоден максимум, ср. фиг. 4.4.



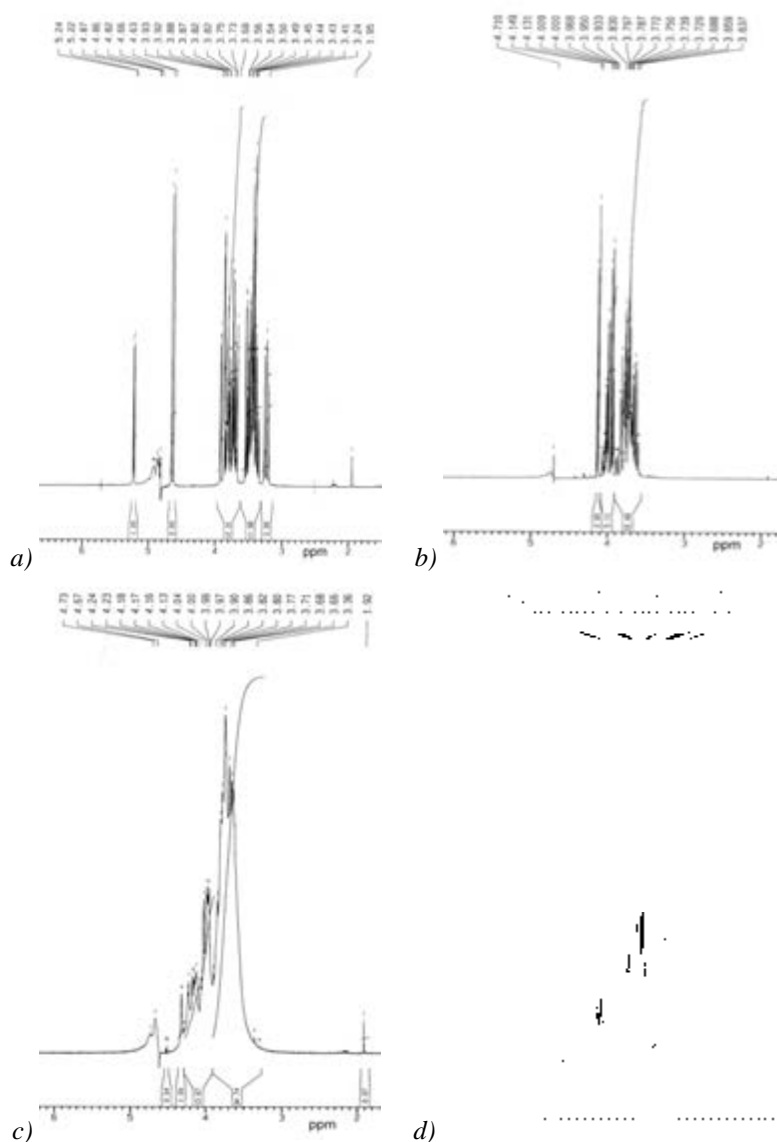
Фиг. 4.8. Повърхностна морфология на покритие, отложено при потенциостатични условия при потенциал, отговарящ на втория катоден максимум, ср. фиг. 4.4.

Изследване причините за получаване на бистри електролити

Обикновено бистротата на разтвора се свързва с наличието на комплексни съединения в него. Още през 1904 година е установено [24], че индият не образува комплекси с цианидните йони. D. Gray [17] използва KCN и D(+)-Glucose, като подчертава, че последната е избрана емпирично, след опити с много други органични вещества и не обсъжда химичните процеси в разтвора. Според J. Mohler [18] предполагаемите разтворими съединения в цианидно-хидроксидния електролит са $KIn(CN)_4$ и $KIn(OH)_4$, а неразтворимите са $In(CN)_3$ и $In(OH)_3$. Това предположение е доста опростено, защото не взема предвид влиянието на D(+)-Glucose върху образуващите се в електролита съединения. Съгласно P.L. Goggin и сътр., [25] $In(CN)_3$ се разтваря добре във вода, но разтворът губи HCN и индият бавно се утаява като хидроксид.

Един от методите за установяване наличието на комплексни съединения е проследяване изменението на потенциала на металния електрод, в случая индий, в зависимост от концентрацията на предполагаемия комплексообразувател. Изследването с този метод не даде положителен резултат, тъй като при добавяне на определеното количество KCN към електролита стойността на измерения потенциал не е стабилна. За това, че в цианиден разтвор потенциалът на индиевия катод в отсъствие на поляризиращ ток не е постоянен, а се променя с времето, споменава и Р. Вишомирски [26].

Съставът и строежът на образуващите се комплекси в един електролит може да бъде успешно изследван с ядрено-магнитен резонанс [27]. За образуването на комплексни съединения може да се съди по изменението на спектъра на органичното съединение (в случая D(+)-Glucose) присъстващо в разтвора. На фигура 4.9a е представен протонният спектър на D(+)-Glucose в D_2O , който показва природата ѝ на нискомолекулен монозахарид. В разтвор на KCN (фигура 4.9b) спектърът на D(+)-Glucose показва промяна, което може да означава наличието на съединения с по-малко молекулно тегло. В разтвор, в който има D(+)-Glucose, KCN и индиеви йони (съотношението на KCN към индия е 5:1, с което е осигурена бистротата на разтвора), (фигура 4.9c), се наблюдава разширяване на спектъра от разпадните продукти на D(+)-Glucose.



Фиг. 4.9. ЯМР протонен спектър в разтвор на D_2O : (a) $0,1\text{ M D}(+)\text{-Glucose}$; (b) $0,1\text{ M D}(+)\text{-Glucose} + 1\text{ M KOH}$; (c) $0,1\text{ M D}(+)\text{-Glucose}, +1\text{ M KCN} + 0,2\text{ M In}$; (d) $0,1\text{ M D}(+)\text{-Glucose}, +2\text{ M KOH} + 0,2\text{ M In}$

Това разширяване на спектъра е указание за образуването на **сложен комплексен йон** с участието на цианидни йони, индий и разпадните продукти на $D(+)\text{-Glucose}$, при което последните са най-близко разположените до индия лиганди. На образуването на този йон се дължи и бистротата на електролита.

На фигура 4.9d е представен протонният спектър на индиев хидроксиден електролит, не съдържащ цианид, с молно съотношение на компонентите $\text{KOH}:\text{In} = 10:1$, с което е осигурена бистротата и стабилността на електролита. И в този случай се наблюдава разширение на отделни зони от спектъра, но липсата на достатъчно данни не позволява да се направи еднозначно заключение за образуване на смесен комплекс на индий с разпадните продукти на $D(+)\text{-Glucose}$ и хидроксидните йони.

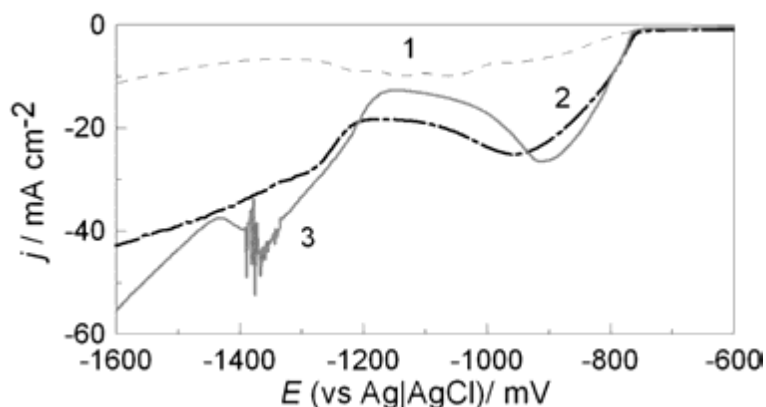
4.2.1.2. Изследвания в нецианидни електролити

Съставът на изследваните електролити е представен в таблица 4.3.

Таблица 4.3. Състав на електролити за отлагане на сплав сребро-индий от нецианидни електролити

Състав на електролита	Концентрация	
	g dm ⁻³	mol dm ⁻³
In като InCl ₃ /Alfa Aesar/	0 – 11,2	0 – 0,1
Ag като AgSO ₃ CH ₃ /Umicore/	0 – 1	0 – 0,01
KSCN/Merck/	0-98	0-1
KJ/Merck/	0-166	0-1

На фигура 4.10 са показани поляризационни криви, получени във воден разтвор на индиева сол в присъствие на различни комплексообразуватели – йодидни и тиоцианатни йони.



Фиг. 4.10. Линеини поляризационни криви, получени във водни разтвори, съдържащи: 0,1 M InCl₃ (крива 1), 0,1 M InCl₃ + 1 M KJ (крива 2); 0,1M InCl₃ + 1M KSCN (крива 3).

Крива 1, показана на фигура 4.10 е получена във воден разтвор на индиев хлорид. Криви 2 и 3 са получени след добавяне на калиев йодид и калиев тиоцианат съответно. Киселинността на електролитите е около рН = 3,1 (за йодидния електролит) и рН = 3,2 (за тиоцианатния електролит). Кривите са подобни с максимум на потенциала на редукцията на индий около -0,9 V. Възможните комплекси и съответната стойност на тяхната константа на нестабилност (K) са посочени по-долу:

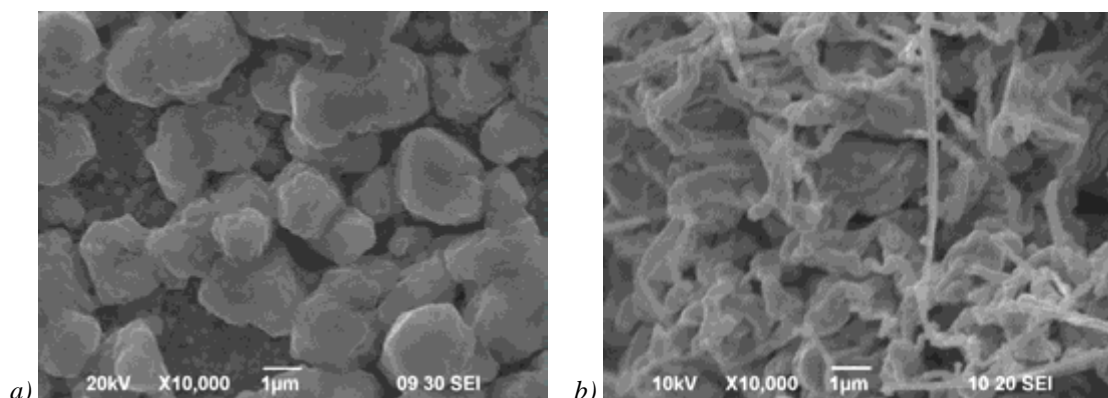
- в йодиден електролит – InJ₂⁺ с K=2,3.10⁻²; InJ₂⁺ с K = 2,8.10⁻³; InJ₃ с K=3,3.10⁻³ [28].
- В тиоцианатен електролит: – InSCN₂⁺ с K=2,6.10⁻³; In(SCN)₂⁺ с K = 1,0.10⁻³; In(SCN)₃ с K = 2,3.10⁻⁵ [28].

Вероятните комплекси, в които е свързан индиевият йон в разтвора са In(SCN)₃ и

InJ_3 , съответно, поради високото молно съдържание на комплексообразуващите соли.

Разликата в хода на криви 2 и 3 се състои в наличието на осцилации на тока при потенциали около $-1,4 \text{ V}$. Pospisil и de Levie [29], както и M.T.M. Koper и Sluyters [30] наблюдават осцилации в подобна система и описват химичната им природа.

Фигура 4.11 показва морфологията на получени индиеви покрития от йодиден (фиг. 4.11a) и тиоцианатен (фиг. 4.11b) електролити. Покритията са светло-сиви и компактни. Съдържанието на индий се увеличава с увеличаване плътността на тока (при $0,1 \text{ A dm}^{-2}$ е около 25 % и при $0,8 \text{ A dm}^{-2}$ достига 60 %).



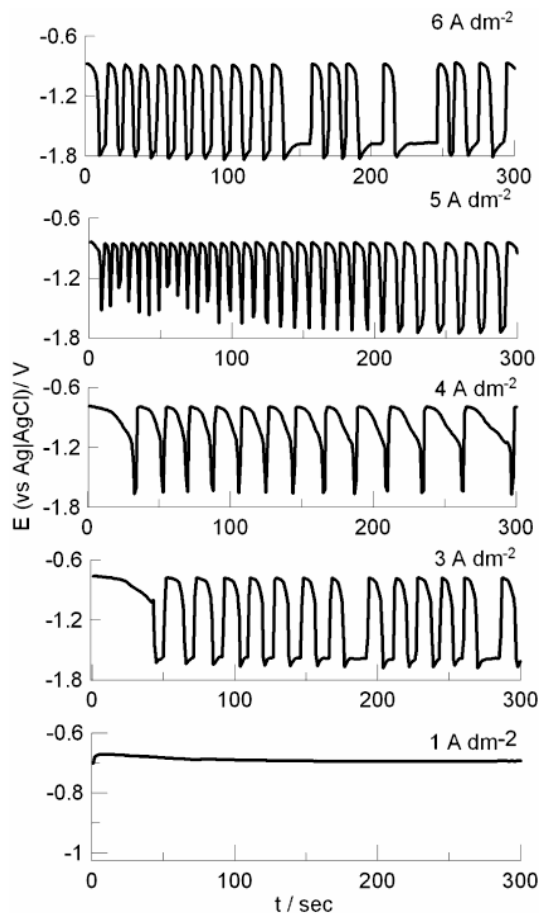
Фиг. 4.11. Повърхностна морфология на индиеви покрития, получени при $0,7 \text{ A dm}^{-2}$ с време на отлагане – 10 минути от електролити, съдържащи: а) $0,1 \text{ M In}$ и 1 M KI б) $0,1 \text{ M In}$ и 1 M KSCN

На фигура 4.12 са показани галваностатични криви, получени при отлагане на индий в тиоцианатен електролит върху платинови електроди. Подобни осцилации на потенциала се наблюдават само в тиоцианатен електролит при сравнително високи плътности на тока (над 2 A dm^{-2}).

Както бе споменато по-горе, осцилации на тока в индиево-тиоцианатен електролит са наблюдавани от Pospisil и de Levie [29], както и от Koper и Sluyters [30]. С цел да се избегне образуването на индиев хидроксид (който се образува при $\text{pH} > 3,3$) посочените автори работят при $\text{pH} < 2,5$.

В настоящето изследване електролитът не е подкиселяван и може да се предположи, че поради алкализиране на приелектродното пространство на катода се образува пасивен слой от индиев хидроксид. Необходимо е определено време, за да може този пасивен филм да се образува в необходимото количество така, че да може да блокира електродната повърхност. Когато активната повърхност е блокирана, потенциалът се увеличава драстично до стойности, достатъчно високи, за да се разруши филмът и да започне водородоотделяне. По време на галваностатичния процес може да бъде наблюдавано осцилиращо интензивно водородоотделяне. Това интензивно водородоотделяне най-вероятно води до „разбърква-

не” около приелектродното пространство и процесът е повторяем. С увеличаване плътността на тока осцилациите променят периода си (от 1 за 15 секунди при 3 A dm^{-2} и 1 за 6-7 секунди при 5 A dm^{-2}) без промяна на амплитудата на осцилациите (при изследваните токове амплитудата е около 900 mV).



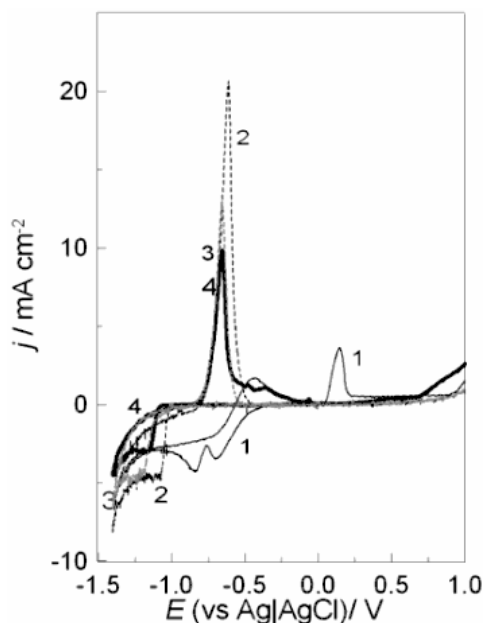
Фиг. 4.12. Галваностатични криви, получени върху Pt електрод, в електролит със състав $0,1 \text{ M In} + 1 \text{ M KSCN}$

4.2.2. Електродни процеси в отсъствие на индиеви йони

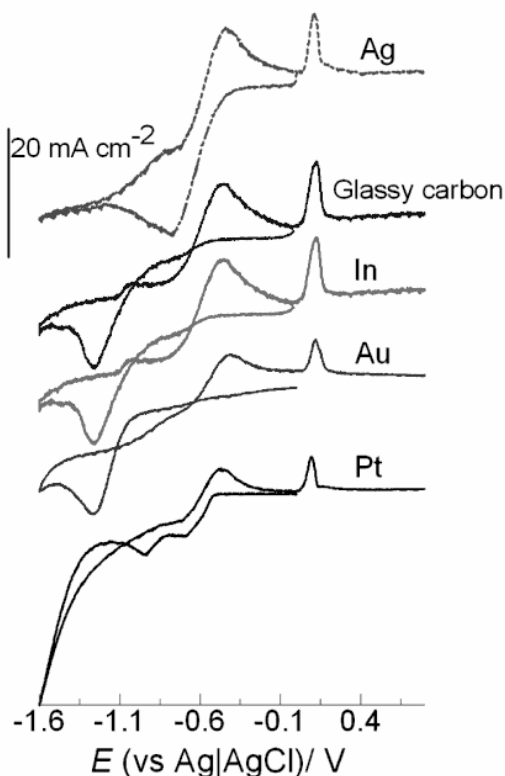
4.2.2.1. Изследвания в цианидни и цианидно-хидроксидни електролити

Един от първите патенти за отлагане на сребро е получен през 1840 г. [31]. В литературата съществува изчерпателна информация за електрохимичните процеси в цианидните електролити за посребряване [19,26,32,33], но такава липсва за електролитите за отлагане на сплавта сребро-индий, където освен това работните съотношения на компонентите са други.

Влиянието на компонентите на електролитите за посребряване бе изследвано с циклична волтаперометрия в отсъствие на индий, с цел използването на получените данни като база за сравнение при изучаване отлагането на сплавта.



Фиг. 4.13. Циклично – волтаперометрични криви на електролит, в отсъствие на индий; $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$; $0,08 \text{ M Ag} + 0,1 \text{ M D(+)-Glucose}$ (крива 1); $0,08 \text{ M Ag} + 0,1 \text{ M D(+)-Glucose} + 1 \text{ M KCN}$ (крива 2); $0,08 \text{ M Ag} + 0,1 \text{ M D(+)-Glucose} + 2 \text{ M KCN}$ (крива 3); $0,08 \text{ M Ag} + 0,1 \text{ M D(+)-Glucose} + 2 \text{ M KCN} + 1 \text{ M KOH}$ (крива 4)



Фиг. 4.14. Влияние на подложката при процесите на електроотлагане: $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$; $0,08 \text{ M Ag}$.

На фиг. 4.13 са показани цикличните волтаперометрични криви на електролит, съдържащ $0,08 \text{ M Ag}$, получени при последователно добавяне на компонентите. Крива 1 е получена във воден разтвор на $\text{KAg}(\text{CN})_2$ върху предварително ецвана платинена

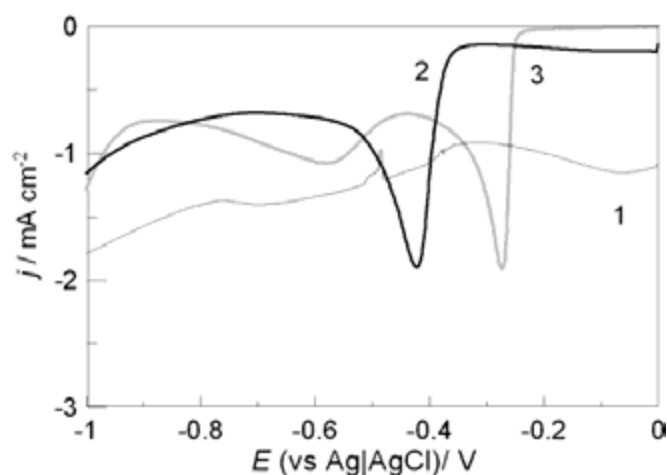
подложка. Върху кривата се регистрират два катодни максимума – при около $-0,7\text{ V}$ и $-0,85\text{ V}$ и два пика на окисление при $-0,45\text{ V}$ и $+0,145\text{ V}$. Може да се предположи, че отлагането на сребро се извършва от един комплекс. Това е видно от цикличните волтамперометрични криви върху различни подложки (фиг. 4.14), при които върху подложка от сребро, злато, индий и стъкловиден въглерод се получава само един пик. Вероятно първият катоден максимум е свързан с редукция на оксидни слоеве върху повърхността на платината. Среброто се отлага най-лесно върху собствената си подложка и платината, и почти с еднаква трудност (при по-отрицателни потенциали) върху другите подложки. Разтварянето на образувалото се сребърно покритие се осъществява при втория аноден максимум, докато първия се свързва с образуването на пасивационен слой от трудно разтворими съединения на среброто.

Добавянето на D(+)-Glucose не оказва влияние върху хода на цикличната волтамперометрична крива и поради това последната не е представена. Добавянето на 1 M KCN (фиг. 4.13, крива 2) към разтвор на $\text{KAg(CN)}_2 + \text{D(+)-Glucose}$ силно поляризира катодния и деполяризира анодния процес.

При анодния процес изместването е с около 900 mV в отрицателна посока, което потвърждава силното комплексобразуващо действие на цианидните йони. Продуктите на катодната реакция изцяло се разтварят по време на анодния процес, тъй като се наблюдава пълна възпроизводимост на измерванията върху ецван и неецван електрод. При добавяне на още 1 M KCN (фиг. 4.13, крива 3) скоростите както на катодната, така и на анодната реакция намаляват поради високата адсорционна способност на цианидните йони върху повърхността на катода и по-голямата енергия, необходима за разкъсване на връзките в комплекса, съдържащ повече лиганди.

Добавянето на калиевия хидроксид намалява допълнително скоростта на катодната реакция (фиг. 4.13, крива 4), което може да се обясни със затрудненията, породени от взаимното влияние на цианидните и хидроксидни йони. Разтворът има бледожълт цвят, което се дължи на продуктите на деградация на D(+)-Glucose в силно алкалната среда. От така получения електролит среброто се отлага в компактна форма с матово бял цвят.

4.2.2.2. Изследвания в нецианидни електролити

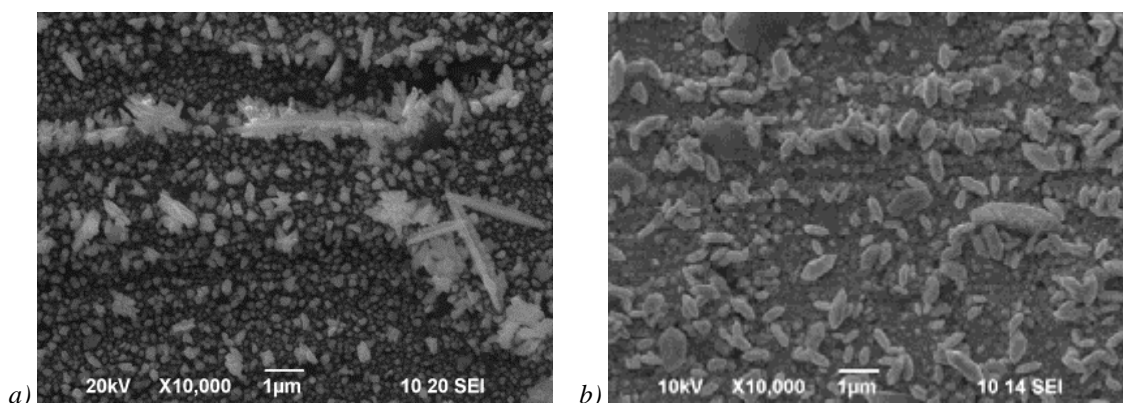


Фиг. 4.15. Линейни поляризационни криви, получени във водни разтвори на сребърен метансулфонат, съдържащи: $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; $0,01 \text{ M Ag}$ (крива 1); $0,01 \text{ M Ag} + 1 \text{ M KI}$ (крива 2); $0,01 \text{ M Ag} + 1 \text{ M KSCN}$ (крива 3)

Крива 1 на фигура 4.15 показва поляризационното поведение на среброто (като проста сол, каквато е сребърния метансулфонат). В изследвания диапазон от потенциали добре дефиниран пик не може да бъде определен. Добавянето на комплексообразуватели като калиев йодид (крива 2) и калиев тиоцианат (крива 3) определят ясни пикове на редукция на сребърните йони. В съответствие с литературните данни константите на нестабилност за сребрните комплекси са както следва:

в йодиден електролит: AgJ_3^{2-} с $K = 1.4 \cdot 10^{-14}$; AgJ_4^{3-} с $K = 1.8 \cdot 10^{-14}$ [28] и в тиоцианатен електролит: $\text{Ag}(\text{SCN})_2^-$ с $K = 2,7 \cdot 10^{-8}$; $\text{Ag}(\text{SCN})_3^{2-}$ с $K = 8,3 \cdot 10^{-10}$, $\text{Ag}(\text{SCN})_4^{3-}$ с $K = 8,3 \cdot 10^{-11}$ [28].

Имайки предвид високото молно съотношение комплексообразовател:сребро (вж таблица 4.3) и в двата разтвора може да се каже, че среброто в електролитите е свързано в комплекси както следва: за тиоцианатен разтвор в комплекс $\text{Ag}(\text{SCN})_4^{3-}$ и за йодидния – в AgJ_4^{3-} . Скоростта на редукция на сребърните йони достига своята максимална стойност в тиоцианатен електролит при $-0,25 \text{ V}$, а в йодидния електролит при $-0,4 \text{ V}$. Това изглежда логично, защото колкото е по-силен комплексът на метала, толкова повече процесът е поляризиран. рН-стойността на електролитите е 2,8 (за йодидния разтвор) и 3,0 (за тиоцианатния разтвор). Повърхностната морфология на сребърни покрития, получени от разглежданите електролити е показана на фигура 4.16 а и б.



Фиг. 4.16. *Повърхностна морфология на сребърни покрития, получени при $0,7 \text{ A dm}^{-2}$ с време на отлагане 10 минути от електролити, съдържащи: (a) $0,01 \text{ M Ag}$ и 1 M KJ ; (b) $0,01 \text{ M Ag}$ и 1 M KSCN*

Поради ниската концентрация на сребро в електролита (и сравнително високата плътност на тока) покритията не са много компактни, имат сиво–бял цвят и са едрозърнести.

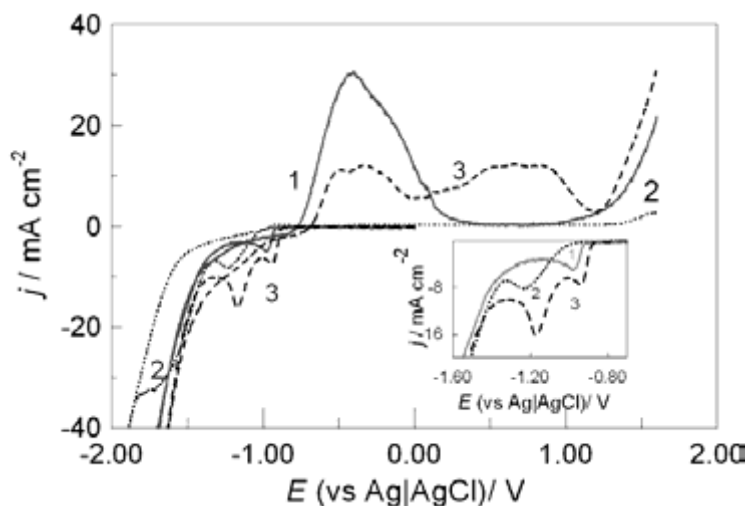
4.2.3. Електродни процеси в присъствие на сребърни и индиеви йони

4.2.3.1. Изследвания в цианидни и цианидно-хидроксидни електролити

В изследванията си Е. Raub и А. Schall показват [9], че при ниски плътности на тока се отлага основно сребро. След достигане на граничната плътност на тока за отлагане на сребро започва съотлагането на индий. Същите автори установяват, че съдържанието на сребро в сплавта намалява с увеличаване плътността на тока, което е нормална тенденция за сплавна система от регулярен тип, съгласно класификацията на Бренер [3].

И. Кръстев и съавт. [12] изследват електрохимичните процеси при отлагането на сплавта от амонячно-тарtratни електролити чрез метода на цикличната волтаперометрия. В работата е направен извода, че индият има по-силно влияние върху електродните процеси на отлагане на сребро в сравнение с други легиращи елементи, например като антимоно и олово, както и че при някои концентрации на металните йони в електролита се получават некомпактни гъбести покрития.

На фиг. 4.17 са представени цикличните волтаперометрични криви на електролити, съставени на базата на InCl_3 , съдържащи двата метала както поотделно, така и заедно. Отлагането на сребро (крива 1) се характеризира с катодния максимум при потенциал $-0,97 \text{ V}$. Покритието, отложено през катодния период, се разтваря през анодния период, при което се наблюдава един широк аноден максимум.



Фиг. 4.17. Циклични волтампетрични криви на електролит, съдържащ двата метала поотделно и заедно, $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$; $0,08 \text{ M Ag} + 0,1 \text{ M D(+)-Glucose} + 1 \text{ M KCN}$ (крива 1); $0,02 \text{ M In} + 0,1 \text{ M D(+)-Glucose} + 1 \text{ M KCN}$ (крива 2); $0,08 \text{ M Ag} + 0,02 \text{ M In} + 0,1 \text{ M D(+)-Glucose} + 1 \text{ M KCN}$ (крива 3)

Стръмното нарастване на тока при потенциали по-положителни от $+1,2 \text{ V}$, се дължи на отделянето на кислород. Отлагането на индий (фиг. 4. 17, крива 2) се характеризира с два катодни максимума при около $-1,17 \text{ V}$ и $-1,75 \text{ V}$. Липсата на аноден максимум потвърждава още веднъж известното пасивизиране на индия в подобен разтвор (вж. фиг. 4.2). Първият катоден максимум на кривата на сплавния електролит (фиг. 4.17, крива 3) съответства на отлагането на сребро. Вторият катоден максимум, появяващ се при потенциала на отлагането на индий от чист индиев електролит, отговаря на отлагането на сплав от двата метала. В анодния период се наблюдава един разцепен пик в областта на разтваряне на среброто и втори, по-положителен, също широк пик. Наличието на няколко пика в анодния период е свързано с разтварянето на различните фази от сплавната система Ag-In, отложени през катодния период.

Би могло да се предположи, че отлагането на сплавта започва с редукция на среброто от дицианоаргентатен комплекс:



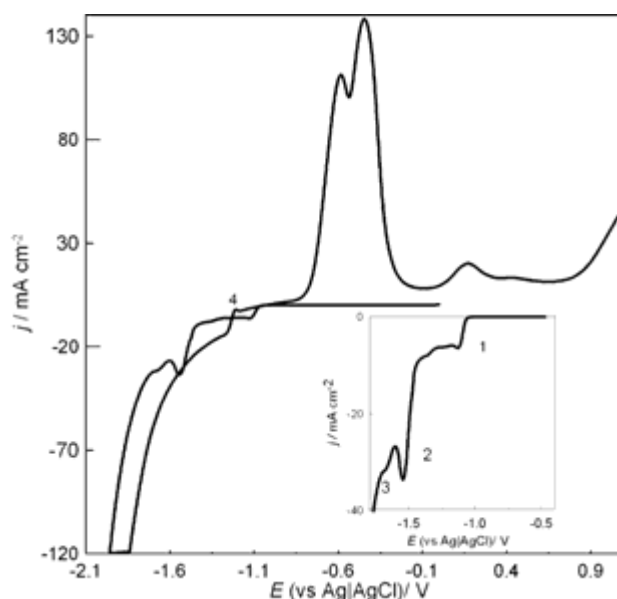
След достигане на граничната плътност на тока за отлагане на среброто започва съотлагането на индий:



Реакция 2 най-вероятно е реакция в електролит в присъствие само на индий, където *DPGf* означава дезинтеграционните продукти на D(+)-Glucose, които се образуват и съгласно експериментите с ядрено-магнитен резонанс като се явяват най-близките

лиганди до индия в оформенния сложен индиев комплекс.

На фигура 4.18 е представена циклично-волтамперометрична крива, получена в сплавен цианидно-хидроксиден електролит.



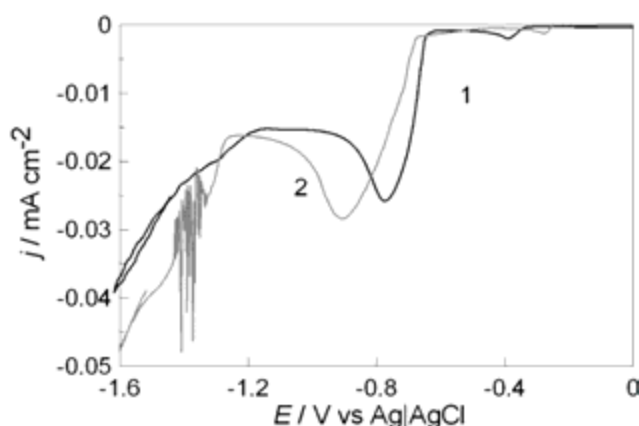
Фиг. 4.18. Циклични волтамперометрични криви на електролит $0,08 \text{ M Ag} + 0,01 \text{ M In} + 0,1 \text{ M D}(+)\text{-Glucose} + 2 \text{ M KCN} + 1 \text{ M KOH}$

Първият (1) катоден пик, намиращ при потенциали $-1,07 \text{ V}$ може да бъде отнесен към отлагането на сребро, което и в този електролит, подобно на цианидния се явява по-благородния метал. Покритията, получени при потенциали около $-1,1 \text{ V}$ са млечно-бели на цвят и фазовият анализ потвърждава наличието на чисто сребърна фаза. Вторият (обозначен с 2) катоден пик, при $-1,52 \text{ V}$ може да бъде отнесен към съвместното отлагане на двата метала. При потенциали около $-1,65 \text{ V}$ се регистрира трети (3) пик – стъпало, което е изместено в по-отрицателна посока по отношение на съответния пик на отлагане на чистия индий (сравни фиг. 4.4). Подобно изместване може да бъде обяснено с вероятни затруднения при отлагането на индий върху образуваната вече сплавна фаза, вместо върху чистия индий. При обратния ход на кривата се наблюдава хистерезис, което може да се обясни с образуването на покритие с развита повърхност в катодния период. Такова поведение е характерно при отлагането на индий както от цианидно-хидроксиден (сравни фигура 4.17), така и от тиоцианатно – тартаратен електролити [12].

Малкият аноден пик (4) на кривата, появяващ се при потенциали $-1,22 \text{ V}$ се свързва с анодното поведение на индия в отсъствие на сребро. С увеличаване на концентрацията на сребро в електролита този пик намалява и при $0,16 \text{ M}$ сребро изчезва напълно.

При потенциали $-0,6\text{ V}$ и $-0,45\text{ V}$ се наблюдава сдвоен аноден пик. Това разцепване най-вероятно е свързано с разтварянето на различни фази на сплавта, образувани в катодния период и се регистрира тогава, когато потенциалът на обръщане посоката на сканиране е по-отрицателен от $-1,56\text{ V}$. В присъствие на КОН цианидните електролити за отлагане на сплав сребро-индий се характеризират с относително по-добра стабилност и по-висока катодна използваемост на тока в сравнение с цианидните електролити без хидроксид.

4.2.3.2. Изследвания в нецианидни електролити



Фиг. 4.19. Линеини поляризационни криви, получени в електролит $0,1\text{ M In} + 0,01\text{ M Ag}$ (Ag като AgSO_3CH_3) + 1 M KJ (крива 1); $0,1\text{ M In} + 0,01\text{ M Ag}$ (Ag като AgSO_3CH_3) + 1 M KSCN (крива 2), $v=20\text{ mV s}^{-1}$

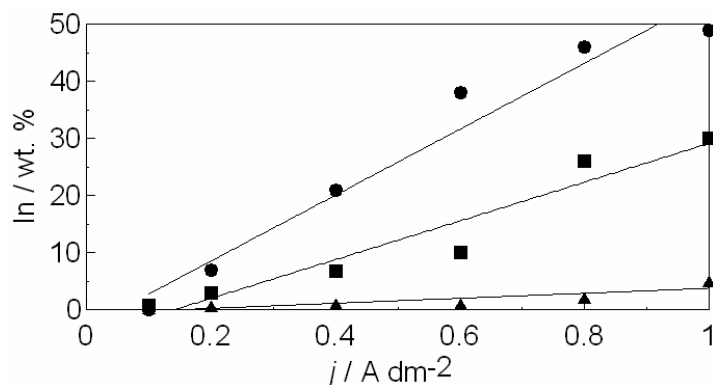
Фигура 4.19 представя поляризационни криви, получени в електролити за отлагане на сплав сребро–индий, получени в йодидни и тиоцианатни електролити. В двата електролита отлагането започва с редукция на сребърните йони (при потенциали около $-0,4\text{ V}$) и последваща редукция на индий, извършваща се при потенциали около $-0,9\text{ V}$.

При този тип отлагане на регулярна сплав, съгласно класификацията на Бренер, където по-положителния метал се отлага преимуществено, с увеличаване плътността на тока съдържанието на индий в покритието би трябвало да се увеличава. Разликата в двете криви се състои в наличието на осцилации в тиоцианатния електролит, подобно на тези, наблюдавани в тиоцианатен електролит съдържащ само индиеви йони. Имайки предвид, че осцилации нито на тока, нито на потенциала, не се наблюдават при електродните процеси на чисто сребро, може да се предположи, че природата на осцилациите в сплавната система е подобна на тази, описана за чистия индий (ср. фиг. 4.10.).

4.3. Влияние на условията на електролиза върху състава, външния вид и морфологията на сплав сребро-индий

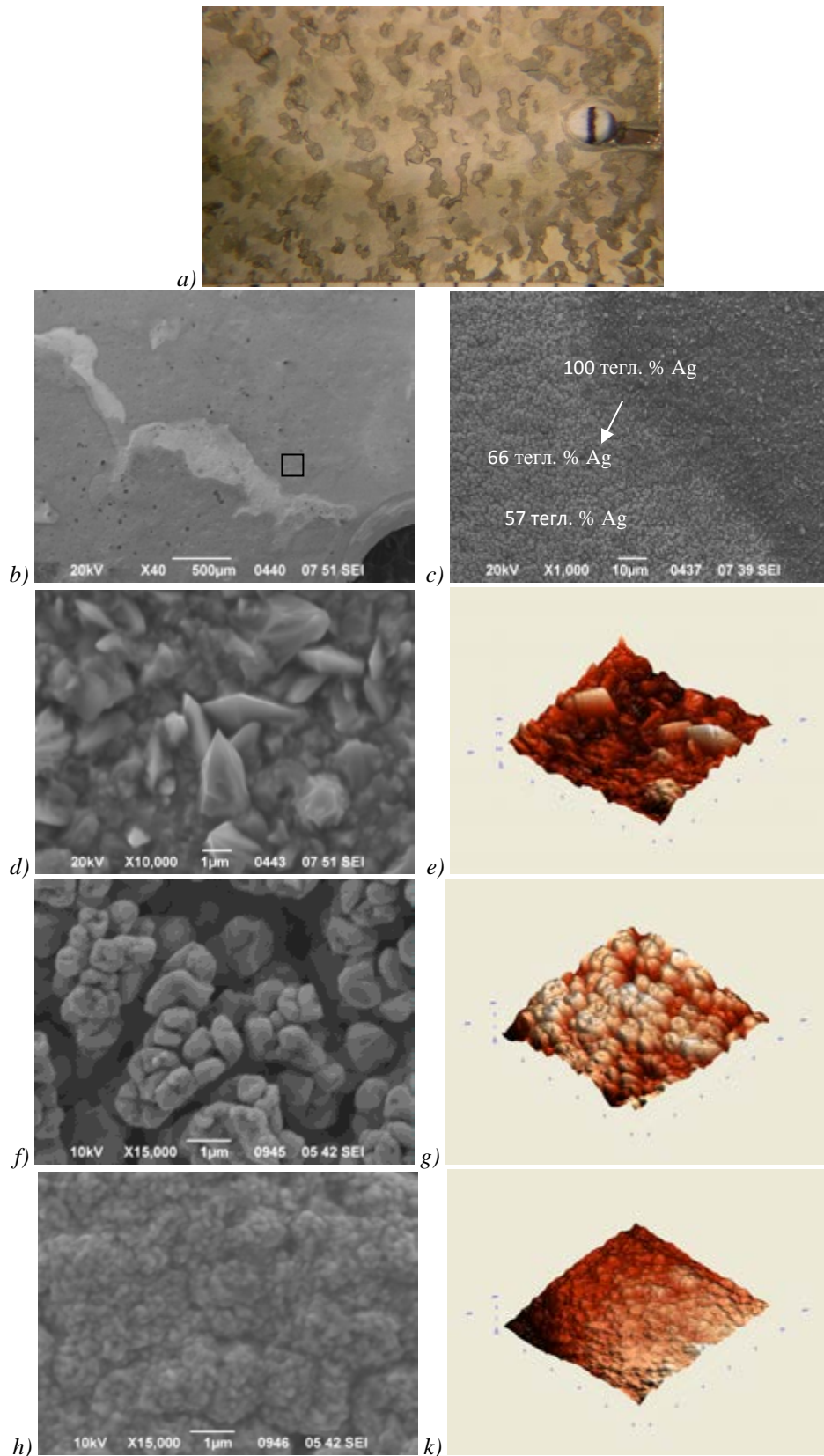
4.3.1. Изследвания на покрития на сплавни покрития, получени от цианидни електролити

На фигура 4.20 е представена зависимостта на състава на сплавното покритие, отложено от 3 работни електролита от плътността на тока. Всяка точка е получена от усреднените данни от 9-те измервания на състава на сплавта, за всеки образец, получени чрез рентгенов-флуоресцентен анализ. Установено е, че в зависимост от концентрацията на сребро в електролита е възможно получаването на покрития, съдържащи до 60 тегл.% индий. Повърхността на отложените в галваностатичен режим сплавни покрития Ag-In се променят в зависимост от плътността на тока.



Фиг. 4.20. Средно съдържание на In, (тегл.%) в покритието от електролити със състав (различно съдържание на Ag): 0,2 M In + 0,1 M D(+)-Glucose + 1 M KCN; (●) + 0,04 M Ag, (■) + 0,08 M Ag, (▲) + 0,16 M Ag

При ниски плътности на тока покритията от сплав сребро-индий, от изследваните електролити, са матови и хомогенни, а с увеличаване плътността на тока стават хетерогенни. При сравнително изследване на повърхностната морфология на електроотложените сребърно-индиеви покрития чрез оптична, електронна и атомно-силова микроскопия бе установено, че повърхностната морфология на различни богати на индий участъци в хетерогенните хаотични структури силно се различава. На фиг. 4.21a е представено оптичното изображение на сплавно покритие, отложено в галваностатичен режим, при $0,8 \text{ A dm}^{-2}$. Покритието е компактно, белите области са с типичния за среброто млечно-матов цвят, докато другите области са сиви. Електронно-микроскопско изображение на участък от сплавното покритие, показано на фиг. 4.21a е представено на фиг. 4.21b. При изследването на целия образец са установени три различни вида морфологии.



Фиг. 4.21. Изображения на Ag-In покритие, отложено при $0,8 \text{ A dm}^{-2}$, 19 мин, получено от електролит със състав: $0,08 \text{ M Ag} + 0,2 \text{ M In} + 0,1 \text{ M D(+)-Glucose} + 1 \text{ M KCN}$, ширина на изображението – 1 см; (a) оптично; (b),(c),(d) 100 тегл. % Ag, (f) 66 тегл. % Ag, (h) 57 тегл. % Ag – електронно-микроскопски; e)100 тегл. % Ag, (g) 66 тегл. % Ag, (k) 53 тегл. % Ag – изображения, получени на атомно-силов микроскоп

На фиг. 4. 21c е представен участък от фиг. 4.21b, където присъстват и трите характерни за целия образец морфологии. Със стрелки са представени данните от EDAX анализа в съответните участъци.

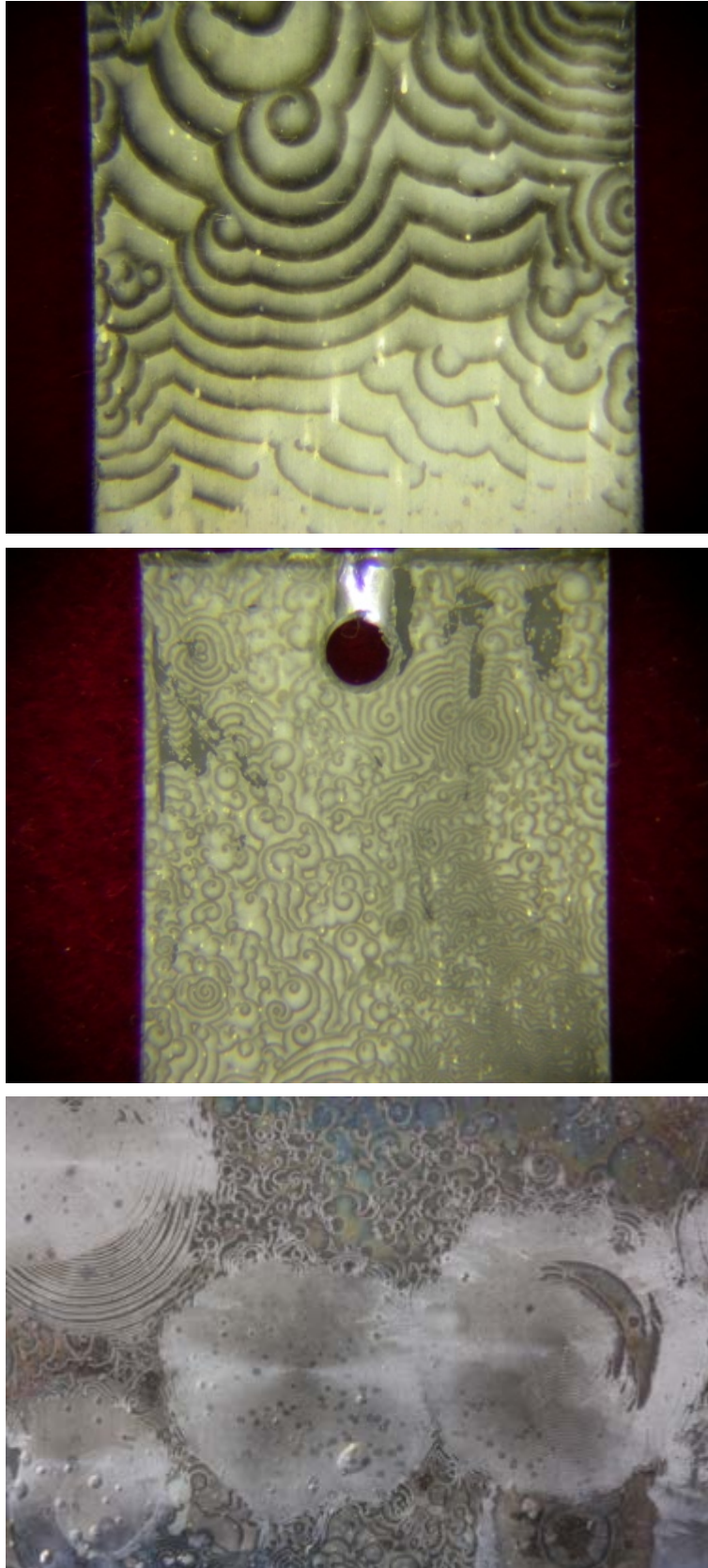
На основание ЕДАХ анализите в съответните участъци (обозначени и в подфигурния текст на фигурите 4.21d-k) може да се предположи, че с увеличаване съдържанието на индий покритието става все по-гладко. От фигура 4.21c-k може да се направи извода, че има добро съответствие между електронно-микроскопските и направените с атомно-силов микроскоп изследвания на топографията на морфологичните участъци.

4.3.1.1. Явления на самоорганизация при електроотлагане на сплавни покрития сребро-индий от цианидни електролити

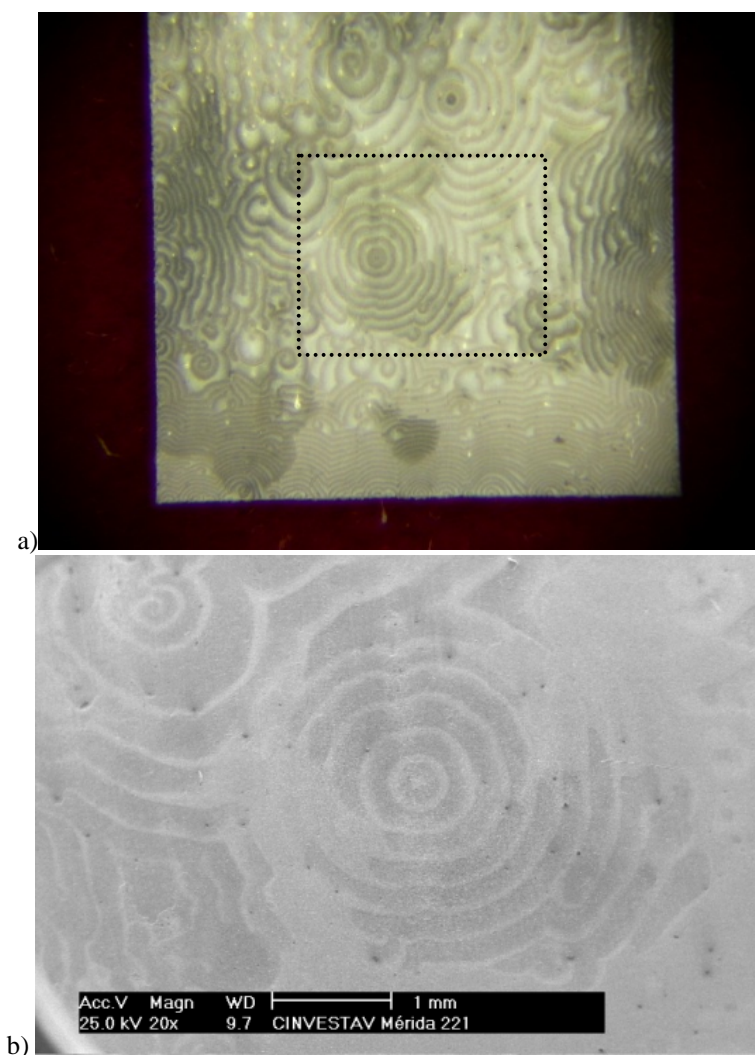
При електроотлагането на сплавта от цианидни електролити може да бъде наблюдавано голямо разнообразие от периодични пространствено-времеви структури – вълни, мишени, ляво и дясно въртящи се две и три ръкавни спирали, изчезващи и наново появяващи се структури. Тези структури се появяват след определено изтощаване на електролитите, чийто начален състав е показан на фиг. 4.22.

Структурите се наблюдават и след изваждане на електрода от електролита, ако електролизата е спряна преди това (фиг. 4.22). При съхранение на образците при стайни условия не настъпва промяна в тяхната повърхностна морфология с времето в продължение на месеци. Възникващите структури са видими с просто око по време на отлагането и е възможно *in situ* да бъдат измерени техните период и скорост на въртене.

Периодът на наблюдаваните пространствено-времеви структури е с около един порядък по-голям ($100\mu\text{m}$), а ъгловата скорост около 2 пъти по-малка ($4\text{-}5\text{ deg s}^{-1}$) от тези на подобните структури в системата сребро-антимон [34]. Хетерогенността на повърхността е оптически видима и ясно изразена, но различията в повърхностната морфология не са големи (фиг. 4 23a-b).



Фиг. 4.22. Оптически изображения на електроотложени покрития от сплав Ag-In, от електролити, със състав, описан в табл. 3.1а, при $j = 0,07-0,4 \text{ A dm}^{-2}$, време на отлагане 1-3 часа.
Ширина на образците – 1 см

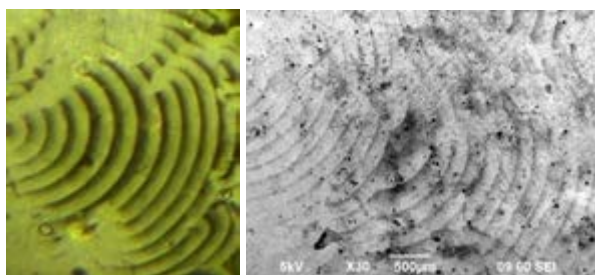


Фиг. 4.23. Изображения на повърхността на покритие електроотложено при $0,25 \text{ A dm}^{-2}$ в електролит: $0,1 \text{ M In} + 0,1 \text{ M D(+)-Glucose} + 0,25 \text{ M KCN} + 0,04 \text{ M Ag}$; време на отлагане 1,5 часа:
 а) Оптично, ширина на електрода 1 см; (б) електронно-микроскопско изображение на пръстеновидна структура от фигура 4.23а (обозначена с квадрат)

Електронно-микроскопското изображение е бледо, което се дължи на приблизително еднакъв състав в тъмните и светли зони (20–22 тегл.% In), както и на еднаквата повърхностна морфология и вида на кристалитите в тях. Имайки предвид, че същите структури се виждат много добре и с достатъчно добър контраст (фиг. 4.22, 4.23а) под оптически микроскоп, се налага извода, че вълновите фронтове се движат с достатъчно голяма скорост, така, че дебелината на образуваните при тяхното разпространение тъмни и светли ламели е значително по-малка от дълбочината на проникване на електронния лъч при EDAX-анализа и по този начин се получава усреднена информация за процентния състав на двете оптически добре различаващи се зони.

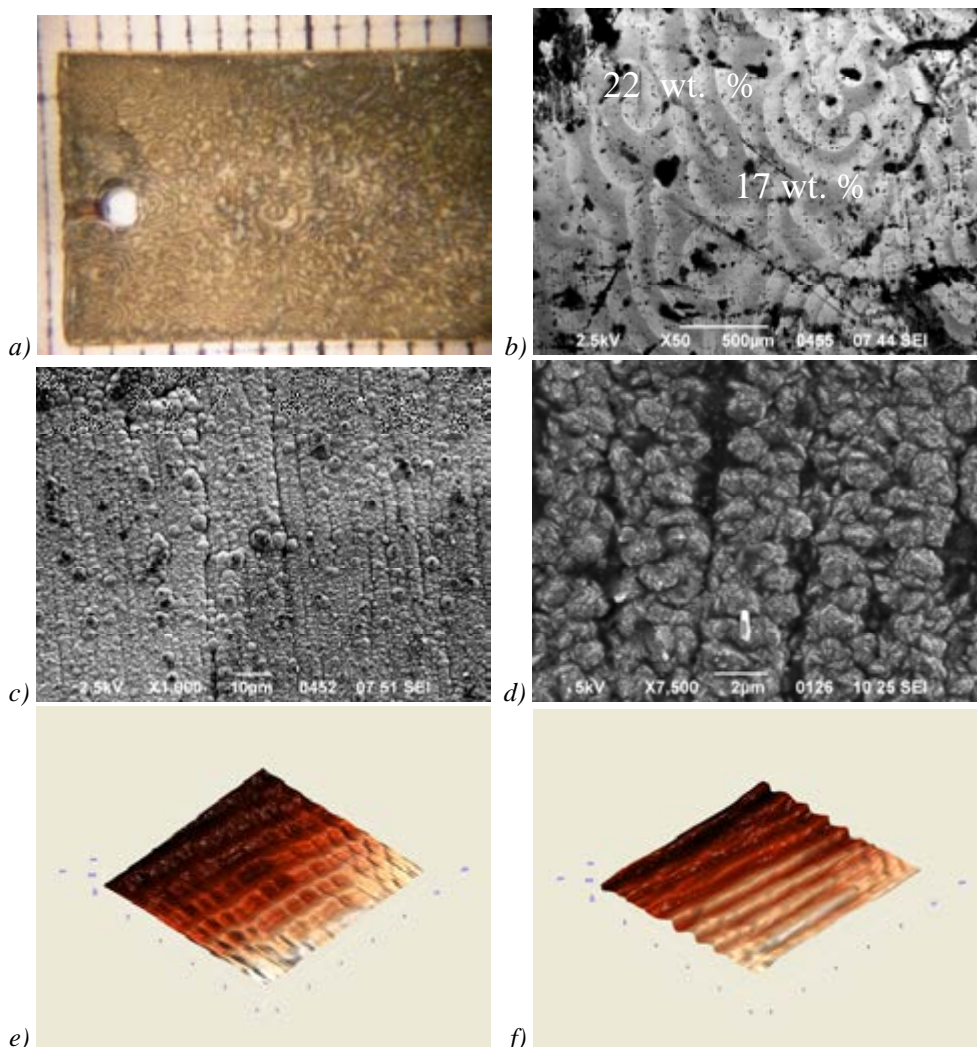
Именно това е причината наблюдаването на тъмните и светли зони с високо качество да може да се извърши само при ниско ускоряващо напрежение (2,5-5 keV) на елек-

тронния лъч – фигура 4.24b). При високи ускоряващи напрежения, различните зони на периодичните пространствено времеви стурктури не са добре разграничими.



Фиг. 4.24.Изображения на повърхността на катода:
(a) оптично, (b) електронно-микроскопско.

Бяха проведени сравнителни изследвания на морфологията на периодични пространствено-времеви структури чрез сканираща електронна и атомно-силова микроскопия.



Фиг. 4.25. Изображение на Ag-In покритие, отложено при $0,4 \text{ A dm}^{-2}$, време на отлагане 35 min, от електролит със състав: $0,04 \text{ M Ag} + 0,15 \text{ M In} + 0,1 \text{ M D(+)-Glucose} + 0,75 \text{ M KCN}$
(a) Оптично изображение; (b)-(д) електронно-микроскопски изображения на участък от фиг. 4.25a
(e),(f) изображение, получено на атомно-силов микроскопна участък, показан на фиг. 4.25(д).

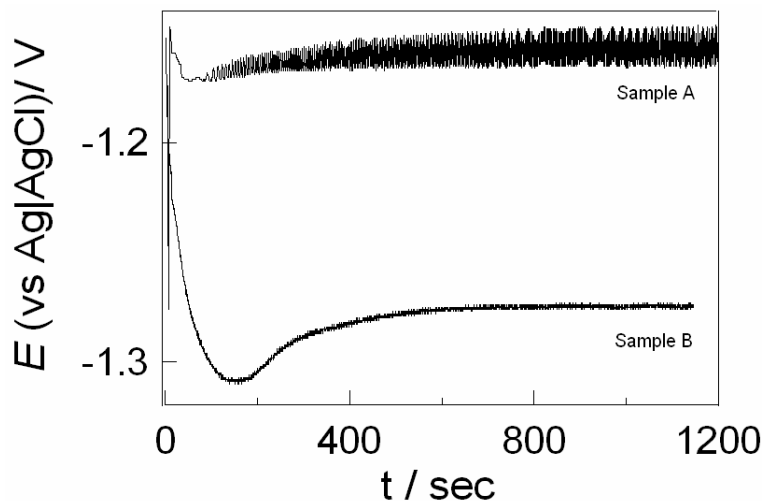
На фигура 4.25 *b-d* са представени електронно-микроскопските изображения на участък от фигура 4.25*a*. Както бе споменато по-горе, електронно-микроскопското изображение е бледо, което се дължи на приблизително еднакъв състав в тъмните и светли зони (20–22 тегл.% In), както и на еднаквата повърхностна морфология и вида на кристалитите в тях.

При изследванията с атомно-силов микроскоп на този образец, по-специално на участъка, показан на фигура 4.25*d* се наблюдава интересно явление на стъпаловидна топография. На фигура. 4.25*e,f* са показани изображенията, получени на един такъв участък от 10x10 микрометра, при който сканирането с иглата се провеждаше както по осите X и Y, така и по осите Z и X.

Подобията между електронно-микроскопските изображения, показани на фигура 4.25*d* и изображенията, показани на фигура 4.25*e,f* оставя впечатлението, „стъпаловидната“ топография на участъка се дължи на конвективните следи от потока на електролита.

Експериментите с различни индиеви соли (индиев нитрат и индиев хлорид) показват, че пространствено–времеви структури могат да бъдат получени при галваностатично отлагане и от двата вида соли.

При работа с индиев нитрат при електроотлагането понякога се наблюдават осцилации на потенциала.



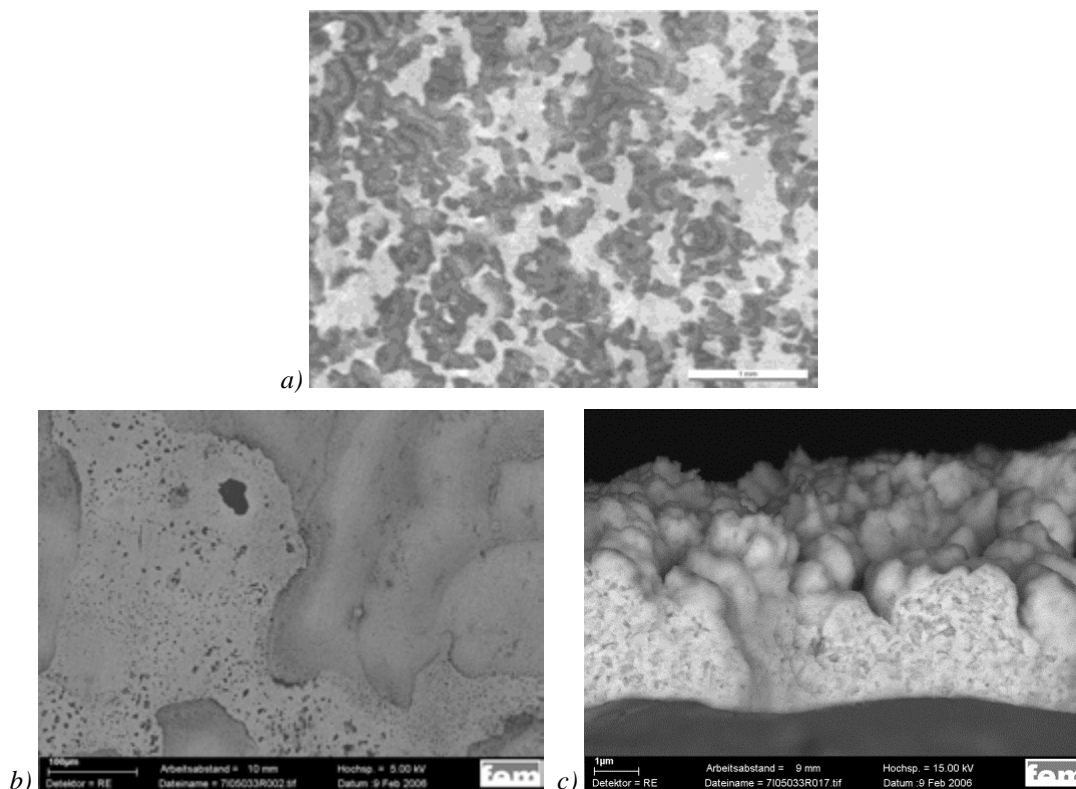
Фиг. 4.26. Осцилации на потенциала при галваностатични условия на отлагане на сплав от електролит: 0,04 M Ag + 0,15M In (като $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) + 0,1 M D(+)-Glucose + 0,75M KCN при 0,5 A dm^{-2} – образец A; при 0,7 A dm^{-2} – образец B.

Образуването на периодични пространствено-времеви структури на повърхността на катода често е придружено с осцилации на потенциала, когато електроотлагането се провежда при галваностатични условия.

Фигура 4.26 показва галваностатични криви, регистрирани в сплавен електролит, при плътност на тока 0,5 Adm^{-2} (образец A) и 0,7 A dm^{-2} (образец B). Както бе спомена-

то по-горе, електроотлагането на сплавта сребро-индий е от регулярен тип – след достигане на граничната плътност на тока за отлагане на сребро (който е по-благородния метал в сплавната система), започва съотлагане на индий.

Оптичното изображение на образец А, получен при $0,5 \text{ A dm}^{-2}$ е показано на фигура 4. 27a. Хетерогенността на покритието е добре забележима. Структури могат да бъдат регистрирани на повърхността, но те са прекъснати, най-вероятно поради бързата смяна на потенциала по време на отлагането.



Фиг. 4.27. Изображение на електроотложено сплавно покритие при $0,5 \text{ A dm}^{-2}$, 20 min. (a) оптично изображение; (b) електронно-микроскопско изображение на покритие, посочено на фигура 4.27a; (c) електронно-микроскопско изображение на напречно сечение, получено чрез счупване на образец, показан на фиг.4.27(a) потопен в течен азот.

Електронно-микроскопското изображение на част от покритието, от фигура 4. 27a е показано на фигура 4.27b. Разликата в повърхностната морфология на тъмните и светли участъци е незначителна, но повърхността не е много гладка. Хетерогенността на покритието в дълбочина е добре видима и в напречното сечение на образец А (фиг. 4 27c). В различни участъци на структурите съдържанието на индий е от 22 до 19 тегл. %.

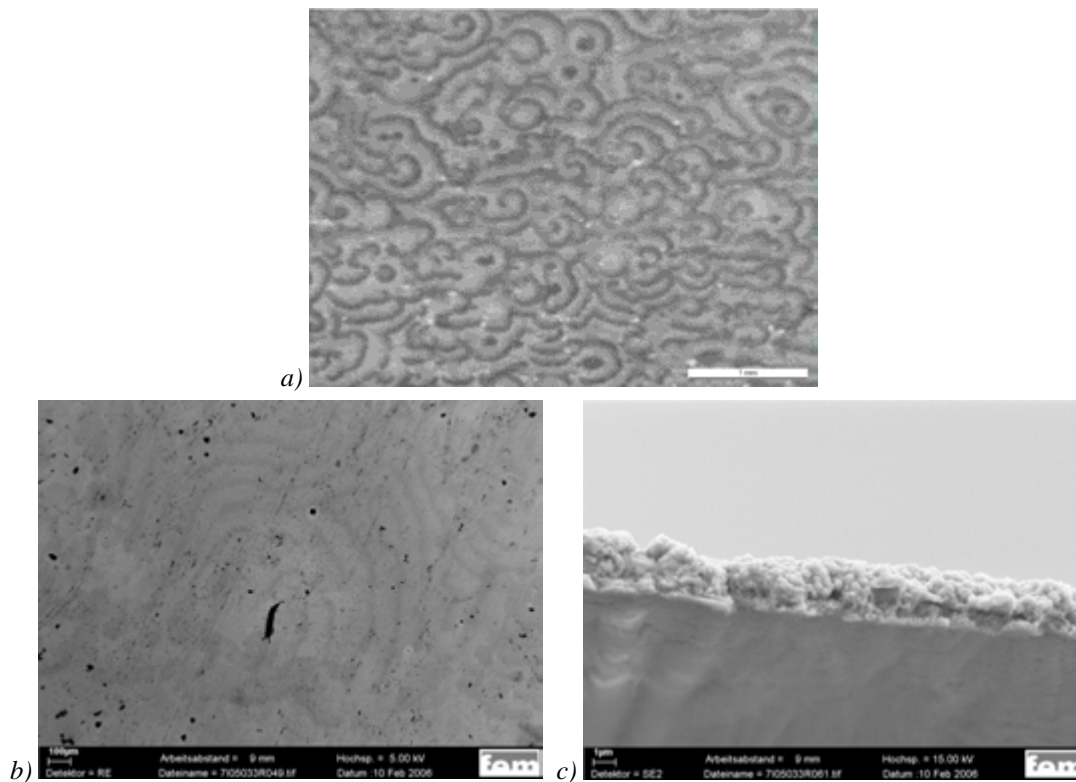
Осцилациите на потенциала, наблюдавани при електроотлагането на образец А имат период 2,5–3 s и амплитуда около 16-18 mV. Изчисленията, при които е заложена 100 % катодна използваемост на тока, показват, че за отлагането на 10 nm чисто сребърно покритие са необходими 1,9 s, а 10 nm индий – около 3,7 s. Би могло да се предположи, че за времето

на една осцилация биха могли да се образуват слоеве от различни фази на сплавта. За съжаление, фина послойна структура не бе установена, вероятно поради факта, че осцилациите не са свързани с еднаква промяна в състава на сплавта по цялата повърхност на електрода.

Фигура 4.28 показва оптичното изображение на покритие на образец В, чиято галваностатична крива на отлагане също е показана на фигура 4.26.

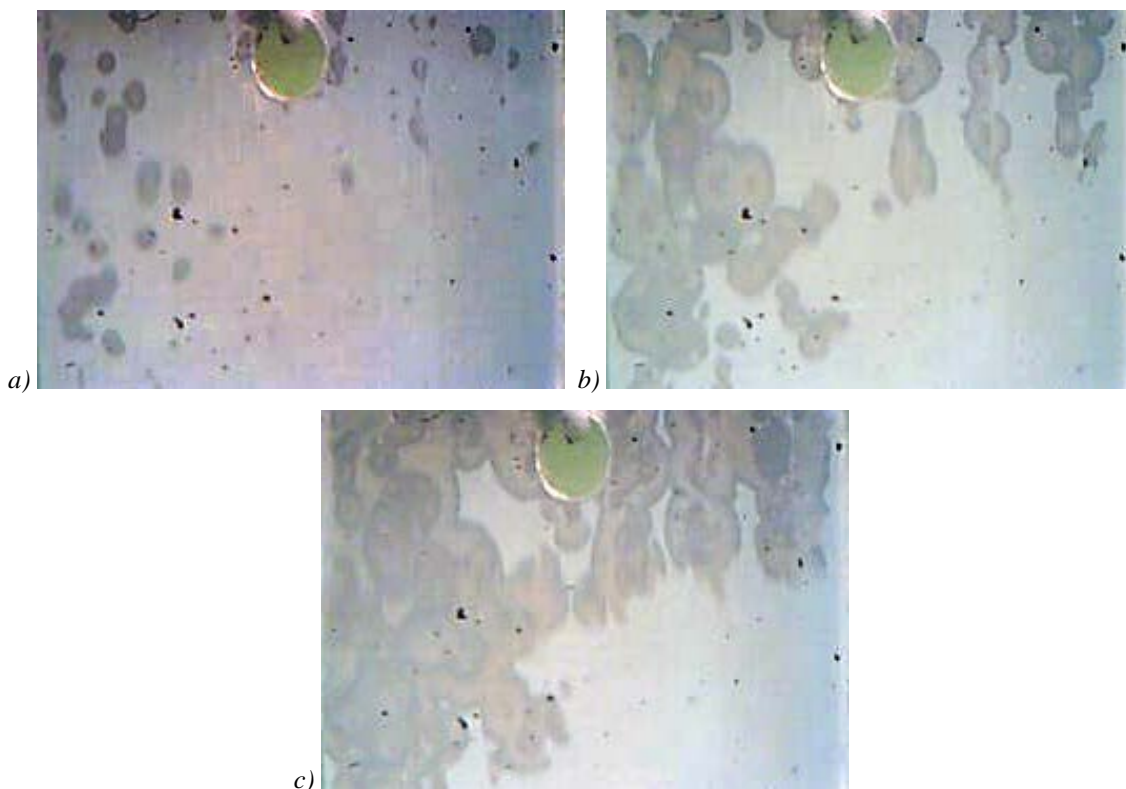
Конвективният поток около образец В би трябвало да бъде по-силен, в резултат на по-високата плътност на тока и съответно, това би довело до по-бързо изтощаване на електролита в приелектродното пространство. Осцилациите в този случай би трябвало да имат същия произход, както и описаните при електроотлагането на образец А (фигура 4.27); те са по-малки, с по-малка амплитуда (1–2 mV) и по-къс период – около 7–8 осцилации за 10 s. Пространствено-времените структури на повърхността на електрода са по-добре организирани и оформени.

Електронно-микроскопските изображения са бледи, в резултат на еднакия състав в тъмната и светла зони (19–22 тегл.% In) вероятно поради близостта в тяхната повърхностна морфология и размерите на кристалитите. Хетерогенност по дебелината на покритието не се наблюдава при условията на получаване на напречно сечение, аналогично на тези, описани за образец А.



Фиг. 4.28. Изображение на покритие, получено при $0,7 \text{ A dm}^{-2}$, време на отлагане 22 min. (a) оптично изображение; (b) електронно-микроскопско изображение на покритие, посочено на фигура 4.28a; (c) електронно-микроскопско изображение на напречно сечение, получено чрез счупване в течен азот на образец, показан на фигура 4.28a.

Структури се появяват и при потенциостатично отлагане на сплавта от цианидни електролити. Фигура 4.29 показва оптични изображения, получени при потенциостатичното отлагане на сплавта, при потенциали от $-1,03\text{ V}$ спрямо Ag/AgCl . Би могло да се види, че образуването на структурите се появява като определени петна (фигура 4.29a). След време (на фигура 4.29 снимките са направени през 45 sec) петната стават по-големи (фигура 4.29b). След следващите 45 sec (фигура 4.29c) върху повърхността на електрода се появяват вече структури във вид на вълни и мишени.



Фиг. 4.29. Оптични снимки на образуване на периодични пространствено-времени структури на повърхността на катода при електроотлагане на сплав Ag-In при потенциостатични условия. Ширината на изображението е 1 cm; (a) начало на наблюдението; b) след 45 sec; c) след 90 sec.

Понастоящем, един от най-цитираните математически модели за обяснение на явленията на самоорганизацията във всички области на естествознанието е този на А. Turing [35]. Основните постановки са направени от него при математическото моделиране на едно от най-сложните и интересни биологични явления – морфогенезата. Морфогенезата, или клетъчната диференциация са забележителни с това, че в хода на деленето и развитие на клетките, съдържащи еднаква генетична информация, възниква най-сложния тип организация, каквато се явява организъмът. А. Turing предполага, че в основата на морфогенезата стоят химични процеси. Разпределението на хипотетичните химични реагенти – активатор и инхибитор (модел на обратна връзка) в първоначално еднородната тъкан, ще “покаже” на клетките, какви свойства те следва да придобият.

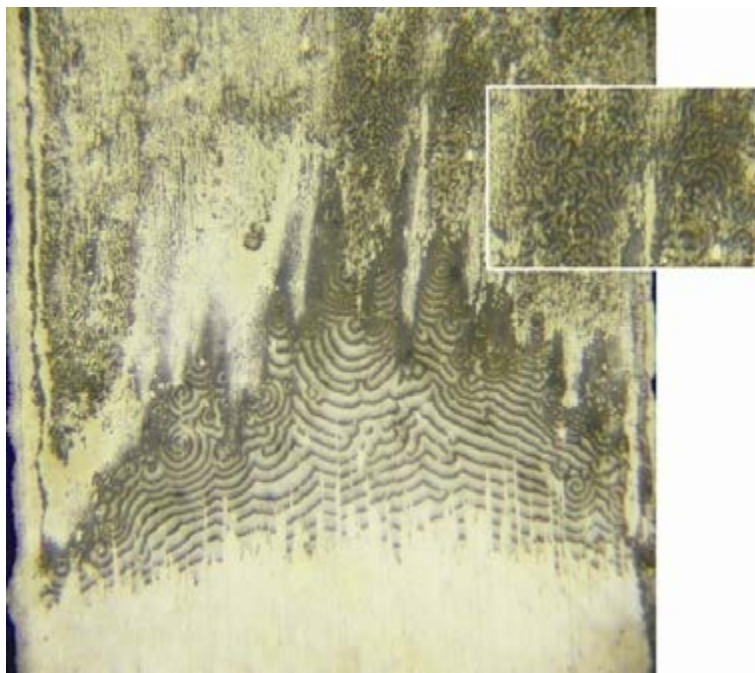
Моделът на А. Turing е описан с уравнения в частни производни, описващи концентрацията на веществата в химическия реактор. Има членове на уравнението, които описват дифузията, има и нелинеен член, отнасящ се за скоростта на производството на вещество, която е пропорционална на квадрата на неговата концентрация [35].

Няколко великолепни обзорни статии на К. Krischer [36,37], М.Т.М. Koper [30,38], Р. Strasser [39] и G. Ertl [25,40] документират прогреса, достигнат в разбирането на времевите и пространствените нелинейни явления в електрохимията. Описанието на изследванията на тези явления в електрохимията е приближено максимално към дисциплини като синтергетика и теория на хаоса и по този начин тези изследвания придобиват интердисциплинарен характер. В работата на К. Krischer [37] е представена класификация на случаите на типично пространствено–временно поведение в електрохимични системи при различни експериментални условия. Изводите са построени на базата на феноменологични обяснения за активатор–инхибиторната обратна връзка. Определени математически допускания в уравненията позволяват електрохимичната система да се разглежда като реакционно–дифузионна [36], въпреки че основният транспортен процес в електрохимията е миграцията. При тези математически допускания се има предвид, че в системата остъстват каквито и да е странични нехомогенности. Потенциалът на двойния електричен слой е приет за основна променлива, описваща явленията на самоорганизация в електрохимични системи. Неустойчивостите в тези системи са свързани с наличието на отрицателно изменение на съпротивлението (NDR) в поляризационната крива. Изрично се подчертава, че подобни допускания не са достатъчни за обяснение на по-сложната система сребро–антимон [37]. Бе предположено, че структурообразуването на повърхността на електрода при електроотлагането на сплав сребро-индий е с механизъм, подобен на този при сплавната система сребро-антимон. Имайки предвид, че в основата на образуването на структурите при сплав сребро-индий стои реакционно-дифузионния модел, бяха извършени експерименти, с цел определяне на дифузионните коефициенти на реагиращите частици. Bozzini и съавт., [41] използвайки реакционно-дифузионния модел на Turing, успяват да моделират изображения, подобни на тези, получени при електроотлагането на сплав сребро-индий. Всъщност електроотложените сплавни покрития със структури по повърхността на електрода са опорна точка в посоченото изследване на този автор.

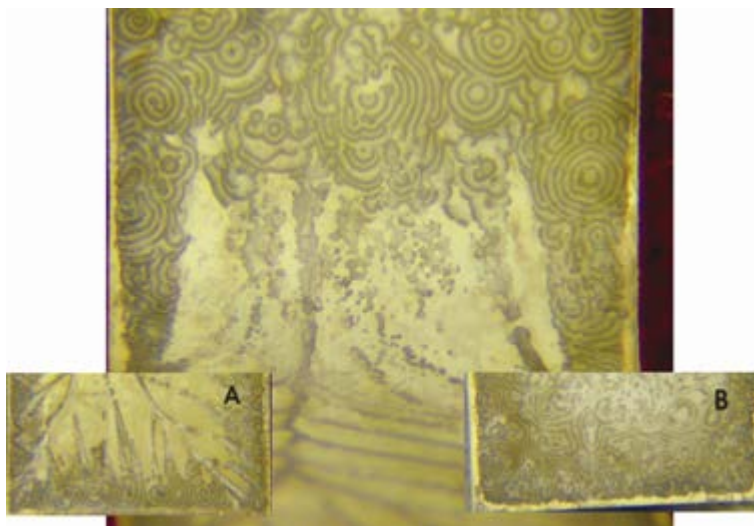
В описаните дотук изследвания на електроотложената сплав сребро-индий експериментите са провеждани върху вертикален електрод и при подходящи условия периодичните пространствено-времеви структури покриват почти цялата повърхност на електрода (виж. фигура 4.22). В зависимост от условията на електролиза, поради влиянието на естествената

конвекция, понякога по височината на електрода се наблюдава нехомогенност – (фигура 4.30). В долната част се вижда отлагане на чисто сребро, след това вълни, завъртащи се в спирали и „лабиринтова” структура в средната част на електрода (вмъкната фигура 4.30).

За да се изследва влиянието на естествената конвекция бяха проведени експерименти върху L-образен электрод. Фигура 4.31 показва как изглежда сплавно покритие от сребро-индий, получено върху такъв электрод.



Фиг. 4.30. Оптично изображение на покритие Ag-In; отложено при $0,2 \text{ A dm}^{-2}$ от електролит: $0,1 \text{ M In} + 0,1 \text{ M D(+)-Glucose} + 0,04 \text{ M Ag} + 0,5 \text{ M KCN}$, време на отлагане 90 min . Ширина на образца - 1 cm . Вмъкната фигура – „лабиринтова структура”



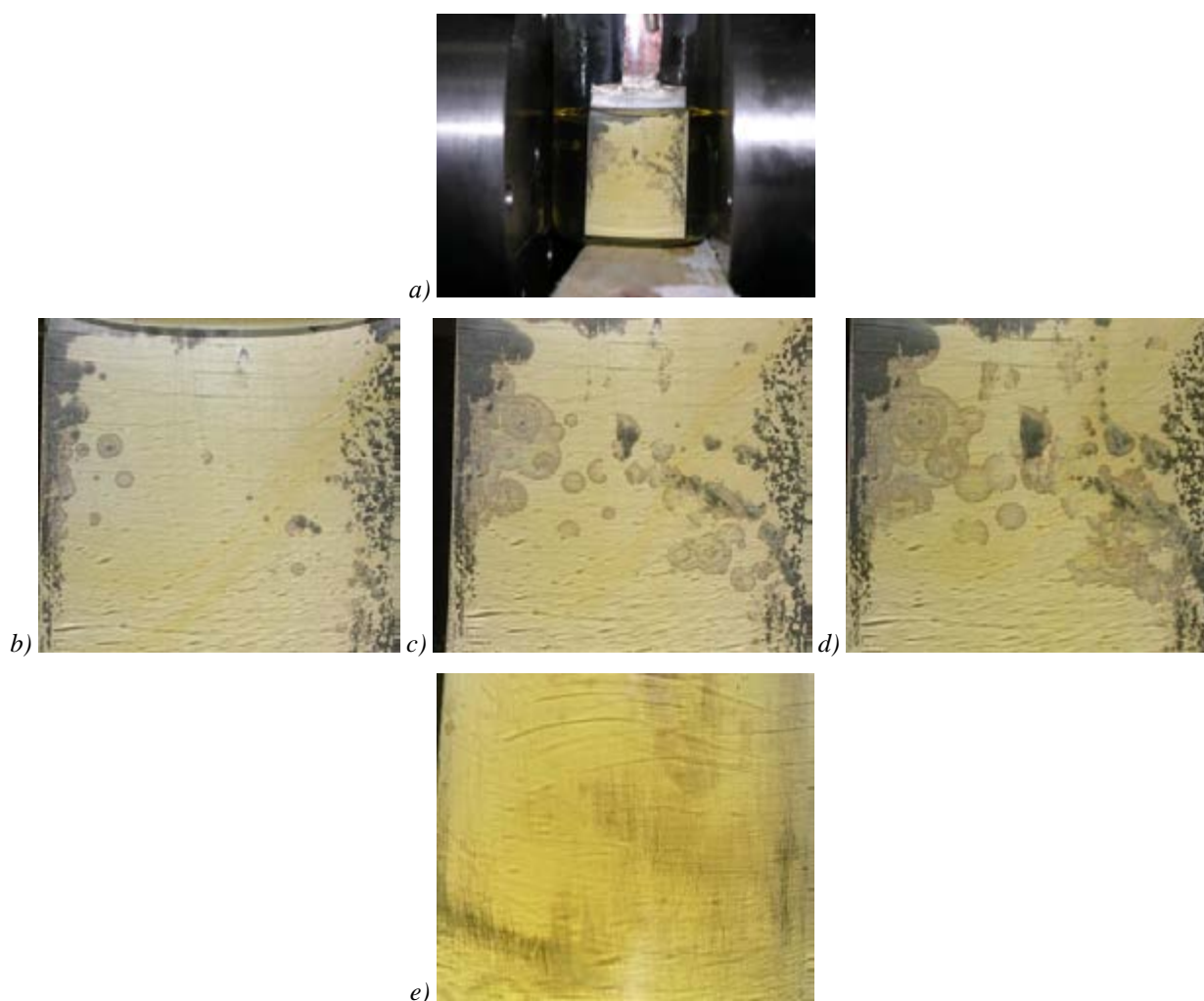
Фиг. 4.31. Оптично изображение на L-образен электрод, върху който е отложена сплав сребро-индий при $0,3 \text{ A dm}^{-2}$ от електролит $0,1 \text{ M In} + 0,1 \text{ M D(+)-Glucose} + 0,04 \text{ M Ag} + 0,5 \text{ M KCN}$; време на отлагане – 52 min ; A – край на хоризонталната част, гледана отгоре; B – долна страна на хоризонталната част; ширина на електрода – 1 cm

Структурите се появяват навсякъде, дори върху горната и долна страни на хоризонталната част на L-образния катод. Най-вероятно, появата на такива структури не зависи много силно от конвективния поток по височината на електрода, както това се наблюдава при електроотлагането на сплав сребро-антимон [34,42].

Още едно изследване, целящо да се определи влиянието на естествената конвекция върху структурообразуването бе осъществено в магнитно поле.

Фигура 4.32 показва експерименталната установка за електроотлагане на сребърно-индиеви покрития в магнитно поле. Снимките са правени на всеки 3 минути. Ширината на електрода е 6 см. Приложеното магнитно поле при електроотлагането бе 0,3 Т.

Изображения (а) и (с) представят един и същ елемент при различно увеличение.



Фиг. 4.32. Оптични изображения на сплавно покритие при прилагане на магнитно поле; снимките са правени всеки 3 минути. ширината на електрода е 6 см, обем на електролита – 100 ml Приложеното магнитно поле при електроотлагането е 0,3 Т. (а), (с) една и съща позиция на електродната повърхност при различно увеличение

Широко разпространено е, мнението, че при отлагането на немагнитни метали в магнитно поле, Лоренцовата сила се конкурира с други възможни сили в системата –

електромиграция и дифузия [43-45]. Най-вероятно, приложеното магнитно поле при електроотлагането на сплавта подпомага масовия транспорт и увеличаването на граничните дифузионни токове, но не достатъчно ефективно и условията са все още подходящи за наблюдение на структурите. При увеличаване интензитета на магнитното поле до 0,5 Т (фиг. 4.32e) повърхността изглежда така, както когато се отлага само сребро. Очевидно е, че ефектът на магнитното поле е подобен на влиянието на разбъркването на електролита при електроотлагането, което от своя страна води до увеличаване на граничния дифузионен ток.

В работата на Nakabayashi и сътр. [46] бе установено, че направлението на разпространение на движещите се фронтове се променя при прилагане на силно магнитно поле (5 Т) в ориентирана по друг начин експериментална установка. В настоящото изследване този резултат не е постигнат, най-вероятно поради използване на слабо магнитно поле, както и другата ориентация на електродите спрямо него.

Граничните дифузионни плътности на тока за сребро и индия в сплавния електролит (но с единични метали) бяха определени с използването на ротиращ дисков електрод, т.е. при контролирани хидродинамични условия. Концентрацията на металите бе 0,1 М за индий и 0,037 М за сребро в електролит, съдържащ 0,1 М D(+)-Glucose и 0,5 М KCN. Тази концентрация на двата метала в сплавта осигурява появата на периодични пространствено-времеви структури при плътност на тока около 0,1 – 0,15 A dm⁻².

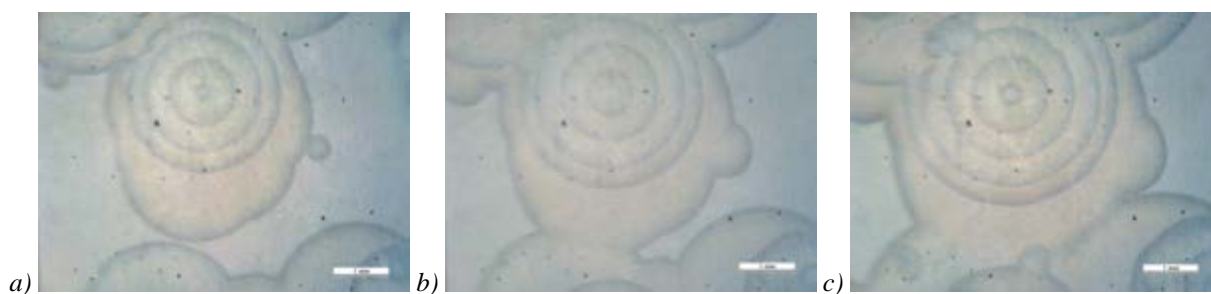
Бяха получени следните дифузионни коефициенти за дицианоаргентатния йон – $1,257 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ и за комплексния индиев йон – $2,52 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$.

Получените данни относно различните дифузионни коефициенти на комплексните йони не са достатъчни, за да се направи извода кои йони са инхибитори и кои са активатори в случая на реакционно-дифузионния механизъм. Нещо повече, структурите се образуват чрез различни фази на сплавта, а не от отделните метали.

На фигура 4.33 са представени оптични снимки на процеса на растеж на структурите. Повърхностният дифузионен коефициент на активатора (феноменологично приемаме за такъв тъмния фронт на структурите) може да бъде определен чрез следното уравнение [47,48]:

$$c^2 \cong 20D/T \quad (4.3),$$

където c е вълнова скорост, D – коефициент на повърхностна дифузия и T – период на въртене на спиралите.



Фиг. 4.33. Снимки на периодични пространствено-времени структури на повърхността на сплавното Ag-In покритие, получено при $0,1 \text{ A dm}^{-2}$, от електролит със състав $0,1 \text{ M In} + 0,037 \text{ M Ag} + 0,5 \text{ M KCN}$ и $0,1 \text{ M D}(+) - \text{Glucose}$; (a) начало на наблюдението; (b) след 60 sec; (c) след 120 sec – поява на следваща концентрична окръжност (марката е с дължина 1 mm).

От фигура 4.33 бяха определени параметрите c и T , като бяха получени стойности, както следва: $c \approx 9 \mu\text{m s}^{-1}$ и $T \approx 120 \text{ s}$ и изчислената стойност на дифузионния коефициент D е $2-5,10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Тази стойност е различна от дифузионните коефициенти на сребърните и индиевите йони, получени чрез измерване с ротиращ дисков електрод и трудно бихме могли да си представим към кои частици този, последно споменат дифузионен коефициент принадлежи. Нещо повече, голямото разнообразие на структури с различни размери и различна скорост на въртене усложнява решението.

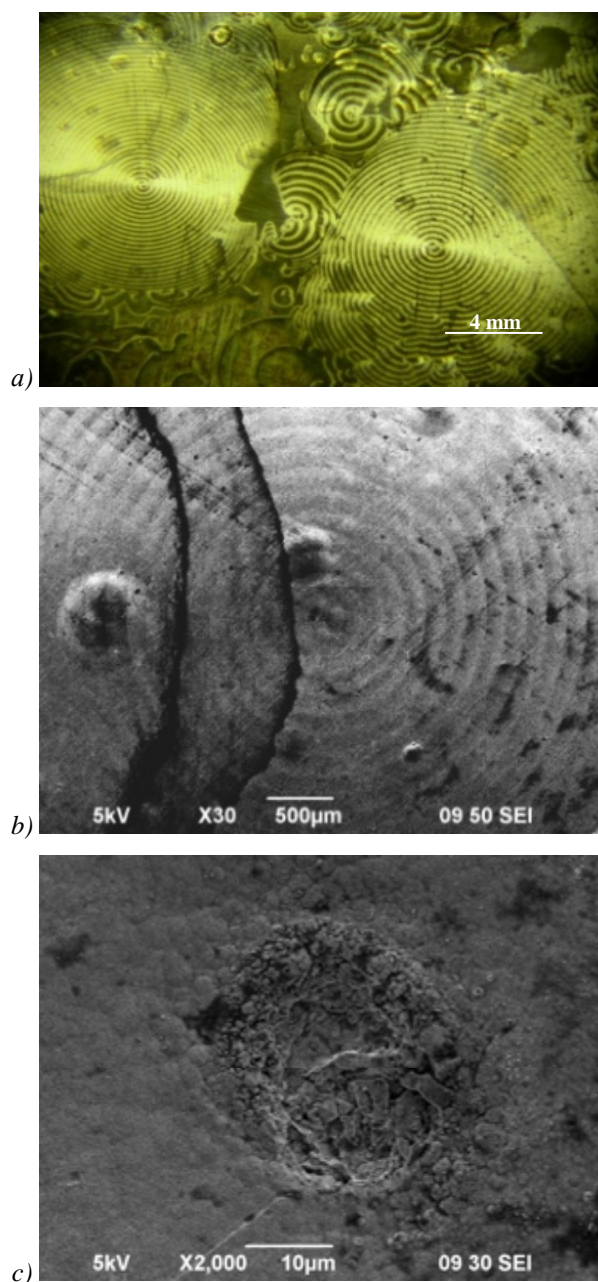
По-надолу следва още един опит да се покаже, че структурите при електроотлагането на сплав сребро-индий са един типичен пример на нелинеен динамичен процес.

Фигура 4.34 показва оптичното изображение на сребърно-индиеви електроотложени покрития. Този образец показва две единични спирали с повече от 25 оборота. Тези спирали са получени на медна подложка (8x5cm) при плътност на тока $0,3 \text{ A dm}^{-2}$, при време на отлагане 3 ч, осигуряващо дебелина около $10 \mu\text{m}$.

Както бе споменато в раздел 4.3 хетерогенността на сребърно-индиевите покрития е по-добре различима оптично, отколкото електронно-микроскопски. Фигури 4.34 b,c показват електронно-микроскопски изображения, получени от лявата спирала, показана на фигура 4.34 (a). Съдържанието на индий в различните участъци е около 17 тегл. % в светлата и 19 тегл. % в тъмната зони и те имат подобна морфология. В част 4.3.1.1. на настоящия труд бе спомената вероятната причина за това, че различни участъци на структурите могат да бъдат регистрирани само при ниско ускоряващо напрежение.

Фигура 4.34c показва морфологията на центъра на спиралата. В реакцията на Белоусов-Жаботински, която е парадигма за реакционно-дифузионен процес в химията, спирали с много оборота могат да бъдат образувани чрез прекъсване на вълна. В случай

на отложени сплавни покрития в центъра на ротиращи спирални вълни се наблюдават дефекти. Тези дефекти могат да се формират от адсорбция на замърсявания или водородоотделяне на това място на повърхността.

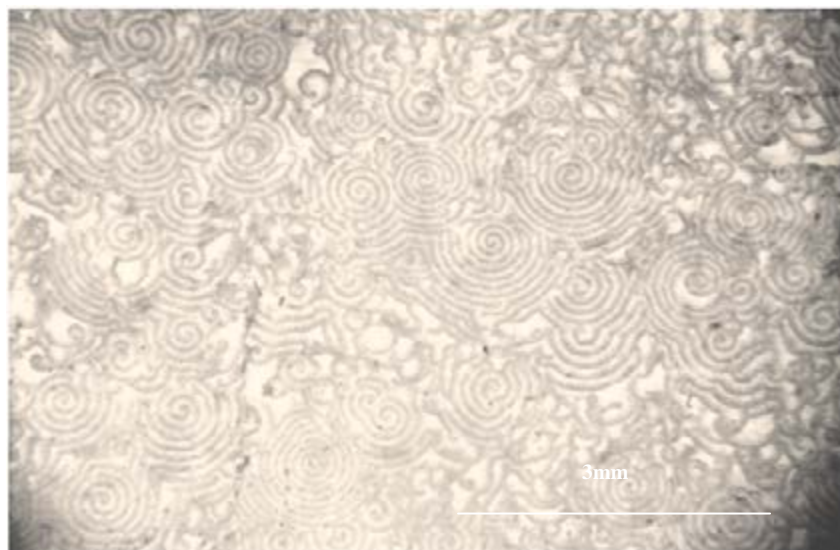


Фиг. 4.34. Изображения на Ag-In покритие получено при $0,07 \text{ A dm}^{-2}$ от електролит със състав $0,1 \text{ M InCl}_3 + 0,1 \text{ M D(+)}\text{Glucose} + 1 \text{ M KCN} + 0,02 \text{ M KAg(CN)}_2$, време на отлагане – 3 часа
(a) оптично ; b), c) електронно-микроскопско изображение, c) в центъра на спиралата

Разстоянието между фронтите на наблюдаваните периодични пространствено-времени структури в различните електроотложени образци е от 20 до 200 μm и ъгловата скорост на въртене на спиралите е в областта от 1 до 10 deg^{-1}s .

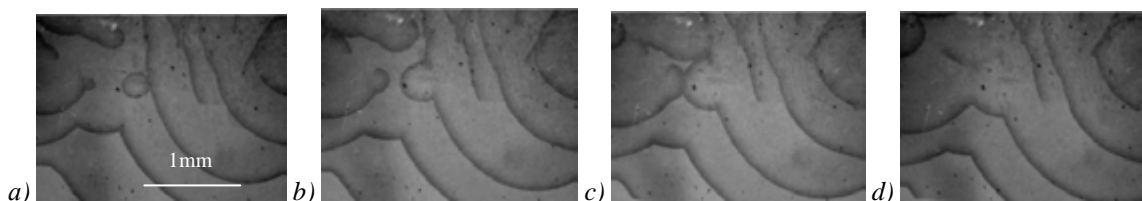
Едно типично покритие е показано на фигура 4.35. Лявата и дясно въртящи се спирални могат да бъдат забелязани във всеки сплавен образец със структури и в пока-

зания, има повече от 15 такива двойки.



Фиг. 4.35. Оптично изображение на електроотложено покритие Ag-In при $0,3 \text{ A dm}^{-2}$ от електролит със състав: $0,1 \text{ M InCl}_3 + 0,1 \text{ M D(+)Glucose} + 1 \text{ M KCN} + 0,02 \text{ M KAg(CN)}_2$, време на отлагане – 45 мин.

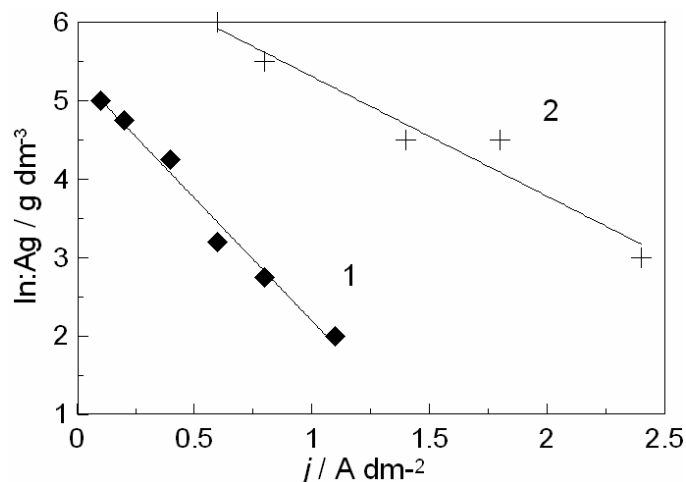
Фигура 4.36a-d представя оптични снимки при електроотлагането на сплав сребро-индий, направени през 60 секунди. Сблъскването на мишени и вълни (фиг. 4.36a) водят то анихилиране на фронтове в зоната на сблъсък (фиг. 4.36b) и след следващ процес на анихилиране (фиг. 36c) водят то разпространение и растеж на новообразувани вълнови фронтове (фиг. 4.36d).



Фиг. 4.36. Оптични снимки на процес на електроотлагане на сплав Ag-In

Е. Raub и А. Schall [9], които за пръв път наблюдават образуването на подобни структури, не посочват условията на тяхното получаване, а се задоволяват с израза “понякога” (gelegentlich). Както бе спомената в началото на раздел 4.3.1.1. структурите се появяват и при настоящето изследване след определено изтощаване на електролитите от табл. 4.2. Възниква въпросът при какви условия периодичните пространствено-времеви структури се появяват без предварителна проработка на електролита? Изследванията, свързани с възпроизводимостта на явлението показват, че при определени съотношения на двата метала в електролита (в изследваните концентрационни области на металите – вж. таблица 4.2) и при определени плътности на тока може веднага да се наблюдава появата на периодични пространствено-времеви структури без да е необхо-

дима проработка на електролита – фигура 4. 37. (зависимост 1). Освен в електролит без разбъркване, възможността да се наблюдават структури бе експериментално проверена (Фигура 4.37 – зависимост 2) и при разбъркване.

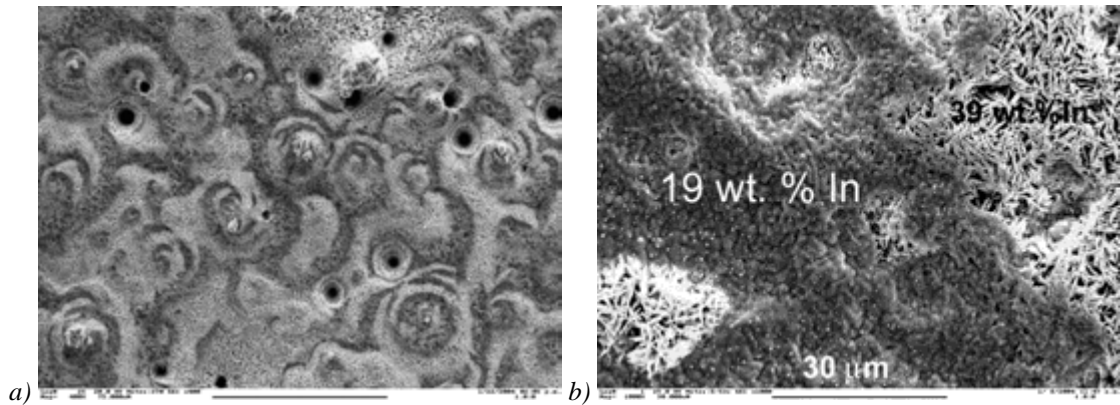


Фиг. 4. 37. Зависимост на съотношението между Ag и In в електролита и плътността на тока за възпроизводимо получаване на периодични пространствено-времеви структури, (лева 1) – в електролит без разбъркване; (права 2) – при разбъркване на електролита, 50 rpm.

При разбъркване се увеличава граничния дифузионен ток при електроотлагането на металите и появата на структури се очаква да бъде при по-високи плътности на тока, отколкото при електролит без разбъркване. При електролиза в условие на разбъркване бе установено, че периодични пространствено-времеви структури все още се регистрират при скорост на разбъркване 50 об мин⁻¹ в изследваната област от концентрации на компонентите на електролита. По-високата скорост на разбъркване на електролита води до образуване на хаотично разположени структури върху отложената повърхност (Фигура 4. 37 – зависимост 2).

4.3.2. Изследвания на сплавни покрития, получени от цианидно-хидроксидни електролити

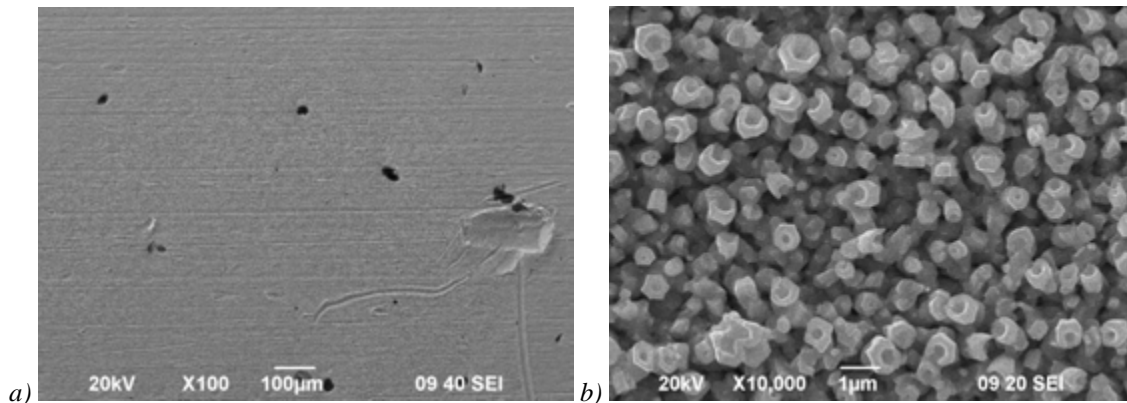
Цианидно-хидроксидните електролити имат по-висока катодна използваемост на тока. В случай на галваностатично отлагане не се образуват добре оформени периодични пространствено-времеви структури, независимо от това, че покритията са мултифазни, компактни и хетерогенни. Повърхностната морфология се различава значително в тъмната и светли зони на покритията за разлика от покрития, получени от цианидни електролити (получени при същите условия на електролиза (фиг. 4. 38)).



Фиг. 4.38. Електронно-микроскопски изображения на покритие, получено от цианидно-хидроксиден електролит $0,08 \text{ M Ag} + 0,01 \text{ M In} + 0,1 \text{ M D(+)-Glucose} + 2 \text{ M KCN} + 1 \text{ M KOH}$, $0,8 \text{ Adm}^{-2}$
(a) дължина на марката – $75 \mu\text{m}$; (b) дължина на марката – $30 \mu\text{m}$.

4.3.3. Изследвания на сплавни покрития, получени от нецианидни електролити

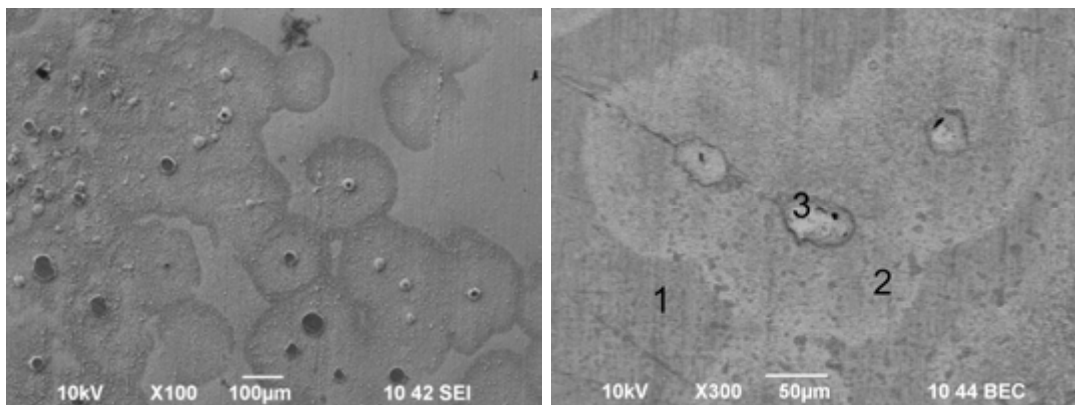
Сплавните покрития, получени от йодидни електролити при ниски плътности на тока имат кафяв оттенък и съдържат значително количество йод (последният се включва в количество над 30 тегл. % в покритието). Фигура 4.39 показва електронно-микроскопски изображения на покритие, получено от йодиден електролит. Структури на повърхността на покритието не се наблюдават. На фигура 4.39b е показана морфологията на покритие от фигура 4.39a при по-голямо увеличение. Наблюдава се морфологична нестабилност – най-вероятно, в резултат на включването на йод в покритието [49,50]. Съдържанието на покритието е: 26 тегл. % In, 38 тегл. % Ag, 38 тегл. % йод.



Фиг. 4.39. Електронно-микроскопско изображение на покритие, получено при $0,3 \text{ A dm}^{-2}$, от електролит $0,1 \text{ M In} + 0,01 \text{ M Ag} + 1 \text{ M KI}$, време на отлагане – 20 минути.

В тиоцианатни електролити за отлагане на сплав Ag-In при ниски плътности на тока ($0,1 - 0,2 \text{ A dm}^{-2}$) покритията съдържат основно сребро (1-3 тегл. % In), а при високи плътности на тока – след $0,3 \text{ A dm}^{-2}$, покритията са със съдържание на индий 10-12 тегл. %. При $0,5 \text{ A dm}^{-2}$ съдържанието на индий в покритията достига до 25 тегл. % In и тези покрития стават хетерогенни – появяват се тъмни точки върху млечно-бялата

повърхност на електрода. При $0,7 \text{ A dm}^{-2}$ има ясна индикация за поява на периодични пространствено-времени структури на повърхността на електрода.



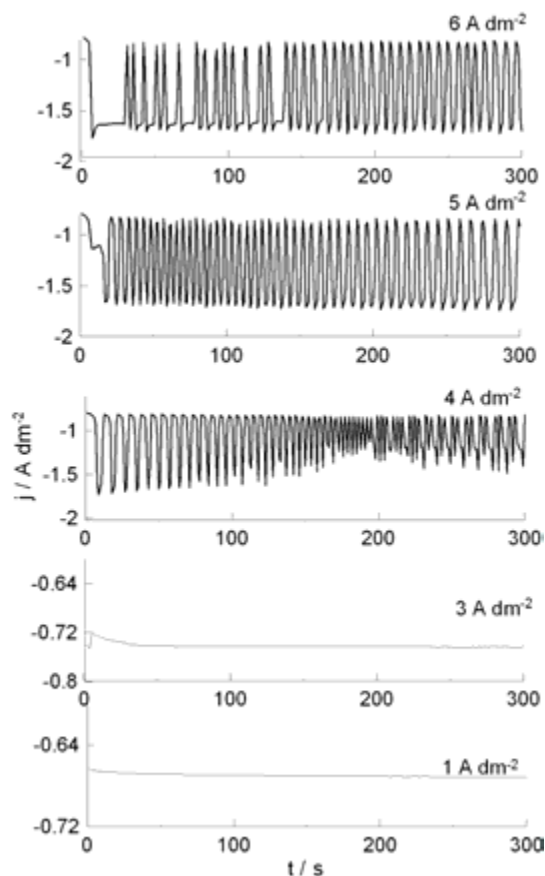
Фиг. 4.40. Електронно-микроскопско изображение на покритие, получено при $0,7 \text{ A dm}^{-2}$, време на отлагане: от електролит: $0,1 \text{ M In} + 0,01 \text{ M Ag} + 1 \text{ M KSCN}$

Фигура 4. 40 показва електронно-микроскопското изображение на така получено покритие – виждат се мишенни структури на повърхността на електрода. Фигура 4.40b показва част от изображението, показано на фигура 4.40a – видно е, че нехомогенността е ясно разграничима; съдържанието на индий в различните участъци е различно – в т. 1- 20 тегл. % In, в т. 2 – 32 тегл. % In и в т. 3 – 72 тегл. % индий. Образуването на структури в тиоцианатен електролит се осъществява при средно съдържание на индий в покритието около 20-25 тегл %, което кореспондира с данните, получени от цианидни електролити (виж раздел 4.3.1).

При плътности на тока, по-високи от 1 A dm^{-2} , покритията са богати на индий. Галваностатичните криви на отлагане са представени на фигура 4.41.

В този случай се наблюдават осцилации на потенциала, започващи при плътности на тока по-високи от тези, получени при електроотлагането на чист индий. Началото на осцилациите при сплавните покрития се осъществява при значителни количества индий в покритието – над 70 тегл. %. Възможно е осцилациите да са свързани с по-малкото свръхнапрежение на водорода върху по-богатата на индий подложка и образуването на пасивен филм, като природата на явлението най-вероятно е аналогична на тази при електроотлагането на индий (виж 4.2).

С увеличаване съдържанието на индий в покритията осцилациите стават равномерни и започват да наподобяват тези, получени при електроотлагането на чист индий.



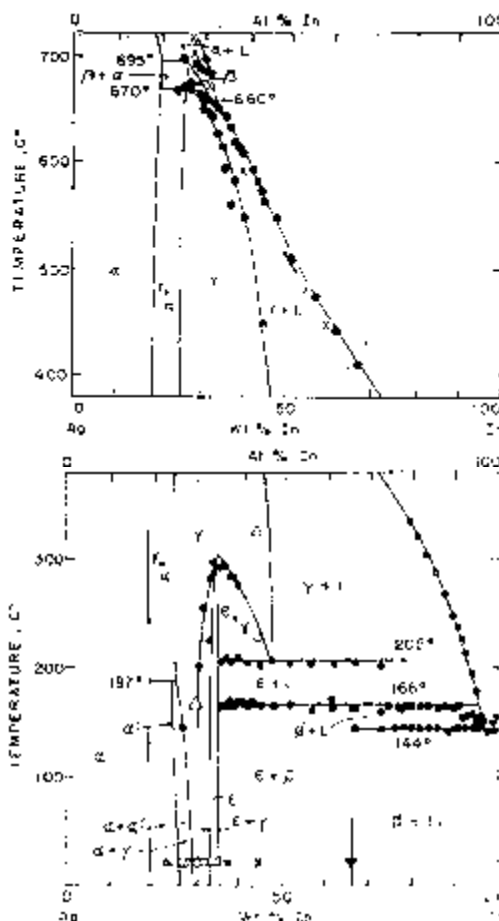
Фиг. 4.41. Галваностатични криви, получени върху платинов електрод, в електролит съдържащ $0,1 M$ $In + 0,01 M Ag + 1 M KSCN$.

4.4. Фазов състав на електроотложени покрития сребро-индий

4.4.1. Изследване с рентгенова дифракция

Фазовият състав на сплавната система сребро–индий е изследван от много автори [51-57]. Най-често цитираната публикация в тази област е представена от A.N. Campbell и сътр [55]. Поради своята сложност тя е представена в 2 части – до $400^{\circ} C$ и над $400^{\circ} C$. Обозначенията на фазите в настоящия труд са дадени в съответствие с тази диаграма.

Hume-Rothery и сътр.[51] определят границите на α -фазата (твърдия разтвор) на индия в среброто. Съгласно техните изследвания при $315^{\circ} C$ разтворимостта на индия в среброто е 21,7 тегл. %, а при стайна температура – 20,3 тегл. % Според други автори тази граница е 20,4 тегл. % In [52]. Разтворимостта на индия в среброто е определяна и чрез измерване стойността на термоелектродвижещата сила на сплавите, при което е установено, че тя при $30^{\circ} C$ възлиза на 2,1 тегл. % [56]. Тези данни рязко се отличават от данните от други изследвания и се нуждаят от потвърждение чрез други методи на физико–химичния анализ. С повишаване съдържанието на индий стойността на параметъра на кубичната решетка на α -фазата се увеличава от $4,086 \text{ \AA}$ при 0 тегл. % In до $4,149 \text{ \AA}$ при 19,99 тегл. % In [56].



Фиг. 4.42. Фазова диаграма на състоянието на системата Ag-In [22].

От A.N.Campbell и сътр.[55] се съобщава и за наличието на фаза α' при съдържание на индий от 19,5 до 26,3 тегл.% в сплавта. Според тях тя представлява “подредена форма” на α -фазата, където един индиев атом е в позиция $\{0,0,0\}$ на кубичната решетка и три атома сребро са в стенно-центрирана позиция $\{0,1/2,1/2\}$ и т.н.}

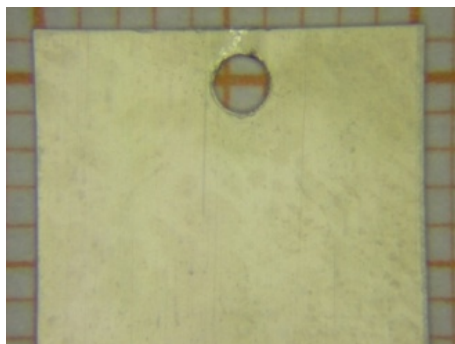
При съдържание на индий в областта 25-100 тегл.% системата най-подробно е представена отново в работата на Campbell и сътр. [55]. В този концентрационен интервал те описват наличието на следните фази:

- β -фаза – високотемпературна фаза с кубична обемно-центрирана решетка;
- γ -фаза – хексагонална фаза с област на хомогенност между 29 и 29,7 тегл. % In при стайна температура;
- ϵ -фаза – кубична фаза, която отговаря на съединението Ag_2In (In_4Ag_9) с област на хомогенност между 32,8 и 36,82 тегл. % In;
- φ -фаза – обемно-центрирана тетрагонална фаза, която може да съществува съвместно както с ϵ -фазата от 36,8 до 67 тегл. %, така и с чистия индий при наличието на повече от 67 тегл. % индий в сплавта. Същата отговаря на съединението AgIn_2 .

Среброто от своя страна практически не се разтваря в твърдия индий.

В този раздел са представени изследвания, свързани с определянето на фазовия състав на покрития от сплав сребро-индий в зависимост от условията на електролиза и свързаните с това изменения на структурата на електродната повърхност.

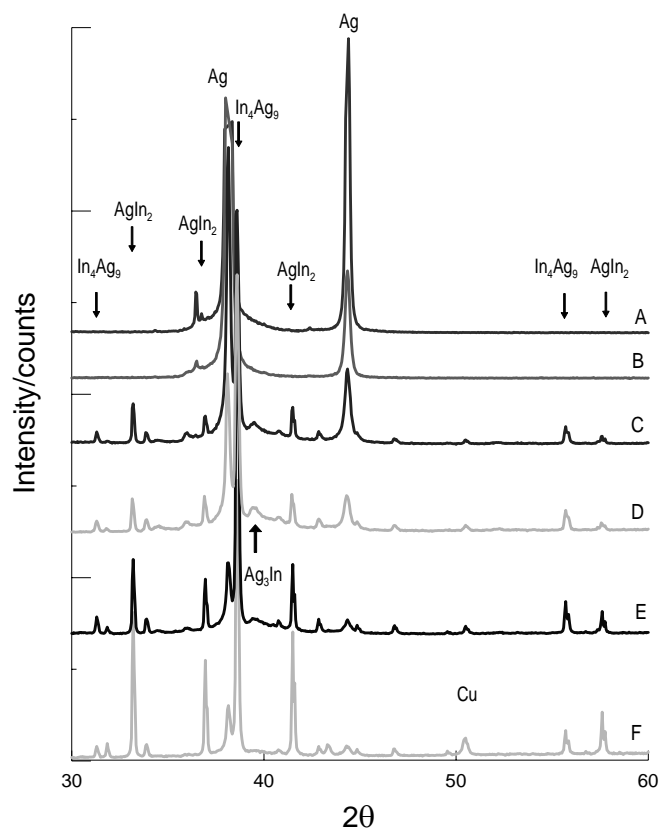
Повърхностната морфология е изследвана чрез оптична микроскопия, съдържанието на индий е определяно чрез рентгнова дифракция. Фигура 4.43 показва оптичното изображение на повърхността на покритие, отложено при $0,1 \text{ A dm}^{-2}$. Покритията са матови, хомогенни с характерния за среброто матово–сребърен цвят. Рентгенофлуоресцентният анализ показва незначителни количества индий в повърхността на електрода (0,08 тегл. %). Рентгеновата дифрактограма на такова едно покритие е показана на фигура 4.44, крива А. Видни са силните сребърни рефлексии, показващи преимствена $\langle 111 \rangle$ ориентация (фигура 4.40, крива А).



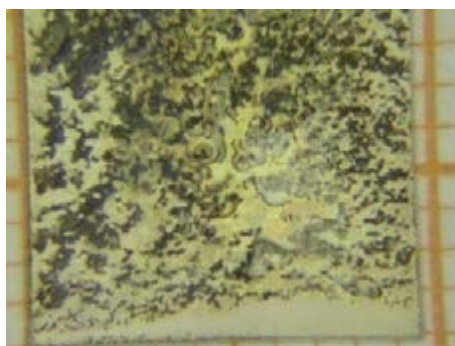
Фиг. 4.43. Оптично изображение на горната част на покритие, отложено при $0,1 \text{ A dm}^{-2}$ (средно съдържание на индий – по-малко от 1 тегл. %). Ширина на електрода – 1 см.

Сплавно покритие, отложено при $0,3 \text{ A dm}^{-2}$ съдържа 0,14 тегл. % индий. Рентгеновият спектър на покритие, отложено при $0,3 \text{ A dm}^{-2}$ (фиг. 4. 40, крива В) е същия като този, получен на покритие, отложено при $0,1 \text{ A dm}^{-2}$.

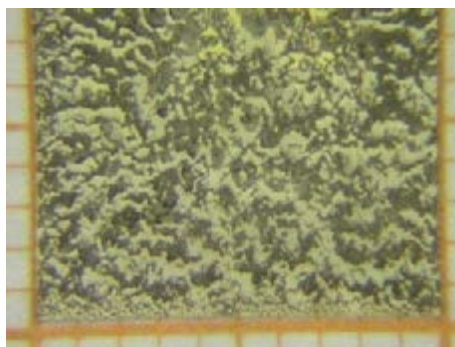
При повишаване плътността на тока до $0,5 \text{ A dm}^{-2}$ покритията стават хетерогенни (Фигура 4.45). Средното съдържание на индий в покрития, измервани чрез рентгенофлуоресцентен анализ е 22,4 тегл. %. В този случай най-ниското измервано съдържание на индий може да бъде намерено в долната част на електрода и достига 1,1 тегл. % индий, а най-високото – в горната част на електрода и достига 44 тегл. %. Освен рефлексите на среброто на рентгеновата дифрактограма се наблюдават малки рефлексии на фазата Ag_3In , както и рефлексии на фазите In_4Ag_9 и AgIn_2 (фиг. 4.44, крива С). Преимствена ориентация на кристалитите не се наблюдава дори за сребърната фаза.



Фиг. 4.44. Отрязък от рентгенови спектри (2θ между 35° и 50°) на покрития, отложени при различни плътности на тока; **A** – $0,1 \text{ A dm}^{-2}$; **B** – $0,3 \text{ A dm}^{-2}$; **C** – $0,5 \text{ A dm}^{-2}$; **D** – $0,7 \text{ A dm}^{-2}$; **E** – $0,9 \text{ A dm}^{-2}$; **F** – $0,9 \text{ A dm}^{-2}$



Фиг. 4.45. Оптично изображение в средната част на повърхността на покритие, отложено при $0,5 \text{ A dm}^{-2}$, средно съдържание на индий – 22,4 тегл. %; ширина на електрода – 1 см.



Фиг. 4.46. Оптично изображение в средната частна повърхността на покритие: отложено при $0,9 \text{ A dm}^{-2}$, средно съдържание на индий – 44,3 тегл. %; ширина на електрода – 1 см.

Отложено при $0,7 \text{ A dm}^{-2}$ покритие също е хетерогенно, но тъмните участъци заемат по-голяма площ. Средното съдържание на индий в покритието е 26,4 тегл. %, с най-ниска стойност около 11 тегл. % и най-висока – 55 тегл. %. В получената от този образец дифрактограма се регистрират рефлексите на фазите In_4Ag_9 и AgIn_2 (Фиг 4.44, крива D) в допълнение към рефлексите на сребърната фаза (α – фаза). Забелязват се и малки рефлексии на фазата Ag_3In . Преимуществова ориентация на кристалитите в покритието не се наблюдава.

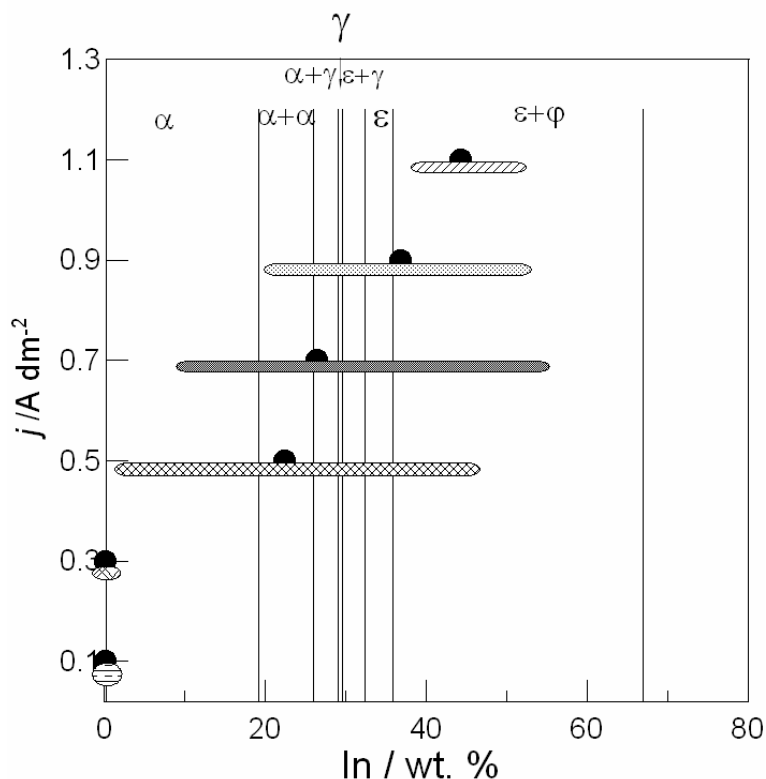
При допълнително увеличаване на плътността на тока на $0,9 \text{ A dm}^{-2}$ (средно съдържание на индий в покритието 34,8 тегл. %, (с най-ниска стойност 22 тегл. % и най-висока 53,8 тегл. %) и на $1,1 \text{ A dm}^{-2}$ (средно съдържание на индий в покритието 44,3 тегл. % с най-ниска стойност 42 тегл. % и най-висока от 54,6 тегл. %) покритията все още са компактни. Въпреки това, те стават дори по-хетерогенни (фигура 4. 46). Рентгеновата дифрактограма на покритието, отложено при $0,9 \text{ A dm}^{-2}$ (фигура 4.45, крива E) показва, че обемният дял на сребърната фаза продължава да намалява и част от рефлексите на фазата AgIn_2 се увеличават по сравнение с частта на фазата In_4Ag_9 .

Крива F (фигура 4.45) показва рентгеновата дифрактограма на образец, получен при $1,1 \text{ A dm}^{-2}$. Сравнението с образец, получен при плътности на тока $0,9 \text{ A dm}^{-2}$, фигура 4.45, крива E), показва, че обемната част на сребърната фаза намалява значително, но обемната фракция на фазата AgIn_2 се увеличава значително. В резултат на намаляване на катодната използваемост на тока, поради значителното съотлагане на индий, дебелината на покритието е по-малка и на дифрактограмата се регистрират рефлексии на медната фаза.

Експерименталните резултати, получени при изследване на фазовия състав на сплавта сребро-индий в зависимост от плътността на тока позволяват да се направи следния извод: Фазите Ag_3In , In_4Ag_9 , и AgIn_2 се появяват, когато съдържанието на индий в сплавта е повече от 22 тегл. % и очаквано, с увеличаване на съдържанието на индий в сплавта обемният дял на фазата AgIn_2 се увеличава.

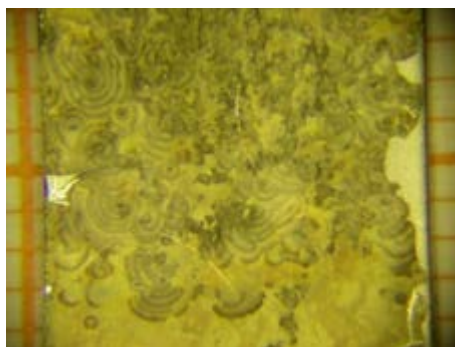
Фигура 4.47 обобщава резултатите относно установения фазов състав на отложените покрития в зависимост от катодната плътност на тока и измерените концентрации на двата метала в сплавта. Явно е, че поради силната хетерогенност на слоевете повечето фази се регистрират заедно в един много по-широк концентрационен интервал, отколкото това би съответствало на състоянието при металургично получена сплав със същата средна концентрация на индий. Това се дължи на факта, че върху един и същ електрод могат да се регистрират области с ниско заедно с области с високо съдържа-

ние на индий в сплавта. Важен извод на това изследване е, че Ag_3In фазата се появява, дори и като малки рефлексии на дифрактограмата във всички образци, където се наблюдават спирали и други подредени структури.

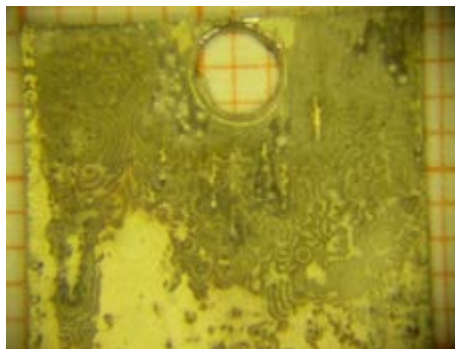


Фиг. 4.47. Фазов състав на сплавни покрития в зависимост от плътността на тока. Вертикалните линии показват границите на различните фази съгласно фазовата диаграма по Campbell и съавт. (фиг. 4.42). Горизонталните линии показват областите на измерения състав на индия върху различни точки на повърхността (измервано е в 9 точки, вж. гл 3); с ● е показана стойността на средното съдържание на индий върху целия образец.

Чрез високо-температурни рентгенови изследвания бе направен опит да бъде решен открития въпрос за състава на различните (тъмни и светли) зони на периодичните пространствено-времеви структури, появяващи се на повърхността на електрода.



Фиг. 4.48. Оптично изображение на покритие върху стоманена полдожка, преди отстраняването му за калориметричен анализ (DSC) Ширина на електрода – 1 см; средно съдържание на In – 12.8 тегл. %.



Фиг. 4.49. Оптични изображения на покритие върху стоманена полдъвка, преди отстраняването му за високотемпературно рентгеново изследване. Ширина на електрода – 1 см; средно съдържание на In – 12.6 тегл. %.

Едно сплавно покритие Ag-In, отложено върху стоманена подложка (върху нея адхезията на сребърните покрития е много слаба) беше подложено на термичен анализ чрез диференциална-сканираща калориметрия след отлепянето му като фолио от подложката (фигура 4.48). Резултатите показаха, че изменения на фазовия състав на покритието биха могли да се очакват при температури от 168 °С, 658 °С и 691 °С. Това позволи определянето на подходяща последователност на стъпките при проведения *in situ* рентгенов фазов анализ.

Друго покритие, отложено върху подобна подложка при еднакви други условия беше изследвано с рентгенов дифракционен анализ при стъпаловидно повишение на температурата в изследвания температурен интервал (фигура 4.49).

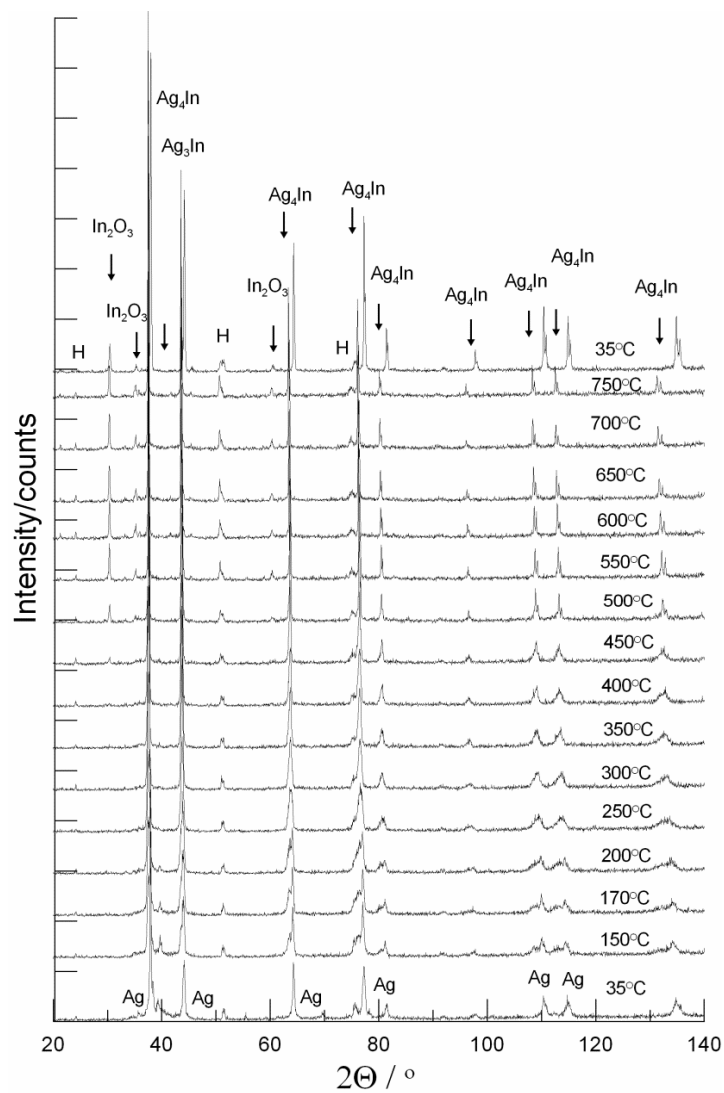
На фигура 4.50 са представени всички дифрактограми от тази измервателна серия. Характерните положения на пиковете са означени със съответния символ. При всички дифрактограми освен рефлексите на компонентите на измерваната сплав, бяха регистрирани и рефлексии от материала на нагревателната камера, които са означени с „Н”.

Установените фази при различните етапи на температурното третиране са показани в таблица 4.4.

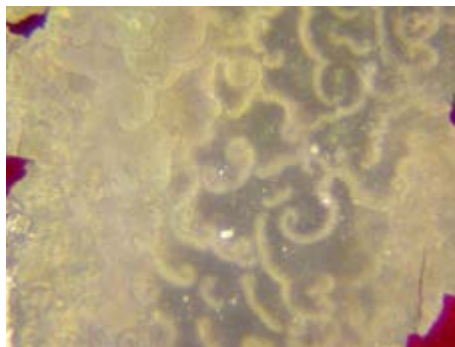
Таблица 4.4. Описание на фази при различни етапи на температурно третиране

Етап на темпериране	Установени фази
35°С (преди нагряване)	Ag, кубична; Ag ₃ In, хексагонална In ₄ Ag ₉ , кубична
150°С (след 5 h)	Ag, кубична; Ag ₄ In, кубична; Ag ₃ In, хексагонална; (In ₄ Ag ₉ , кубична, изчезва)
250°С (след 5 h)	Ag, кубична; Ag ₄ In, кубична; (Ag ₃ In, хексагонална, изчезва)
500°С (след 5 h)	Ag, кубична; (Ag ₄ In, кубична, изчезва) In ₂ O ₃ кубична, образува се
35°С (след нагряване)	Ag, кубична; In ₂ O ₃ , кубична

С нарастване на температурата броят на наличните фази в покритието намалява. При 150 °C фазата In_4Ag_9 изчезва и се регистрира появата на нова фаза Ag_4In . Тази фаза възниква в концентрационния интервал между α - и Ag_3In -фазите, вероятно като резултат от описаното от Straumanis и съавт. [57] нарастване на параметъра на решетката на α -фазата и повишаването на разтворимостта на индия с повишаване на температурата над 65 °C. При средна концентрация на индий от 12,8 тегл. % (минимални, респ. максимални стойности съответно 5,4 и 20,2 тегл. %) една металургично получена сплав със същия състав би трябвало да бъде хомогенна. При по-високи температури последователно изчезват една след друга хексагоналната Ag_3In -фаза (250 °C) и кубичната Ag_4In -фаза (500 °C). На тяхно място се появява кубичната оксидна фаза на индия – In_2O_3 , т.е. с увеличаване на температурата се постига известно разделяне на сплавните компоненти.



Фиг. 4.50. Дифрактограми на образец, показан на фигура 4.49 при различни температури.
 $2\theta = \text{от } 20 \text{ до } 140^\circ$



Фиг. 4.51. Оптично изображение на фолио с периодични пространствено-времени структури след нагряване до 500 °C и последващо охлаждане до 35 °C; средно съдържание на индий – 12 тегл. %, ширина на образца – 3 mm.

Положението на рефлексите (фигура 4.50) се отмества към по-малки ъгли при повишаване на температурата. Това се дължи на разширяването на решетката при повишаване на температурата и свързаното с това увеличение на междуплоскостните разстояния в нея.

При дифрактограмите при температури над 500 °C прави впечатление намалението на ширината на рентгеновите линии на отделните рефлекси. Това води до предположението, че кристалитите значително нарастват при превишаване на тази температура.

При температури над 500°C се образува In_2O_3 . Частта на In_2O_3 нараства при това с по-нататъшното увеличение на температурата (евентуално с нарастване на времето на термообработката).

От фигура 4.51 се вижда, че структурите по повърхността на едно сребърно-индиево фолио все още се виждат добре след термотретиране до 500 °C. Това означава, че те са съставени от фази, които са устойчиви до тази температура. Остава открит въпросът, дали показаните на фиг. 4.51 структури са останали като следи от по-богатите на индий сплавни фази Ag_3In , респ. Ag_4In след охлаждането или някоя от тях не се е появила отново при стайна температура.

4.4.2. Изследвания с метода на анодна линейна волтаперометрия

Изследванията с рентгено-структурен анализ оставиха някои нерешени въпроси, свързани с установяването на фазите, от които са съставени отделните зони на периодичните пространствено-времени структури, наблюдавани при определени условия по повърхността на електрода.

Затрудненията при определянето на локалния фазов състав в отделни участъци от покритието са свързани с мащаба на структурите, силната хетерогенност на покри-

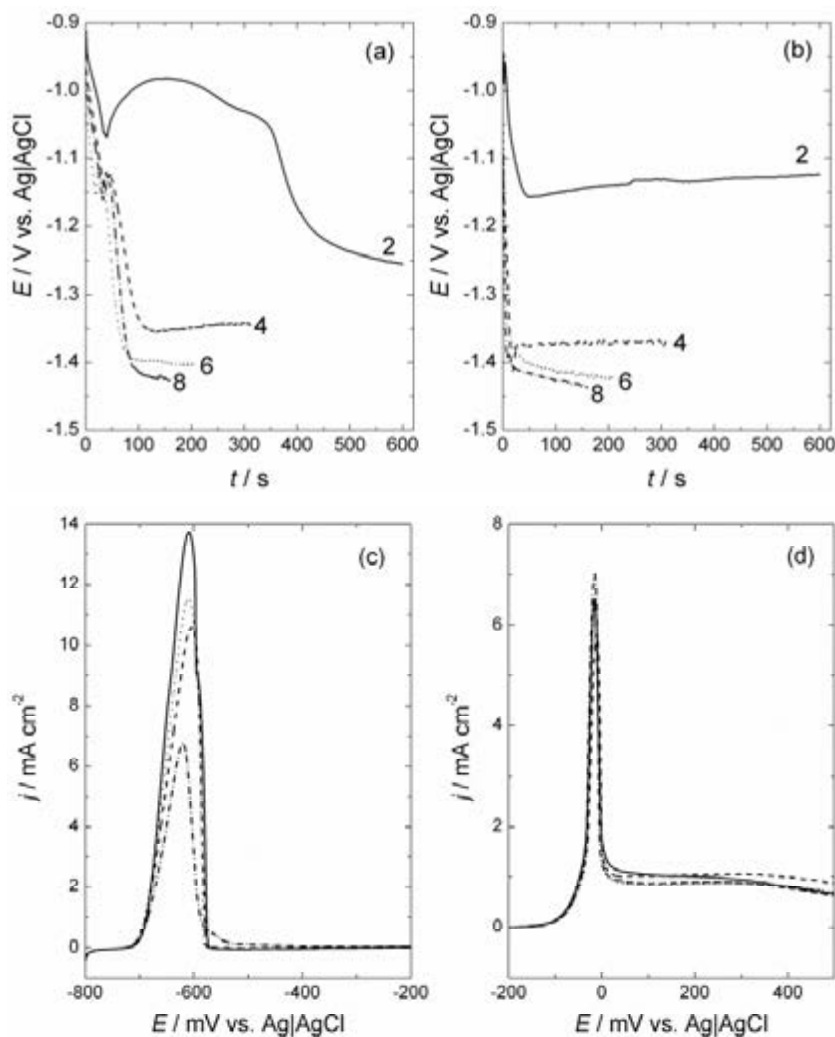
тието, наличието на повече от 2 фази едновременно в покритието, слабата разлика в морфологията на тъмните и светли зони на периодичните структури и др.

Една възможна *in situ* техника за електрохимично характеризиране на фазовия състав е анодната линейна сканираща волтаперометрия [44,50,58,59]. Тази техника се основава на електрохимичния принцип, че всяка фаза от дадено покритие има свой собствен потенциал на разтваряне в определен електролит и затова при нея се използва анодното разтваряне на тънък сплавен филм, при много ниска скорост на сканиране (1 mV s^{-1}), в специално подбран електролит.

В настоящия раздел е показан опит да се определи фазовия състав на сребърно–индиевите покрития в зависимост от условията на получаването им чрез прилагане на анодна линейна волтаперометрия и сравнение на резултатите с данните, получени с други конвенционални методи, като рентгеноструктурен анализ и сканираща електронна микроскопия. Разтварянето на отделните фази от покритията, съдържащи периодични пространствено–времеви структури е проследено и със светлинно-микроскопски изследвания.

Едно от необходимите условия за анализиране разтварянето на отделните фази на сплавната система сребро-индий чрез анодна линейна волтаперометрия е наличието на достатъчно голяма разлика между потенциалите на разтваряне не само на двата метала, но и на фазите съставлящи сплавното покритие. За намирането на такива условия се подбира подходящ електролит. Използваният при тези изследвания разтвор, в който бе извършено разтварянето на сплавта, съдържа $12 \text{ M LiCl} + 0,1 \text{ M HCl}$. Същият е подбран и успешно използван при изучаването на друга сребърна сплав – Ag-Pd [44]. Тази сплав се разтваря напълно, без пасивация на сребърната или паладиева фаза, като образуващият се комплекс на среброто, (най-вероятно AgCl_4^{3-}) е достатъчно силен – $1,2 \cdot 10^{-6}$. Вероятният комплекс на индия, който се образува в използвания разтвор за ALSV е InCl_2^+ , с константа на неустойчивост $5,9 \cdot 10^{-3}$ [28,44]. Предполага се, че здравината на този комплекс ще е достатъчна за свързване на индия при процеса на разтваряне.

С цел да се определи използваемостта на тока при отлагане на чистите метали, както и характеристиките на техните анодни поляризационни криви, In и Ag бяха отлагани от цианидни електролити при различни плътности на тока (2, 4, 6 и 8 mA cm^{-2} , като последната (8 mA cm^{-2}) бе използвана за отлагане и на сплавно покритие) при постоянно количество електричество $Q = 1,25 \text{ C cm}^{-2}$ и след това покритието бе разтваряно в гореописания хлориден разтвор.



Фиг. 4.52. (a) Галваностатични криви за електроотлагане на In от електролит $0,2 \text{ M InCl}_3 + 0,1 \text{ M D(+)-Glucose} + 1 \text{ M KCN}$; (b) Галваностатични криви за електроотлагане на Ag от електролит $0,04 \text{ M KAg(CN)}_2 + 0,1 \text{ M D(+)-Glucose} + 1 \text{ M KCN}$ (плътностите на тока са обозначени на фигурите в mA cm^{-2}); двата метала са отложени при постоянно количество електричество $1,2 \text{ C cm}^{-2}$; (c) анодни поляризационни криви на разтваряне на In ($v = \text{mV s}^{-1}$) в $12 \text{ M LiCl} + 0,1 \text{ M HCl}$ на покрития, при чието отлагане са регистрирани кривите на същата фигура (a); (d) анодни поляризационни криви на разтваряне на Ag (1 mV s^{-1}) в $12 \text{ M LiCl} + 0,1 \text{ M HCl}$ на покрития, при чието отлагане са регистрирани кривите на същата фигура (b).

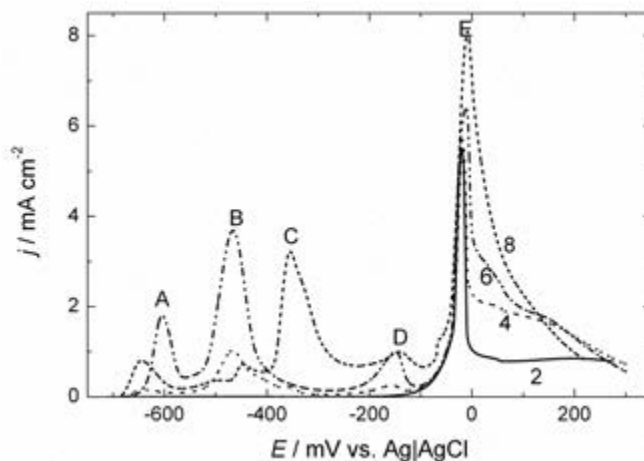
Фигури 4.52 *a,b* показват галваностатичните криви при отлагане на In и Ag. При електроотлагането на индий, незабавно след началото на процеса на отлагане се наблюдава остър пик при всички приложени плътности на тока. Такова поведение още в първите няколко секунди след началото на процеса обозначава първоначалния процес на зародишообразуване на In [60,61]. За най-малката приложена плътност на тока (2 mA cm^{-2}) времето на преход, отнасящо се до друг процес (в този случай водородоотделяне) е около 350 s, докато за по-високи плътности на тока това време е около 50-60 s, като преходът е съпроводен с рязка промяна на потенциала около $-1,4 \text{ V}$, показваща много интензивно водородоотделяне. В случай на електроотлагане на Ag преходният период е много кратък.

На фигура 4.52 *c,d* са представени кривите на разтваряне на покрития съставени от чист индий, респ. сребро. Покритията са отложени при различни плътности на тока, но с еднакво количество електричество ($Q = 2,5 \text{ C cm}^{-2}$). Тяхната дебелина не надвишава $0,2 \text{ }\mu\text{m}$ за индия и $0,5 \text{ }\mu\text{m}$ за среброто.

При анодните криви, получени при разтварянето на покритията от чистите метали, се регистрира голяма разлика между потенциалите на получените пикове. Както е установено и в изследвания, отнасящи се до други сплавни системи [58,59] и в този случай по-отрицателният елемент се разтваря напълно при по-отрицателни потенциали – (In – при -660 mV , а среброто – при -20 mV). Необходимо е да се отбележи, че при отлагането на индия, с увеличаване плътността на тока, катодния добив по ток за индия намалява и това е свързано с увеличаване на съпътстващото водородоотделяне, както и с намаленото количество разтворен индий от покритията отложени при по-високи токове. Бе установено, че използваемостта на тока за индий намалява с увеличаване на плътността на тока от 78% при 2 mA cm^{-2} до 39% при 8 mA cm^{-2} . В случая на разтваряне на Ag такъв анализ не може да бъде приложен, тъй като не може да бъде разтворено цялото количество сребро, поради образуване на AgCl върху сребърния слой при потенциали по-положителни от 0 mV (рамо на пика, което не завършва до нулева стойност на тока – фиг. 4.52a). Необходимо е да се отбележи, че подобен ефект не е регистриран в случай на разтваряне на сплав Ag-Pd [44]. Най-вероятно причина за това е разликата в работните температури на електролита (в настоящето изследване експериментът е провеждан при стайна температура, докато в случай на работа със сплав Ag-Pd [44] (работната температура е $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$, т.к. при по-висока температура разтворимостта на AgCl във висока концентрация на хлоридни йони (12.1 M) е по-висока [62] и затова AgCl не се утаява.

На основание на експерименталните резултати, както и на основание на литературни данни [44,58,59] може да се предположи, че пиковете на разтваряне на известните от фазовата диаграма фази ще бъдат разположени при стойности на потенциалите, намиращи се между тези на чистите метали. Обозначенията на фазите, както бе споменато в част 4.4.1 са приети в съответствие на фазовата диаграма на Campbell (вж. фиг. 4.42).

Фигура 4.53 показва криви на разтваряне на сплавни покрития, получени при разтваряне на отложени от цианидни електролити при различни плътности на тока ($2, 4, 6$ и 8 mA cm^{-2}) покрития, получени при постоянно количество електричество ($Q = 1,25 \text{ C cm}^{-2}$).



Фиг. 4.53. Анодни поляризационни криви на разтваряне на сплавно Ag-In покритие, $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$, отложено при различни плътности на тока (2, 4, 6 и 8 – маркирани на фигурата, в mA cm^{-2}), при постоянно количество електричество $Q = 1,25 \text{ C cm}^{-2}$.

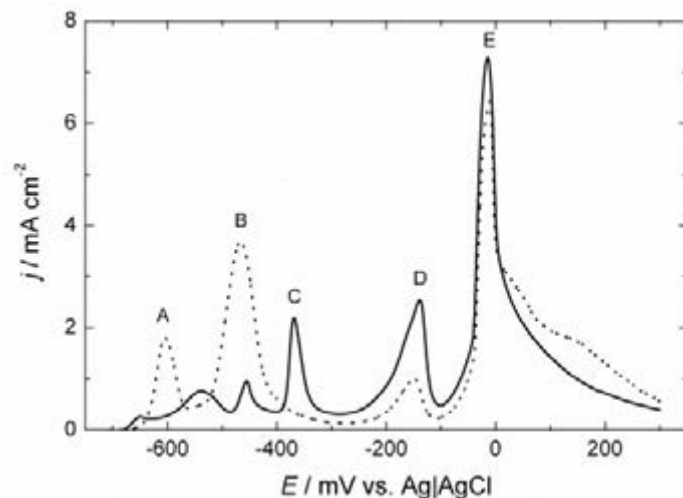
Крива 2 (номерът на кривата отговаря на приложената при отлагане плътност на тока) е получена при разтваряне на покритие, отложено при 2 mA cm^{-2} . Покритието е светло и гладко. Изследванията на състава на сплавта показват, че средното процентно съдържание на индий в такава проба може да достигне до около 4 тегл. %. Кривата при разтваряне показва наличието на 1 пик (пик E), съответстващ на фазата на среброто, която е хомогенна до 21,3 тегл. % In.

Крива 4 е получена при разтваряне на покритие отложено при плътност на тока 4 mA cm^{-2} , като съставът на покритието показва средно съдържание на индий 20,5 тегл. %. В горната част на образеца покритието визуално е хетерогенно. При измерване на елементния състав на такъв образец е установено, че в различни негови участъци съдържанието на индий варира между 11 и 27 тегл. %. При този процентен състав освен наличието на сребърната фаза (пик E) е вероятна появата и на γ - и ϵ - фазите на сплавта (наличие на пикове A и B).

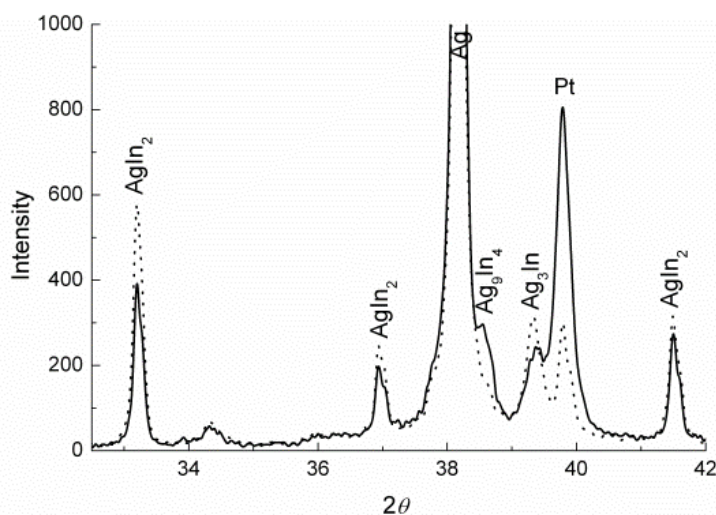
При отлагане при плътност на тока 6 mA cm^{-2} (крива 6) съдържанието на индий в отделни участъци от покритието достига до 65 тегл. %, като средното съдържание на индий в образеца възлиза на 47,2 тегл. %. Наличието на пиковете на чистия индий и на другата, богата на индий ϕ -фаза е напълно обяснимо (пикове A и B).

С увеличаване на плътността на тока до 8 mA cm^{-2} (крива 8), тенденцията се нарушава и обемната част на фазите, богати на индий намалява (пикове A и B), за сметка на увеличението на частта на по-богатите на сребро фази (пик C). Подобно поведение е наблюдавано при отлагането на сплав сребро–индий от електролит с увеличена концентрация на сребро – 0,08 M, но със същата концентрация на индий – 0,02 M In. Покрити-

ето в този случай е силно хетерогенно и на места се появяват периодични пространствено-времени структури.



Фиг.4.54. Анодни линейни поляризационни криви при разтваряне на сплав Ag-In, $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$ при $0,6 \text{ A dm}^{-2}$; крива, обозначена с пунктирна линия – веднага след отлагане, крива, обозначена с плътна линия – след престояване на образеца повече от 20 часа в ексикатор.



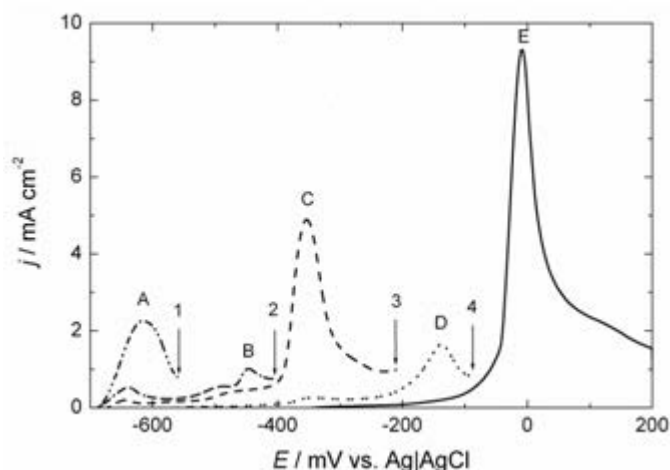
Фиг. 4.55. Рентгенови дифрактограми на образец, отложен при плътност на тока $0,6 \text{ A dm}^{-2}$ (съответстващ на условията на отлагане, описани в подфигурния текст на фиг. 4.54); крива, обозначена с пунктирна линия – веднага след отлагане, крива, обозначена с плътна линия – след престояване на образеца повече от 20 часа в ексикатор.

Описаните по-горе експерименти са провеждани веднага след отлагането на сплавното покритие и старателното му измиване с дестилирана вода. Процесът на разтваряне е провеждан не по-късно от 5 минути след отлагането на покритието. С цел установяване на влиянието на процеса на стареене на слоя е проведен експеримент с 2 образеца, отложени при едни и същи условия при $0,6 \text{ Adm}^{-2}$ (виж крива 6, фигура 4.53). Единият образец е подложен на разтваряне веднага след отлагането, а другият – след съхраняване в ексикатор в продължение на 20 часа.

На фигура 4. 54 са сравнени кривите на разтваряне на 2-та образеца. Ясно се вижда, че един от пиковете отсъства в прясно отложения и веднага разтворения образец, докато в престоляния 20 часа образец се наблюдава намаляване на двата пика, съответстващи на по-отрицателните фази. Направен е и паралелен аналогичен експеримент, като 2-те проби не са разтваряни, а са изследвани чрез рентгенова дифракция.

От рентгенограмите (фиг. 4. 55) става ясно, че в престоляният образец освен ϕ -фазата AgIn_2 и γ -фазата Ag_3In се е появила и ϵ -фазата In_4Ag_9 , която не се регистрира в прясно отложената и веднага подложена на рентгеново изследване проба. Подобен процес на фазова трансформация е наблюдаван при подобни изследвания на сплавта Cu-Cd [63]. На този етап е установено, че ϵ -фазата In_4Ag_9 се появява до около 1 час след отлагането на образеца.

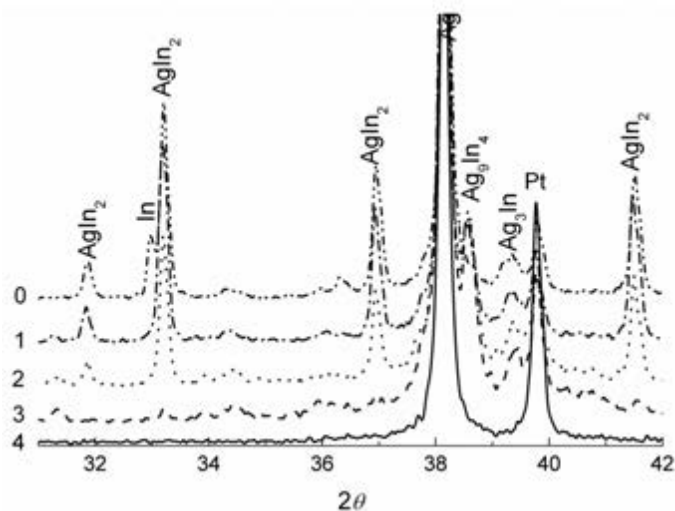
С цел да се идентифицират фазите, съответстващи на пиковете при разтварянето, бе проведен следния експеримент: сплавно покритие (достатъчно хетерогенно) бе отложено при 8 mA cm^{-2} и бе разтваряно така, че от начален потенциал -800 mV първо бе разтворена фазата до потенциалите, съответстващи на пик А; при следващото разтваряне началния потенциал отново е същия (-800 mV), разтварят се първият (А) и втория (В) пикове; при третия ход се разтварят пикове А, В и С; следва ход с разтваряне на пикове А, В, С и D, като накрая, при последното разтваряне се разтваря остатъка от сплавта, регистриран при пик Е. Резултатите на тези експерименти са показани на фигура 4.56. След разтваряне на пик А (до потенциали, обозначени със стрелка 1), при втория ход (до потенциали, обозначени с 2), пик А се появява като много малък пик върху анодната крива, докато пик В е почти същия, като този обозначен на фигура 4.54. При следващия ход тези два пика са все още видими, докато пик С става още по-добре дефиниран. След разтваряне на фазата, съответстваща на пик С, пиковете А и В изчезват, пик С е вече много малък, докато пик D е аналогичен с този на фигура 4,54. Накрая, при последната анодна крива няма видими пикове, с изключение на пика на чистото сребро.



Фиг. 4.56. Последователни криви на разтваряне на сплавно покритие Ag-In ($v = 1 \text{ mV s}^{-1}$), отложено при $Q = 1,25 \text{ C cm}^{-2}$ при плътност на тока 8 mA cm^{-2} (пунктирна линия на фиг 4,54).

1 – разтваряне на първата фаза; 2 – разтваряне на първата и втора фази; 3 – разтваряне на първата, втора и трета фази; 4 – разтваряне на първа, втора, трета и четвърта фази. плътна линия – разтваряне на остатък от неразтвореното покритие.

Два други образеца бяха отложени (и разтворени) при същите условия. Един от тях бе изследван чрез рентгенова дифракция около 7 минути след отлагане (разтваряне) (фиг 4. 57), и друг – със сканираща електрона микроскопия около 10 минути след електроотлагане (разтваряне) – (фиг. 4.58).



Фиг. 4.57. Рентгенови дифрактограми на сплавно Ag-In покритие ($v = 1 \text{ mV s}^{-1}$) отложено при плътност на тока 8 mA cm^{-2} с $Q = 1,25 \text{ C cm}^{-2}$ (прекъсната крива на фиг. 4.53).

0 – веднага след отлагането; 1 – след разтваряне на първата фаза; 2 – след разтваряне на първата и втора фази; 3 – след разтваряне на първа, втора и трета фази; 4 – след разтваряне на първа, втора, трета и четвърта фази.

Рентгеновите изследвания на първата проба показват наличието на фазите In, Ag, AgIn_2 и Ag_3In (фиг. 4 57, крива 0). При електронномикроскопските изследвания на втория образец под микроскоп на неговата повърхност е очертан участък, който е наблюда-

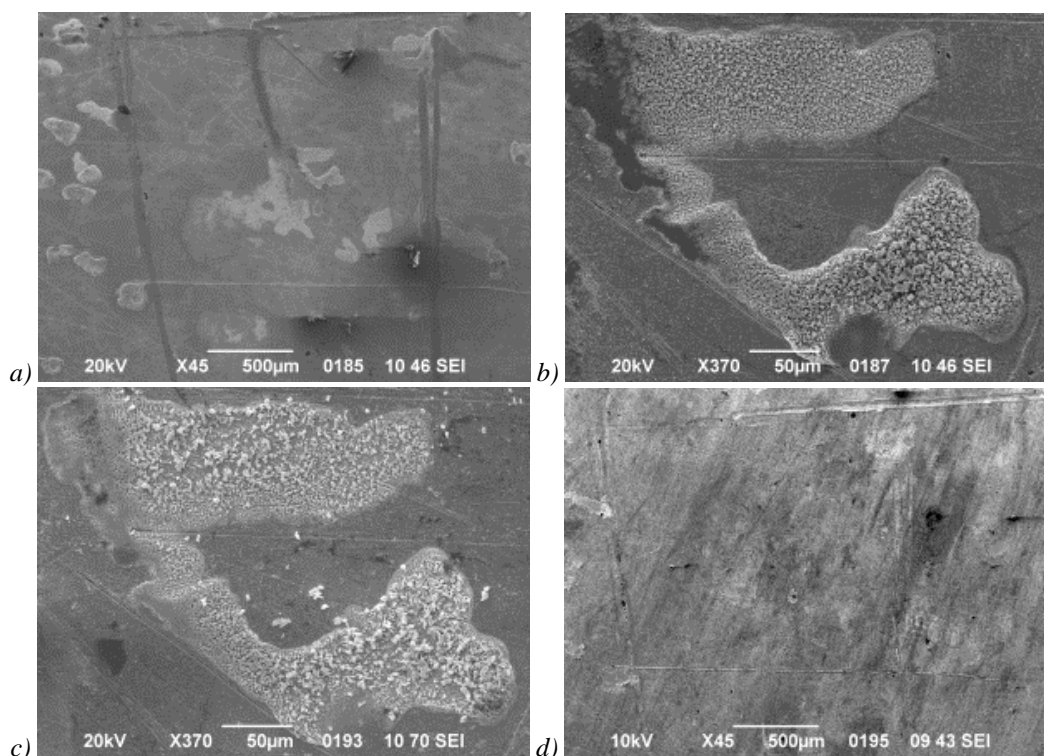
даван в процеса на разтваряне. Електронно-микроскопското изображение на този участък е представено на фигура 4.58a, а ЕДАХ анализът в този участък показва наличието на около 46 тегл. % индий. Морфологията на един характерен детайл от този участък е представена на фигура 4.58b. Върху повърхността на този детайл ЕДАХ анализът показва около 28 тегл. % индий, което означава, че тези детайли са значително по-богати на сребро от околните участъци от повърхността на образеца.

След регистрирането на рентгенограмата на първия образец, същият бе подложен на разтваряне в интервала на потенциали между -0,8 и -0,56 V. След това бе снета нова рентгенограма на същия образец. Тя показва отсъствието на фазата на чистия индий (фиг. 4. 57, крива 1). Поради това може да се предположи, че първият пик на анодната крива съответства на разтваряне на чистия индий. На втората рентгенограма се регистрира и появата на ϵ -фазата In_4Ag_9 . Тъй като всяко рентгенографско изследване се извършваше в продължение на около 30 минути, а също така имайки предвид и ниската скорост на развивка на потенциала при разтварянето на покритието, може да се предположи, че достатъчно време е било налице, за да се извърши процес на фазова трансформация, в резултат на която се е появила ϵ -фазата.

Последващото разтваряне, вече при потенциали между -0,8 и -0,4 V показва, че относително много малка част от фазата, разтваряща се при потенциала на първия пик е останала неразтворена, поради което при този потенциал се регистрира малък пик на разтваряне (сравни с крива 0). Рентгеновата дифрактограма (крива 2, фигура 4.57) снета след този етап на разтваряне не показва изчезването на някоя друга фаза. Може да се предположи, че е налице известно намаление на обемната част на фазата AgIn_2 .

Следващото разтваряне на образеца в областта от потенциали между -0,8 и -0,2 V (фиг. 4.56, крива 3) показва, че голяма част от покритието се разтваря при потенциала на третия пик и съгласно рентгенограмата (фиг. 4.57, крива 3) ϕ -фазата AgIn_2 е изчезнала. В покритието са останали само фазите α , γ (Ag_3In) и ϵ (In_4Ag_9).

След следващото разтваряне в областта на потенциали между -800 mV и -90 mV (фигура 4.56 до граничен потенциал, обозначен с 4) дифрактограмата показва отсъствие на какъвто е пик на индий-съдържаща фаза, като се регистрират само характеристични пикове на Ag и Pt (Фиг. 4 57, крива 4).



Фиг. 4.58. Електронно-микроскопско изображение на повърхност на покритие, отложено при плътност на тока 8 mA cm^{-2} : (a) и (b) – веднага след разтваряне; (c) – след разтваряне на първа, втора, трета и четвърта фази (същия участък, както на фигура 4.58b); (d) – след разтваряне на остатък от неразтвореното покритие (същата площ, както на фиг. 4.58a).

Електронно-микроскопското изображение на образец след 4-то разтваряне (до граничен потенциал 4, -90 mV) е представено на фигура 4.58c. Някои от кристалитите, принадлежат на една или повече фази от сплавта са разтворени. ЕДАХ анализът показва в този случай отсъствие на индий.

Изображението на образца след 5-то разтваряне е представено на фигура 4.58d. Видно е отсъствието на характеристични елементи от фигури 4.58a-c, т.е. всички фази в покритието, вкл. Ag са разтворени.

На основание на проведените експерименти (фиг. 4.54, 4.57 и 4.58) може да бъде направен извода, че потенциалите на пиковете В, С, D и Е не се променят нито при покрития от сплавта, отложена при различни плътности на тока, нито при покрития, получени след престояване (Фиг. 4.54 и 4.55). Единствено потенциалът на пик А се променя. Този пик се отнася до разтваряне на чистия In и неговата стойност се влияе от нехомогенността на разпределение на индия в покритието, както и от фазовата трансформация, която се случва през първите 10 минути след електроотлагането. В резултат на този процес пикът се трансформира в два малки пика (фигура 4. 54). Фазата на чистия In се регистрира на дифрактограмата само в свежо сплавно покритие, електроотло-

жено при 8 mA cm^{-2} , докато в другите изследвани образци чист In не се регистрира. Най-вероятната причина за такова поведение е фактът, че позицията на индия на дифрактограмата е много близо до пика, съответстващ на AgIn_2 и така те не могат да бъдат разделени, ако количеството In в покритието е достатъчно малко. Друго интересно явление е появата на пик С само на анодната крива на образец, отложен при 8 mA cm^{-2} , както и за образец, оставен в ексикатора за 20 h (фигури 4.54 и 4.55). Най-вероятно е, че за образуване на фазата, отговаряща за този пик е необходимо време да бъде оформена чрез фазова трансформация (за сметка на пикове А и В) и че тези условия са изпълнени след престой, както и отлагане при 8 mA cm^{-2} . Имайки предвид нехомогенното разпределение на In в покритието, това би могло да бъде причина за образуване и регистриране на фазата, съответстваща на пик С само при определени условия на електроотлагане. В същото време е очевидно, че разтварянето на чистото Ag (пик Е) не се ограничава с единичен пик, а той е разделен на остър пик и рамо, които се отнасят към разтваряне на сребро и образуван в малки количества AgCl при потенциали по-положителни от 0 mV.

Следователно, от кривите, показани на фигури 4.53, 4.54 и 4.56, както и резултатите от рентгеновата дифракция, показани на фиг. 4.55 и 4.57 може да се направят следните изводи:

Пик А се отнася към фазата на чистия In

пик В – за ϕ – фазата (AgIn_2);

пик С – ε – фазата (Ag_9In_4);

пик D може да бъде свързан с γ – фазата (Ag_3In);

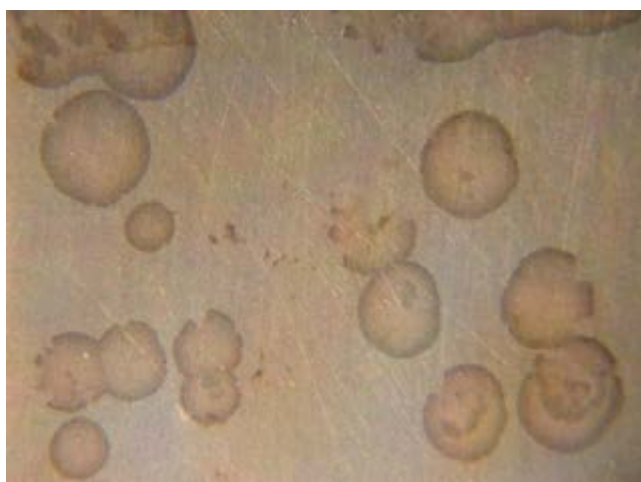
пик Е съответства на чистото Ag и /или на α фазата на сплавната система.

Предвид фазовата диаграма на сплавната система Ag-In (фиг. 4.42) изглежда, че всяка фаза съществува в широк диапазон от тегловни проценти и тясна област на хомогенност, като областта от потенциали на всяка фаза, регистрирана чрез анодната линейна волтаперометрия зависи от областта на процентния състав на съответната фаза в покритието. Тъй като разпределението на In в покритието е нехомогенно, може да се очаква промяна в позициите на някои пикове на анодните поляризационни криви.

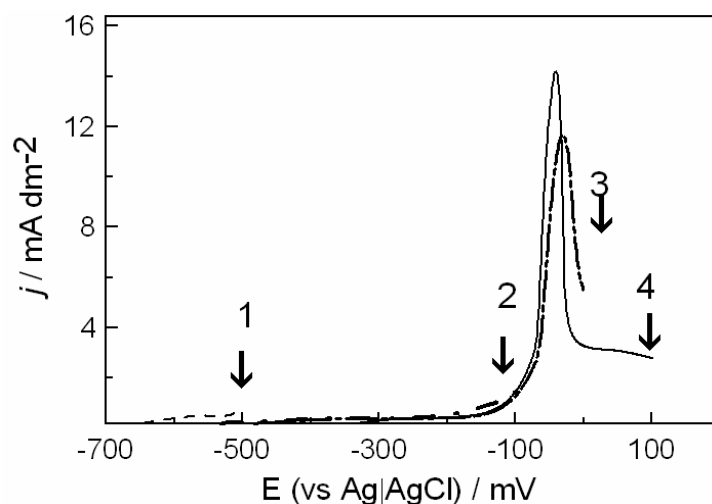
Налице е много добро съответствие на резултатите, получени при анодното разтваряне на сплавта и тези, получени при рентгеновата дифракция при анализиране на фазовия състав на сплавните покрития сребро-индий. Затова бе направен опит да се определи фазовия състав на отделните зони от появяващите се периодични пространствено-времени структури по повърхността на сплавното покритие. За целта върху плати-

нов електрод бе отложено покритие, с ясно видими периодични пространствено-времени структури. На фиг. 4.59 е представена оптична снимка на зараждащите се структури.

След отлагане покритието бе подложено на анодно разтваряне. Областите на разтваряне бяха определени на основание на предните експерименти по разтваряне на сплавни покрития (вж. фигура 4.53, 4.56), където се установи, че всяка фаза на сплавната система има собствен пик на разтваряне в областта на потенциали от -700 mV до $+100$ mV. Всяко разтваряне започва от -800 mV и е осъществено със стъпка 100 mV в положителна посока. Някои от така получените анодни поляризационни криви са представени на фигура 4.60.

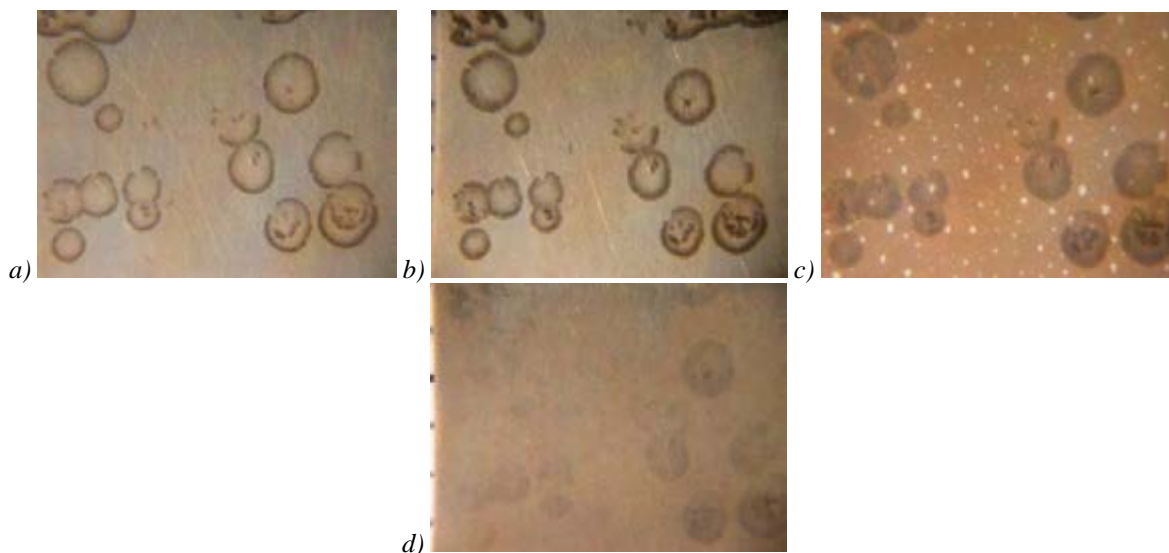


Фиг. 4.59. Оптично изображение на Ag-In покритие, отложено от електролит при $0,55$ A dm^{-2} от електролит $0,2$ M $InCl_3$ + $0,1$ M D(+)-Glucose + 1 M KCN + $0,08$ M Ag. Време на отлагане 5 минути. Ширина на изображението – 7 mm.



Фиг. 4.60. Анодни линейни поляризационни криви на разтваряне на покритие Ag-In, показано на фигура 4.59 ($v = 1$ mV s^{-1}); 1 – разтваряне до -500 mV; 2 – разтваряне до -100 mV, 3 – разтваряне до 0 mV (пикът на разтваряне принадлежи на α -фазата); 4 – разтваряне до $+100$ mV (разтваряне на остатъка от покритието).

Оптичните изследвания на образеца са осъществени върху един и същ участък на повърхността – фигура 4.61a. След разтварянето до потенциал от -100 mV (фигура 4.61b), обозначен със стрелка 2 на фигура 4.60 периодични пространствено-времени структури все още се виждат ясно на повърхността на електрода. Би могло да се заключи, че те не са формирани от чист In, ϵ (In_4Ag_9) и ϕ (AgIn_2) фазите, защото пиковете на тези фази са разположени при по-отрицателни потенциали. На фигура 4.61 c,d са показани оптичните изображения, получени след разтваряне на покритието до потенциал от 0 mV (фигура 4.61c) и $+100\text{ mV}$ (фигура 4.61d), съответно. Структурите започват да изчезват едва след достигане на потенциал от 0 mV , което съответства на разтварянето на α -фазата (Ag). От направените дотук изследвания, както и описаните в раздел 4.4.1 (високотемпературен експеримент с рентгенова дифракция би могло да се направи извода, че структурите са съставени от фазата Ag_3In и α -фазата (Ag).



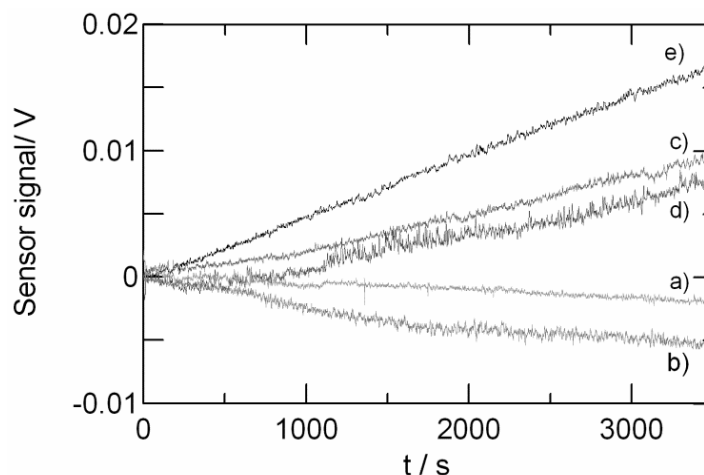
Фиг. 4.61. Оптични изображения на повърхността на електрода, показана на фигура 4.59 след разтваряне до (вж фиг. 4.60) (a) -500 mV (стрелка 1) (b) -100 mV (стрелка 2); (c) 0 mV (стрелка 3); (d) 100 mV (стрелка 4).

4.5. Свойства на сплавните покрития

При изследване на свойствата на сплавните покрития, същите са отлагани от цианиден електролит със състав: $0,2\text{ M InCl}_3 + 0,1\text{ M D(+)-Glucose} + 1\text{ M KCN} + 0,08\text{ M KAg(CN)}_2$. С изключение на измерванията на електрическото контактно съпротивление и на силите на осъществяване на контакт щифт–букса, останалите измервания на свойствата са проведени върху покритията, получени при измерване на вътрешните напрежения, така че данните от отделните измервания могат да се сравняват непосредствено.

Вътрешни напрежения

При отлагане на сребърни галванични покрития от цианидни електролити са регистрирани положителни вътрешни напрежения (напрежения на опън). Подобна тенденция е характерна и за покритията, получени от използвания електролит за отлагане на сплавта в отсъствие на индий (фиг. 4.62).



Фиг. 4.62. Изменение на сензорния сигнал с времето в електролит за отлагане на сплавта, съдържащ сребро и индий поотделно и заедно в зависимост от различни плътности на тока, от електролит: (a) $0,2 \text{ A dm}^{-2}$ – в отсъствие на сребро; (b) $0,8 \text{ A dm}^{-2}$ – в отсъствие на сребро; (c) $0,2 \text{ A dm}^{-2}$ – в електролит за отлагане на сплавта; (d) $0,8 \text{ A dm}^{-2}$ – в електролит за отлагане на сплавта; (e) $0,2 \text{ A dm}^{-2}$ – в отсъствие на индий.

Фигура 4.62 показва незначителните изменения на вътрешните напрежения при изменение на катодната плътност на тока. За вътрешните напрежения, както на сплавни сребърно–индиеви покрития, така и на чисти индиеви покрития, в литературата не бяха намерени данни. Съгласно Tushinsky и съавт.[35] електроотлаганите метали (при стационарни условия на електролиза и без органични добавки в разтвора) могат да бъдат разделени в три групи в съответствие с т.нар. критерий K_p (таблица 4.3.).

Металите от първата група се характеризират със силни междуатомни връзки, електрокристализират при високо свръхнапрежение на катода и имат положителни вътрешни напрежения. За разлика от тях, металите от трета група имат слаби междуатомни връзки, кристализират при ниско свръхнапрежение и се отлагат с отрицателни вътрешни напрежения (напрежения на свиване).

Таблица 4.5. Структура и вътрешни напрежения на електроотложени метали

Група	$K\rho$	Метали	Вътрешни напрежения [MPa]	Размер на кристалите, cm	Преобладаващи дефекти
1	7-40	Re, Ru, Rh, Cr, Pt, Pd, Fe, Co, Ni, Mn	+(100-1100)	$10^{-4} - 10^{-6}$	Ваканции
2	2-11	Cu, Au, Ag, Sb, Ga	+/(10-200)	$10^{-3} - 10^{-5}$	Ваканции и междувъзлови атоми
3	1-5	Zn, Pb, Cd, Bi, Sn, Tl, In	-(1-80)	$10^{-2} - 10^{-3}$	Междувъзлови Атоми

$$K\rho = \sqrt{\frac{\Delta U z E \rho}{A}} \left[\frac{J^{1/2} \cdot V^{1/2}}{cm^3} \right]$$

където ΔU е топлина на топене, z е валентност, E – потенциал на отлагане, ρ – плътност, A – атомна маса на съответния метал.

Що се отнася до металите от втора група, то те могат да имат както отрицателни, така и положителни вътрешни напрежения. Когато тези метали имат силно междуатомно взаимодействие, те се отлагат при ниско свръхнапрежение, а когато имат слаби междуатомни взаимодействия, покритията се отлагат при високи свръхнапрежения, или се характеризират с междинни стойности на параметрите, в сравнение с металите от първа и трета групи

Съгласно таблица 4.3, индийят е метал, при който е вероятно възникването на вътрешни напрежения на натиск (на свиване), която тенденция се потвърждава и при настоящия електролит (фиг. 4.62a). С увеличаване плътността на тока в електролит, съдържащ само индий, се наблюдава незначително нарастване на вътрешните напрежения на свиване (фиг. 4.62b). Стойността на възникващите вътрешни напрежения е значително по-малка от тази на покрития от бисмут [64], който също е метал от третата група, съгласно таблица 15 и показва вътрешни напрежения на свиване в отсъствие на сребро.

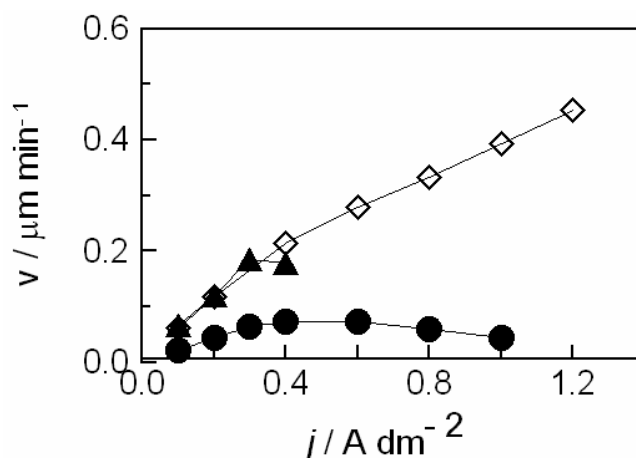
В покритията, отложени от електролит за отлагане на сплавта при плътност на тока $0,2 \text{ A dm}^{-2}$ (фиг. 4. 62c) средното съдържание на индий не е по-голямо от 4 тегл. % индий. Получените покрития са бели и матови. При $0,8 \text{ A dm}^{-2}$, (фиг. 4.62 d) където средното съдържание на индий в покритието е 22 тегл. %, вътрешните напрежения остават положителни, с незначителни изменения към по-малко положителна стойност. Трябва да се отбележи, че вътрешните напрежения в изследваните покрития от отделните метали и сплавта са с много ниска абсолютна стойност, което е типично за тях. По

повърхността на отложените при високи плътности на тока сплавни покрития се забелязват тъмни зони и поява на пространствено-времени структури под формата на вълни и спирали.

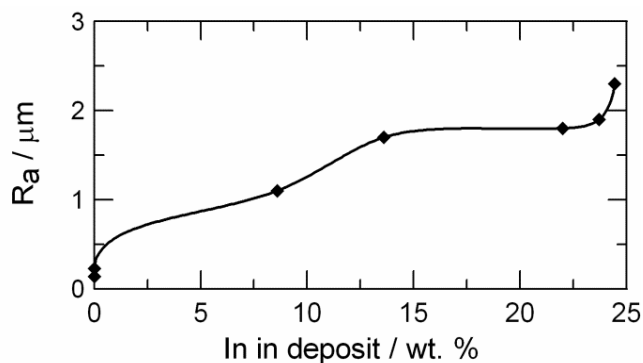
Изследванията на фазовия състав на сплавните покрития, получени от този електролит (ср. част 4.4) показват, че покритието е многофазно. Покритията, съдържащи тези сребърно–индиеви фази имат незначителни положителни вътрешни напрежения (напрежения на опън), каквито са характерни и за чистото сребро, т.е. приносят на среброто за получените стойности на вътрешните напрежения е по-голям, от този на индия. При системата Ag-Sb, с високо съдържание на антимон в покритието, също се регистрират положителни вътрешни напрежения при проявата на явления на самоорганизация, но там е показано, че ефектът е свързан с появата на друга фаза от сплавната система [42]. Необходимо е обаче да се отбележи, че при системата сребро–антимон вътрешните напрежения са на около два порядъка по-големи, от тези при сплавта сребро–индий.

Скорост на отлагане

На фиг. 4.63 е представена зависимостта на скоростта на отлагане на сплавта от катодната плътност на тока. Скоростта на отлагане на сребро нараства с увеличаване на плътността на тока (фиг. 4.63), но поради ниските концентрации на сребро в електролита не могат да бъдат получени данни за по-широк диапазон от плътности на тока. Скоростта на отлагане на индий в отсъствие на сребро не надвишава $0,1 \mu\text{m min}^{-1}$ и незначителното изменение с увеличаване плътността на тока е свързано с ефекта на отделянето на водорода (фиг. 4. 63).



Фиг. 4.63. Влияние на плътността на тока върху скоростта на отлагане на Ag и In поотделно и заедно, (▲) в отсъствие на индий; (●) в отсъствие на сребро; (◇) сплавен електролит.



Фиг. 4.64. Зависимост на микрограпавостта на отложеното покритие от съдържанието на индий

За сплавните покрития скоростта на отлагане достига до $0,4 \mu\text{m min}^{-1}$, която стойност е по-малка от тази при отлагането на сплавите Ag-Sb и Ag-Bi. При високи плътности на тока се наблюдава отклонение от първоначалния линейен ход на кривата. Причините за това могат да се търсят в различния катоден добив по ток за двата метала. Подобно отклонение от линейния ход на кривата се наблюдава при отлагането на сплавта сребро-антимон [42], докато аналогичното изследване на сплавта сребро-бисмут показва [64], че скоростта на отлагане нараства линейно с увеличаване плътността на тока.

Микрограпавост

Фигура 4.64 показва микрограпавостта (Ra) на отложените покрития в зависимост от процентното съдържание на индий в покритието.

Усреднената стойност на грапавостта (измервана в горната, средна и долна части на 7-сантиметровия електрод) достига до $2 \mu\text{m}$. Явно е, че увеличаването на концентрацията на индий води до увеличаване на грапавостта на покритието. В този случай повишаването на концентрацията на легиращия елемент има противоположен ефект в сравнение със зависимостта при сплавта Ag-Sb [42], където блясъкообразуващото действие на антимона води до намаляване на грапавостта.

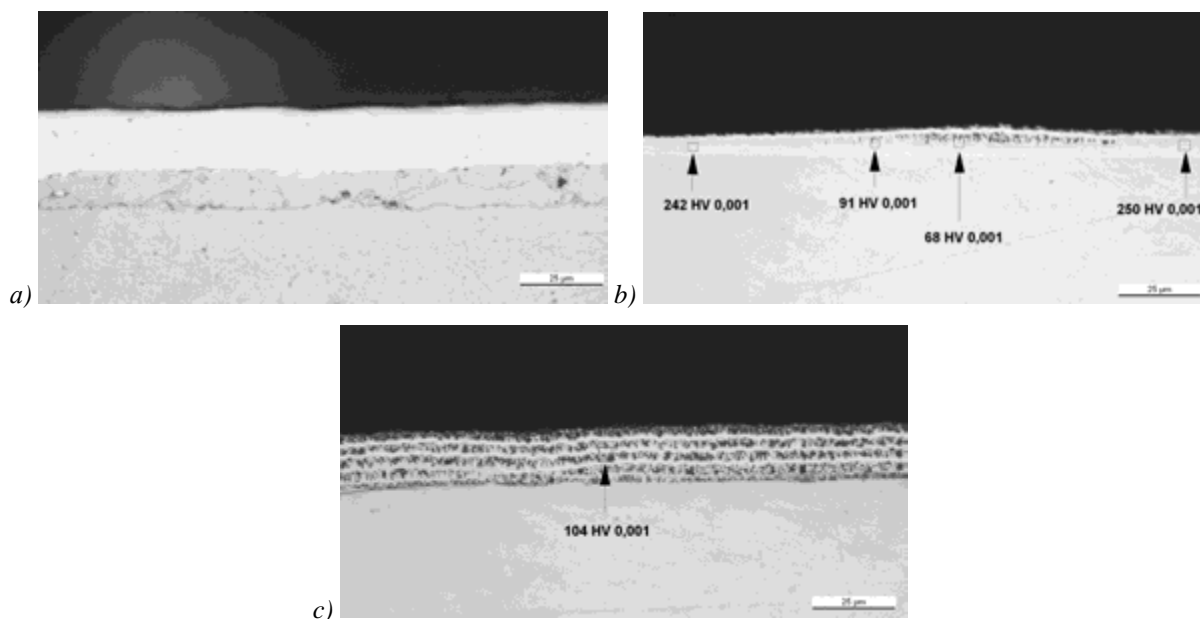
Микротвърдост

Измерванията на микротвърдостта на сплавта са свързани със затруднения поради грапавостта на меката сплав и проблемите, свързани с получаване на качествен отпечатък от Викерсовата пирамида. Микротвърдостта на индиево-бедните участъци на образеца, получен при ниски плътности на тока е около 700 N mm^{-2} . Тази стойност е поне два пъти по-малка от стойността, получена при изследване на сплав Ag-Bi [64]. В тъмните участъци на образеца, с по-високо съдържание на индий, микротвърдостта е

дори по-ниска – около 450 N mm^{-2} . Получените покрития са изключително меки и затова при плътности на тока над $0,2 \text{ A dm}^{-2}$ е невъзможно да се измери микротвърдостта коректно със същата апаратура (Durimet II (Leitz)). Тези трудности бяха преодоляни с измерване на микротвърдостта в шлиф от получените покрития (Фиг. 4.65 a-c).

Резултатите показват, че при ниски плътности на тока – $0,3 \text{ A dm}^{-2}$ (Фиг. 4.65a), където съдържанието на индий е около 2 тегл.%, микротвърдостта е почти еднаква във всички участъци на покритието и има стойност, типична за тази на чистото сребро – около 940 N mm^{-2} . Голямата разлика в стойността на микротвърдостта в различните участъци на покритието, получена при различни плътности на тока (Фиг. 4.65b) отново показва, че в дълбочина покритието е многофазно.

Вероятно, високата стойност на микротвърдостта до 2500 N mm^{-2} (фиг. 4.65b) се отнася то твърдия разтвор на сплавната фаза, когато сребърната решетка е разпъната от включените в нея индиеви атоми, като в същото време по-ниските стойности са измервани в областите на богатите на индий фази в покритието. Фигура 4.65c показва ламеларна структура на отложените покрития, което показва определена осцилативност на някои от параметрите на електрохимичния процес.

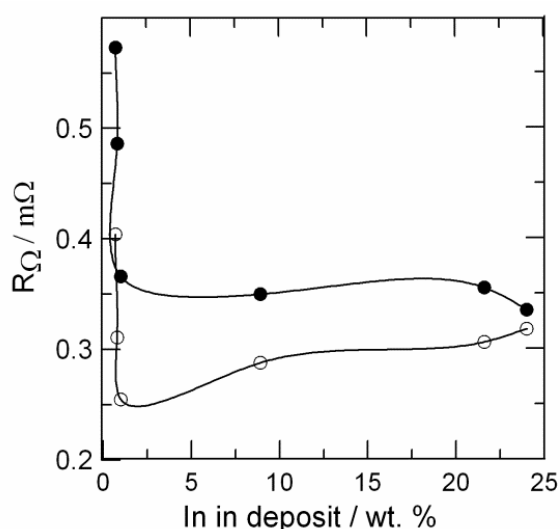


Фиг. 4.65. Оптични изображения на шлифове на покрития, отложени при: (a) $0,5 \text{ A dm}^{-2}$ (покритие, показано на фиг. 4.45) и (b), c) – при $0,9 \text{ A dm}^{-2}$ (покритие, показано на фиг. 4.46)

Електрическо контактно съпротивление

Електрическото контактно съпротивление е измервано върху контактни щифтове с дължина 14 mm и диаметър 4 mm . На фиг. 4.66 е представена зависимостта на контактното съпротивление (спрямо покритие от същата сплав и спрямо позлатен образец) от

плътността на катодния ток, респективно от процентното съдържание на индий в покритието. Условиата на провеждане на измерванията са описани в част 3. Контактното съпротивление е измервано многократно, поради слаба възпроизводимост на резултатите, които зависят от натиска, от точката на измерване, от това дали всеки път измерването се провежда върху нова повърхност (или се попада върху деформирана повърхност от предишен контакт и измерване) и т.н. Тенденцията, показана на графиката е напълно противоположна на тази при отлагането на сплавите сребро–антимон и сребро–бисмут [42,64]. Среброто е метал, който има най-добрите електрически параметри и е малко вероятно контактното съпротивление на покритие, при повишено съдържание на индий (примерно 15 тегл. %) да е по-ниско от това на чистото сребро.

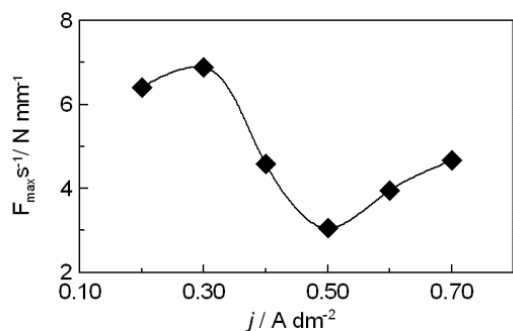


Фиг. 4.66. Зависимост на контактното съпротивление на сплавните покрития, от съдържанието на индий в покритието, O – спрямо покритие от същата сплав; • спрямо позлатен образец.

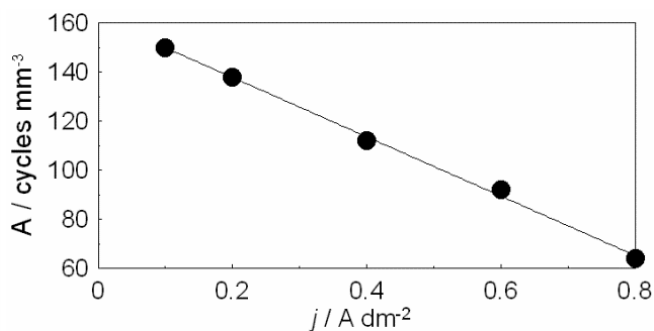
Възможно е използваната сила на притискане на двата образеца един към друг да е прекалено голяма за тази сплав и това да води до по-ниско контактено съпротивление при по-богатите на индий покрития, поради деформиране на покритието и увеличаване на контактната повърхност (преход от измерване в точка към измерване върху повърхност). Като резултат, с увеличаване плътността на тока, респективно на съдържанието на индий в покритието, контактното съпротивление намалява, защото покритията стават по-меки. Това, както и добрите електрически параметри на среброто са причина при измерване спрямо същата сплав да се регистрира по-ниска стойност на контактното съпротивление, отколкото при измерване спрямо позлатения образец.

Сили на осъществяване на контакт щифт–букса

На фигура 4.67 е представено отношението на измерената максимална сила, към изминалия път при въвеждане на щифта в буксата в зависимост от плътността на тока. С увеличаване плътността на тока, т.е. с увеличаване на съдържанието на индий в покритието контактните сили силно намаляват, като достигат минимум при $0,5 \text{ A dm}^{-2}$. С по-нататъшно увеличение на плътността на тока, силите се увеличават вероятно поради увеличената грапавост на покритието (ср. фиг. 4.64).



Фиг. 4.67. Зависимост на измерената максимална сила (делена на изминалия път, в mm) при въвеждане на щифта в буксата в зависимост от плътността на тока.



Фиг. 4.68. Абразивна устойчивост (A) в зависимост от плътността на тока

Намалението на контактните сили с увеличаване плътността на тока при повишено съдържание на индий в покритието онагледява добрите антифрикционни качества на тази сплав. Стойностите на така измерените сили са няколко пъти по-малки от тези при чисто сребро и при сплав Ag-Sb [42] и са от същия порядък, както при сплавта Ag-Vi [64], която е известна с добрите си антифрикционни свойства. Това означава, че антифрикционните свойства на сплавните покрития Ag-In са значително по-добри от тези на среброто и някои сребърни сплави.

Абразивна устойчивост

Съотлагането на индий води до силно намаляване на абразивната устойчивост на сплавните покрития (фиг. 4.68). При ниските плътности на тока, когато съдържанието на индий е до 4 тегл. % тяхната абразивна устойчивост е много ниска от тези на чистите сребърни покрития. Абразивната устойчивост намалява почти линейно с увеличаване на плътността на тока, т.е. с увеличаване на съдържанието на индий в покритието.

4.6. Изводи към глава 4

Разработена е процедура за добавяне на компонентите, при които се получават бистри и стабилни при съхранение и експлоатация алкални индиеви цианидни и цианидно–хидроксидни електролити. Определени са необходимите за това минимални молни съотношения на цианида и хидроксида към индия (най-малко 5:1, респективно 10:1). С ЯМР е доказано, че бистротата на електролита се дължи на образуването на индиев комплекс в цианидния разтвор, където разпадните продукти на D(+)-Glucose са най-близко разположените лиганди до индиевия йон. При използване на индиев сулфат се наблюдава утаяване на K_2SO_4 в алкалния разтвор. Бистър и стабилен цианиден електролит може да бъде приготвен с индиев нитрат и индиев хлорид. При съвместното отделяне на индий и водород върху електрода при потенциала на първия катоден максимум в цианидно-хидроксидни електролити се образува покритие с островна структура върху чиято повърхност се регистрират трудно разтворими съединения, съставени от оксиди или хидроксида на индия. Плътни, компактни покрития се получават при високи катодни потенциали. Получените бистри индиеви цианидни и цианидно–хидроксидни електролити позволяват отлагане на компактни, хомогенни, матови, светли покрития със значително повишена катодна използваемост на тока, оставаща постоянна при продължителна експлоатация. Същите може да се използват при отлагане на сплав сребро–индий.

Във воден разтвор на калиево-сребърен цианид върху платинова подложка се регистрират две катодни и две анодни електрохимични реакции. Първият катоден максимум е свързан с редукция на оксидни слоеве върху повърхността на платиновия електрод, а втория – с редукцията на метала от сребърния комплекс. Добавянето на D(+)-Glucose към разтвор на $KAg(CN)_2$ не влияе върху електрохимичните процеси. При добавянето на големи количества калиев цианид – до 2 М KCN и 1 М KOH се наблюдава силно поляризиране на катодния и деполаризиране на анодния процеси и намаляване скоростите на електрохимичната реакции. Това вероятно е свързано с по-голямата енергия, необходима за разкъсване на връзките в по-здравия цианиден комплекс, съдържащ повече лиганди.

В изследваните цианидни и цианидно–хидроксидни електролити за отлагане на сплавта сребро е по-положителния елемент и се отлага преимуществено. От разработените електролити за отлагане на сплавта е възможно получаването на компактни, хетерогенни покрития със съдържание на индий до 60 тегл. %.

Повърхностната морфология на различно богати на индий участъци от хетерогенните покрития е много различна, като се наблюдава много добро съответствие между електронно-микроскопските изображения, както и изображенията, получени при изследвания с атомно-силов микроскоп.

При съдържание на индий повече от 15-17 тегл. % в покритията, те са хетерогенни на вид. В някои случаи, по повърхността на електрода се образуват периодични пространствено-времеви структури под формата на прави вълни, спирални и пръстеновидни структури. Структури се наблюдават както при галваностатични, така и потенциостатични условия на отлагане.

При образци с периодични пространствено-времеви структури поради малката дебелина на покритието електронно-микроскопските изображения имат добро качество (тъмните и светли зони са различими) само при ниски ускоряващи напрежения. Изследванията с атомно-силов микроскоп показват на места подреденост, вероятно по-скоро свързана с образуваните по повърхността на електрода следи от влиянието на конвективните потоци, отколкото с различните зони на периодичните структури. Електроотложените сребърно-индиеви покрития показват периодични пространствено-времеви структури подобни на тези, наблюдавани при реакцията на Белоусов-Жаботински и тези електрохимични системи могат да бъдат използвани като модел в изследванията на нелинейно динамично поведение в комплексни системи. Приложено магнитно поле с интензитет до 0,3 Т, успоредно на електродната повърхност не влияе сериозно на образуването и разстежа на наблюдаваните периодични пространствено-времеви структури на електроотложените сребърно-индиеви сплавни покрития.

При електроотлагането на сплавта Ag-In, когато използваната сол е индиев нитрат, от цианидни електролити при галваностатични условия се наблюдават осцилации на потенциала, които влияят на образуването на периодични пространствено-времеви структури по повърхността на покритието.

Установена е връзката между съотношението на концентрациите на двата метала в електролита и плътността на тока, при която е възможно възпроизводимо получаване и наблюдаване на явленията на самоорганизация както в спокоен електролит, така и в електролит с разбъркване.

С повишаване плътността на тока нараства съдържанието на индий в покритието нараства, което води до образуването на по-богати на индий фази, като Ag_3In , In_4Ag_9 и $AgIn_2$.

В така подбрания електролит за разтваряне -12 М LiCl и 0,1 М HCl, при използ-

ване метода на анодната линейна сканираща волтаперометрия пиковите на разтваряне на чистите метали сребро и индий имат потенциали, различаващи се около 600 mV, като по-отрицателния елемент – индий, се разтваря при по-отрицателните потенциали. Пиковите на сплавните фази се намират между пиковите на чистите сребро и индий, като в количествено отношение те зависят от плътността на тока на отлагане, съответно от съдържанието на индий в сплавта. Пиковите на междинните фази – γ (Ag_3In), ϵ (In_4Ag_9) и ϕ (AgIn_2) зависят от концентрационния интервал, в който е представена фазата в съответното покритие. Спиралните периодични пространствено-времеви структури вероятно се състоят от α -фазата (Ag) и от γ -фазата (Ag_3In), която не показва отделен пик при разтварянето чрез анодна сканираща линейна волтаперометрия.

При рентгенографски високотемпературни изследвания бе определено, че преди термотретирането в покритията с пространствено-времеви структури се наблюдават фазите Ag , Ag_3In и In_4Ag_9 . Вследствие на термотретирането възниква новата фаза Ag_4In и над 500 °C индий се окислява от наличния в камерата кислород до In_2O_3 . До 500 °C пространствено-времевите структури са все още видими. Вероятно те са съставени от богатата на сребро α -фаза и някоя от следващите по-бедни на индий фази от сплавната система – Ag_3In (или Ag_4In).

Сплавните покрития имат ниски положителни вътрешни напрежения, подобно на сребърните покрития, отложени от сплавния електролит в отсъствие на индий. Индиевите покрития имат отрицателни вътрешни напрежения. Измерените стойности на електрическото контактно съпротивление на сплавните покрития намаляват с увеличаване плътността на тока, респективно на съдържанието на индий в сплавта. Това се дължи на понижената твърдост на покритието и деформирането на повърхността на образца при измерването. Нарастването на съдържанието на индий в сплавните покрития понижава тяхната микротвърдост, увеличава тяхната грапавост и значително подобрява антифрикционните им свойства.

Нецианидни стабилни електролити за отлагане на сребро-индий могат да бъдат приготвени с излишък на тиоцианатни и йодидни йони. Сплавната система и в тези електролити принадлежи към регулярния тип сплави по класификацията на Бренер – среброто е по-благородния метал. Наблюдаваните осцилации на потенциала в тиоцианатния разтвор на индия са резултат от образуване/разрушаване на пасивен слой на електродната повърхност. При електроотлагане на сплавта от тиоцианатни електролити също могат да бъдат наблюдавани периодични пространствено-времеви структури.

4.7. Литература

- [1] N. A. Shumilova and G. V. Zhutaeva, Silver, in: J. A. Bard (Ed.), Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, Marcel Dekker Inc., New York and Basel, 1973, pp. 1-147.
- [2] V. V. Losev and A. I. Molodov, Indium, in: J. A. Bard (Ed.), Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1976, pp. 1-32.
- [3] A. Brenner, Electrodeposition of Alloys. Principles and Practice, Academic Press, New York, London 1963.
- [4] А.Ф. Иванов, Осаждение индия в: А.М. Гинберг, А.Ф. Иванова и Л.Л. Кравченко Справочник химика, (изд. Металлургия), Москва, 1987, с. 301-303.
- [5] R. Walker and S. J. Duncan, Electrodeposition of indium and indium alloys I part. Met. Finish., September (1982) 59-62.
- [6] R. Walker and S. J. Duncan, Electrodeposition of indium and indium alloys II part Met. Finish., October (1982) 21-25.
- [7] R. Walker and S. J. Duncan, Electrodeposition of indium and indium alloys III part Met. Finish., November (1982) 77-81.
- [8] П.М. Вячеславов, Новые электролитические покрытия, Лениздат, Ленинград, 1972.
- [9] E. Raub and A. Schall, Zeitschrift fur Metallkunde, 30 (1938) 149-151.
- [10] E. Raub and A. Engel, Zeitschrift fur Metallkunde, 41 (1950) 485-491.
- [11] E. A. Zakirova, L. V. Zaitseva, and V. A. Tumbinskii, electrodeposition of silver-indium alloy, Protection of Metals (English translation of Zashchita Metallov), 17 (1981) 109-110.
- [12] I. Krastev, M. E. Baumgartner, and C. Raub, Metalloberfläche, 46 (1992) 115-120.
- [13] P. Warkala, V. Skuchas, and V. A. Kaikaris, 1978, pp. 164-167.
- [14] W. Reksch and T. Horoszkiewicz, Powloki Ochronne, 79 (1986) 12-15.
- [15] Gray, D. [1 849 293]. 1932. US Patent.
- [16] Gray, D. [1 935 630]. 1933. US Patent.
- [17] D. Gray, Trans. Electrochem. Soc., 65 (1934) 377-383.
- [18] J. V. Mohler, Met Finish, 43 (1945) 60-77.
- [19] П.М. Вячеславов, С. И. Грилихес, Г.К. Буркат и Е.Г. Круглова, Гальванотехника благородных и редких металлов, Машиностроение, Ленинград, 1970 .
- [20] E. A. Zakirova, V. A. Tumbinskii, and L. V. Zaitseva, Structure of a silver-indium alloy, Protection of Metals (English translation of Zashchita Metallov), 15 (1979).
- [21] М.А. Лошкарев и А.А. Казаров, Электрoхимия, 1 (1967) 39-45.
- [22] A. G. Munoz and J. B. Bessone, Cathodic behavior of In in aqueous sodium chloride solutions, Electrochim. Acta, 43 (1998) 2033-2040.
- [23] Д. Иванов, Органична химия, София, 1964.
- [24] H. Gmelin, Handbook of Inorganic and organometallic chemistry, Springer, Berlin 1991.
- [25] P. L. Goggin, I. J. McColm, and R. Shore, Indium Tricyanide and Indium Trithiocyanate, J. Chem. Soc. A, 10 (1966) 1314-1317.

- [26] Р.М. Вишомирскис, Кинетика электроосаждения металлов из комплексных электролитов, Наука, Москва, 1969.
- [27] Авторски колектив, Ръководство по физични методи за анализ и изследване на неорганични обекти, Наука и изкуство, София, 1985.
- [28] Справочник химика, Москва, Ленинград.
- [29] L. Pospisil and R. De Levie, Thiocyanate electrocatalysis of the reduction of In(III), *J. Electroanal. Chem.*, 25 (1970) 245-255.
- [30] M. T. M. Koper and J. H. Sluyters, Electrochemical oscillators: an experimental study of the indium/thiocyanate oscillator, *J. Electroanal. Chem.*, 303 (1991) 65-72.
- [31] Elkington, G. and Elkington, H. [British Patent 8447]. 1840.
- [32] R. Y. Bek, L. I. Shuraeva, A. F. Zhrebilov, and N. M. Zakharova, The mechanism of electrochemical dissolution of silver in cyanide solutions, *Russian J. Electrochem.*, 32 (1996) 834-836.
- [33] R. Y. Bek and N. A. Rogozhnikov, Kinetics of electrochemical processes in the system: Silver/cyanide solutions, *J. Electroanal. Chem.*, 447 (1998) 109-115.
- [34] S. Nakabayashi, K. Inokuma, A. Nakao, and I. Krastev, Colliding spiral waves propagating on the electrode, *Chem. Lett.*, (2000) 88-89.
- [35] A. M. Turing, The chemical basis of morphogenesis, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. B*, 237 (1952) 37-72.
- [36] Y. N. Sadana, X-ray structure of cobalt electrodeposited from aqueous solutions containing citrates, *Surface Technology*, 5 (1977) 97-103.
- [37] R. Kumar and Y. N. Sadana, Electrodeposition of alloys IV. Electrodeposition and X-ray structure of bismuth-nickel alloys from aqueous solutions, *J. Less-Common Metals*, 43 (1975) 259-265.
- [38] Koper, M. T. M. Oscillations and complex dynamical bifurcations in electrochemical systems. 92, 161-298. 1996. John Wiley & Sons Inc.. *Advances in Chemical Physics*.
- [39] P. Strasser, M. Eiswirth, and M. T. M. Koper, Mechanistic classification of electrochemical oscillators – An operational experimental strategy, *J. Electroanal. Chem.*, 478 (1999) 50-66.
- [40] A. Bund, S. Koehler, H. H. Kuehnlein, and W. Plieth, Magnetic field effects in electrochemical reactions, *Electrochim. Acta*, 49 (2003) 147-152.
- [41] B. Bozzini, D. Lacitignola, and I. Sgura, Spatio-temporal organization in alloy electrodeposition: A morphochemical mathematical model and its experimental validation, *J. Solid State Electrochem.*, 17 (2013) 467-479.
- [42] I. Krastev, N. Petkova, and A. Zielonka, Properties of silver-antimony alloys electrodeposited from ferrocyanide-thiocyanate electrolytes, *J. Appl. Electrochem.*, 32 (2002) 811-818.
- [43] A. Bund, S. Koehler, H. H. Kuehnlein, and W. Plieth, Magnetic field effects in electrochemical reactions, *Electrochim. Acta*, 49 (2003) 147-152.
- [44] V. D. Jovic, B. M. Jovic, and A. R. Despic, Identification of phases in Ag + Pd alloys electrodeposited by the electrochemical ALSV technique, *J. Electroanal. Chem.*, 357 (1993) 357-372.
- [45] J. A. Koza, M. Uhlemann, A. Gebert, and L. Schultz, The effect of magnetic fields on the

- electrodeposition of CoFe alloys, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 5344-5353.
- [46] S. Nakabayashi, I. Krastev, R. Aogaki, and K. Inokuma, Electrochemical instability of Ag/Sb co-deposition coupled with a magnetohydrodynamic flow, *Chem. Phys. Lett.*, 294 (1998) 204-208.
- [47] I. Krastev and M. T. M. Koper, Pattern formation during the electrodeposition of a silver-antimony alloy, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 213 (1995) 199-208.
- [48] J. J. Tyson and J. P. Keener, Singular perturbation theory of traveling waves in excitable media (a review), *Physica D: Nonlinear Phenomena*, 32 (1988) 327-361.
- [49] M. Haataja, D. J. Srolovitz, and A. B. Bocarsly, Morphological Stability during Electrodeposition I. Steady States and Stability Analysis, *J. Electrochem. Soc.*, 150 (2003) C699-C707.
- [50] J. J. Tyson and J. P. Keener, Singular perturbation theory of traveling waves in excitable media (a review), *Physica D*, 32 (1988) 327-361.
- [51] W. Hume-Rothery, G. W. Mabbott, and K. M. Channel-Evans, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, 233 (1934) 1-97.
- [52] F. Weibke and H. Eggers, *A. Anorg. Chem.*, 222 (1935) 145-160.
- [53] E. A. Owen and E. W. Roberts, *Phil. Mag.*, 27 (1939) 294-327.
- [54] M. Hansen and K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, (1958) 26-29.
- [55] A. N. Campbell, R. Wagemann, and R. B. Ferguson, *Can. J. Chem.*, 48 (1970) 1703-1715.
- [56] D. D. Pollok, *Trans. Metallurg. Soc. AIME*, 239 (1967) 1768-1770.
- [57] M. E. Straumanis and S. M. Riad, Solubility limit of indium in silver and thermal-expansion coefficients of the solid solutions, *Trans. Metallurgical Soc. AIME*, 223 (1965) 967.
- [58] A. R. Despic and V. D. Jovic, *Electrochemical Deposition and Dissolution of Alloys and Metal Composites—Fundamental Aspects*, in: R. E. White, J. O' M. Bockris, and B. E. Conway (Eds.), *Modern Aspect of Electrochemistry*, Plenum Pres, New York, 1995, pp. 143-232.
- [59] V. D. Jovic, R. M. Zejnilovic, A. R. Despic, and J. S. Stevanovic, Characterization of electrochemically formed thin layers of binary alloys by linear sweep voltammetry, *J. Appl. Electrochem*, 18 (1988) 511-520.
- [60] M. Fleischmann and H. R. Thirsk, in: P. Delahay (Ed.), *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Wiley, New York, 1963, p. 123.
- [61] M. I. da Silva Pereira, M. J. B. V. Melo, and L. M. Peter, Electrochemical adsorption and phase formation of TlBr and TlI on Tl(Hg), *J. Electroanal. Chem.*, 273 (1989) 215-230.
- [62] U. Cohen, K. R. Walton, and R. Sard, Development of silver-palladium alloy plating for electrical contact applications, *J. Electrochem. Soc.*, 131 (1984) 2489-2495.
- [63] J. S. Stevanovic, V. D. Jovic, and A. R. Despic, Investigation of phase-transformation kinetics in electrodeposited Cu + Cd alloys using anodic linear sweep voltammetry, *J. Electroanal. Chem.*, 349 (1993) 365-374.
- [64] I. Krastev, T. Valkova, and A. Zielonka, Structure and properties of electrodeposited silver-bismuth alloys, *J. Appl. Electrochem.*, 34 (2004) 79-85.

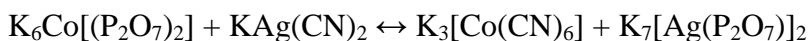
5. ЕЛЕКТРООТЛАГАНЕ НА СПЛАВ СРЕБРО-КОБАЛТ

5.1. Електролити за отлагане на сплав сребро-кобалт. Избор на електролити.

Електроотлагането на сплавта сребро-кобалт е изследвано сравнително слабо. В обзорната и справочна литература съществуват оскъдни данни относно отлагането на сплавта [1]. Вероятната причина е голямата разлика в потенциалите на двата метала, близо 1,1 V и това налага използването на комплексни съединения за сближаване на потенциалите на отлагане на двата метала.

Първите два и вероятно единствени патенти за отлагане на сплав сребро-кобалт се публикувани началото на 20-ти век. През 1917 г. П. Марино [2] твърди, че сплав на двата метала с 80-90% сребро е отложена електрохимично, от електролити с тиосулфат или „бисулфат”. Покритията са блестящи и с известна устойчивост срещу потъмняване. Електролитът и условията на електролиза не са указани в патента. Няколко години по-късно, през 1921 г. К. Марино [3], в друг патент, с по-широко формулирана тема, касаеща електроотлагане на никел, кобалт и техните сплави, засяга и електроотлагането на сплавта сребро-кобалт.

През 1968 г. излиза от печат работата на група руски учени, известни в областта на електроотлагане на сплави на благородни метали, която се занимава с изследване на електроотлагането на сплав сребро-кобалт [4]. В работата те изтъкват невъзможността да получат сплавни покрития от чист цианиден електролит, както и от чист пирофосфатен, както са показали техни предварителни експерименти. Затова работят със смесен цианидно-пирофосфатен електролит за отлагане на сплав сребро-кобалт. Авторите предлагат уравнение на компонентите, съществуващи в равновесие в електролита:



Металното съдържание на електролита е ниско (0,01 M Ag и 0,05 M Co), отлагането е проведено при разбъркване, при различна температура.

Цианидно-пирофосфатният електролит за получаване на сплав сребро-кобалт се появява отново, в леко модифицирана форма, в публикуваната през 1998 г. работа на шведски и американски учени, чиято цел обаче е отлагане на многослойни покрития от двата метала [5]. Във въведението на статията се споменава мотивацията за изследването, която представлява очакване за поява на свойството магнитосъпротивление при системи от тези два метала.

Японски учени публикуват изследване за магнитосъпротивлението на сребърно-

кобалтови сплавни филми, получени чрез електроотлагане [6]. През 1999 г. В. Федосюк и сътрудници [7], предлагат перхлоратен електролит с тиокарбамид, за електрохимично отлагане на грануларни наножици от сребро-кобалт.

Група испански учени провеждат в последните години изследвания върху отложени при потенциостатични условия покрития от сребро-кобалт. Използван е перхлоратен електролит, който обаче е модифициран с добавяне на натриев глюконат [8,9]. Външния вид като цяло е определен като не толкова добър, но отново е акцентирано върху магнитните свойства и магнитосъпротивлението на сплавта. Проведените от групата рентгенографски изследвания и последвалия ги анализ ги води до хипотезата за съществуването на метастабилни фази на кобалта и кобалт-среброто в покритията.

Друг електролит, който заслужава да бъде споменат е разработеният от Т. Watanabe и публикуван в книгата му “Nano-Plating” [10] електролит за отлагане на покрития сребро-кобалт. Той е съставен на базата на йодидни комплекси на среброто, като при някои от изследванията е добавена крезол-сулфонова киселина. Показана е също микроструктурата на отложените филми, в зависимост от условията на електролиза, без и с наляване.

На базата на представените литературни данни, в Таблица 1 са систематизирани и обобщени електролитите, използвани за отлагане на сплавта сребро-кобалт, както и условията на електролиза, характеристика на получените покрития и информация за изследванията върху тях.

Както бе споменато в глава 4 на настоящия труд отлагането на среброто от цианидни комплекси, както и влиянието на различните аниони върху отделянето на водород от такива електролити е добре изучено. Едно обширно изследване на електроотлагането на среброто от пирофосфатни електролити е направено от С. Пилаускене и В. Кайкарис [23]. Данни в литературата за съществуването на комплекс на среброто с пирофосфатните йони бяха намерени в работата на Орехова, цитирана в Гмелин [24]. В настоящата работа, се изследва един подходящ за отлагане на сплавта сребро-кобалт електролит, с ниско метално съдържание (общо 6 g dm^{-3}) и с голям излишък на свободни пирофосфатни йони – съдържанието на калиев пирофосфат е 100 g dm^{-3} .

Направената литературна справка показва, че в така предложения електролит влиянието на компонентите поотделно и заедно не е изучено достатъчно задълбочено. Няма данни за външния вид на покритията от този електролит. Има малко данни за измерени свойства на отложени от такъв електролит (или модифициран подобен) сплавни покрития.

Таблица 5.1. Състав на известните електролити за отлагане на сплав сребро-кобалт

Тип електролит, лит. източник	Състав на електролита	Конц. g dm ⁻³	J, A dm ⁻²	T, °C	Забележка	Съдържани е на кобалт (тегл. %)	Качество на покритието	Изследвани свойства на покритието
Цианиден [1]	Ag като Ag ₂ SO ₄ Со като Со(CN) ₂ NaCN	2,2 0,6 12	0,3 – 0,7	18	Катодна използваемост на тока – 50%	10-20	Сиви до светли, 5 µm	Няма данни
Тиоцианатен [1]	Ag as AgNO ₃ Со като Со(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O NaSCN	11 6 98	0,8	50	Бързо разлагане на електролита	2,4	Полученото покритие е твърдо, крехко и трудно се полира	Няма данни
Нитратен [1]	Ag като AgNO ₃ Со като Со(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O Тиокарбамид	10 18 215	0,4	47	-	0,6	Гладки и еластични	Няма данни
Цианидно-пирофосфатен I [11]	Ag като KAg(CN) ₂ Со като СоSO ₄ ·7H ₂ O K ₄ P ₂ O ₇	1 5 100	0,1 – 1	20-60 Опт. 45	Катодна използваемост на тока – 40 – 50%, рН 7 – 10	6 – 100 %	Няма данни	Микротвърдост до 301 kg mm ⁻² Съпротивление – до 0,4 Ω mm ² m ⁻¹ (10%Со); Контактно съпротивление до 0,0047Ω (10%Со); Изтриване по сравнение с среброто- най-слабо при 7,3 % Со
Цианидно-пирофосфатен II [5,12]	СоSO ₄ ·7H ₂ O или СоCl ₂ ·6H ₂ O Ag от разтвор* K ₄ P ₂ O ₇	43 40 0,15 (2 ml) 120	1 – 40 mA cm ⁻²	40-45; 60	рН 7 – 9,5 * KCN – 120 g dm ⁻³ ; AgCN – 40 g dm ⁻³ ; K ₂ CO ₃ – 20 g dm ⁻³	до 97	Няма данни, Мултислойни покрития и наножици	Няма данни
Цитратен [13]	СоSO ₄ ·7H ₂ O Ag ₂ SO ₄ Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	5 – 16 0,1 – 5,5 76 4	1 – 10 mA cm ⁻²	85	рН 9,5	10-60 ат. %	Няма данни	Магнитосъпротивление 5 %
Перхлоратен I [7]	СоSO ₄ ·7H ₂ O 60% HClO ₄ тиокарбамид AgNO ₃	10 50 0,4 0,8	3,75 mA cm ⁻²	неизв.	рН ≤ 1	Няма данни	Грануларни наножици	Магнитосъпротивление 0,2 %
Перхлоратен II [9,14]	AgClO ₄ Со(ClO ₄) ₂ тиокарбамид Глюкокат H ₃ BO ₃ NaClO ₄	0,01 0,1 0,04-0,1 0,06-0,7 0-0,3 0,1 /M/	-	10-60	рН 3,7; Потенциостатично отлагане -710 до -1000 mV;	8-60	Черни и грапави	Магнитни свойства

Избор на електролити

След направения обзор на литературните източници, цианидно-пирофосфатният електролит за отлагане на сплав сребро-кобалт бе подбран за по-нататъшно изследване на електродните процеси, получаване на покрития и разработване на добавки (модификации на електролита). Направеният избор се основава на няколко фактора:

- достъпност на използваните вещества;
- реални условия на работа/отлагане;
- недобре изучен електролит и процес, липса на данни за структурата на покритията;
- малко данни за изследвани свойства на покрития, получени от електролита.

Едно от негативните последствия от този избор е ниската метална концентрация, която може да бъде повишена в много тесни граници. Малка промяна в концентрациите на солите предизвиква дисбаланс в електролита и води до утаяване на някои от компонентите и образуваните от тях продукти.

5.2. Електродни процеси в цианидно-пирофосфатни електролити

5.2.1. Електродни процеси в отсъствие на кобалтови йони

Съставът на изследваните електролити е представен в таблица 5.2.

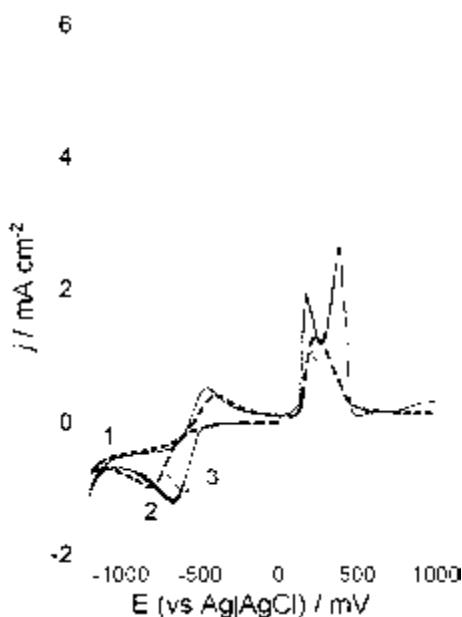
Таблица 5.2. Състав на цианидно-пирофосфатните електролити за отлагане на сплав сребро-кобалт

Електролит	Ag като KAg(CN) ₂ /Degussa/ g dm ⁻³ /mol dm ⁻³	Co като CoSO ₄ ·7H ₂ O /Merck/ g dm ⁻³ /mol dm ⁻³	K ₄ P ₂ O ₇ /Umicore/ g dm ⁻³ /mol dm ⁻³	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ ·H ₂ O /Merck/ g dm ⁻³ /mol dm ⁻³	2-Butyne-1,4- diol, /Merck/ g dm ⁻³
1	1/0,01	5/0,1	100/0,3	-	-
2	2/0,02	15/0,3	300/0,75	-	-
3	1/0,01	5/0,1	100/0,3	2	
4	1/0,01	5/0,1	100/0,3	4	
5	1/0,01	5/0,1	100/0,3	6	
6	1/0,01	5/0,1	100/0,25		0,3

Електродните процеси по време на отлагане и разтваряне в електролити на отделните метали и сплавта са изследвани първоначално при стайна температура и при 50 °С, в цианидно-пирофосфатен електролит 1 (вж. табл.5.2.).

На фигура 5.1 е показана циклична волтаперометрична крива, получена във во-

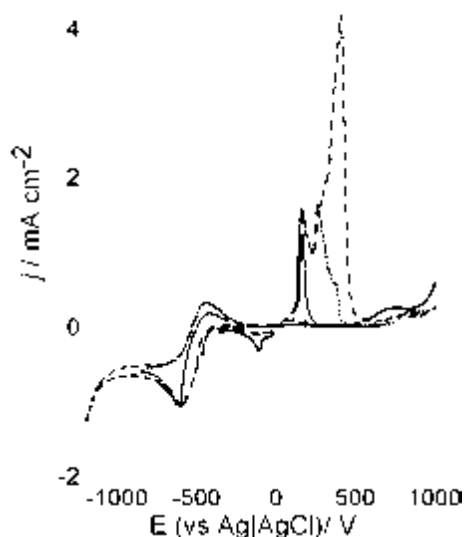
ден разтвор на 0,01 М сребро, при стайна (крива 1). Катоден максимум около -830 mV и два анодни пика, с максимуми съответно около -400 и +230 mV, характеризират протичащите на електрода процеси. Наблюдаваните електродни процеси са сходни с тези, протичащи в подобни електролити с по-високо метално съдържание (0,04 и 0,08 М сребро), изследвани върху различни подложки (сребро, злато или стъкловиден въглерод) (вж. глава 4.2.2.1). Сребърното покритие, образувано по време на катодния цикъл се разтваря главно при потенциали около втория аноден максимум. Първият аноден максимум е свързан с образуване на пасивен слой от неразтворими съединения на среброто. Реакция на отделяне на кислород върху електрода не се наблюдава в изследвания обхват от анодни потенциали.



Фиг. 5.1. Циклични волтамперометрични криви във водни разтвори на: 0,01M Ag като $KAg(CN)_2$ (крива 1); 0,1 Ag + 0,3M $K_4P_2O_7$ (крива 2); 0,1 Ag + 0,25M $K_4P_2O_7$ (при температура 50° C, (крива 3).

Отлагането на среброто в присъствие на калиев пирофосфат (фигура 5.1, крива 2) се характеризира с катоден максимум при -660 mV, което показва деполяризация с 160 mV спрямо изследвания разтвор на $KAg(CN)_2$. Би могло да се предположи, че при концентрация 1 g dm^{-3} сребро под формата на $KAg(CN)_2$ и 100 g dm^{-3} калиев пирофосфат, много здравия комплекс на среброто с цианида ($K_{Ag(CN)_2}^{1-} = 8 \times 10^{-22}$) е частично отслабен/разрушен, поради високата концентрация на другия комплексобразувател. В положителна посока на сканиране на потенциала се наблюдава пик с максимум при -450 mV, вероятно аналогичен на наблюдавания във волтамограмата на електролит без пирофосфат, дължащ се на образувания неразтворим пасивен филм от AgCN върху повърхността на електрода. Изместването в отрицателна посока (от -400 на -450 mV) е

свързано с по-високото съдържание на комплексообразуватели в електролита (пирофосфатни йони с този случай). Вторият аноден пик на волтамограмата, е разположен в същия обхват от потенциали както този при електролита без пирофосфатни йони. Разликата е във формата на пика, който в присъствие на пирофосфат е раздвоен в обхвата от +100 mV до +500 mV.



Фиг. 5.2. Циклични волтампетрични криви във воден разтвор на 0,1 Ag + 0,3M $K_4P_2O_7$, направени при смяна на посоката на обръщане на сканирането при различни катодни потенциали.

Електродните процеси по време на отлагане и разтваряне в електролити на отделните метали и сплавта са изследвани и при температура 50°C.

На фигура 5.1 е представена и волтампетрична крива на воден разтвор на калиево-сребърен цианид и калиев пирофосфат при 50°C (крива 3).

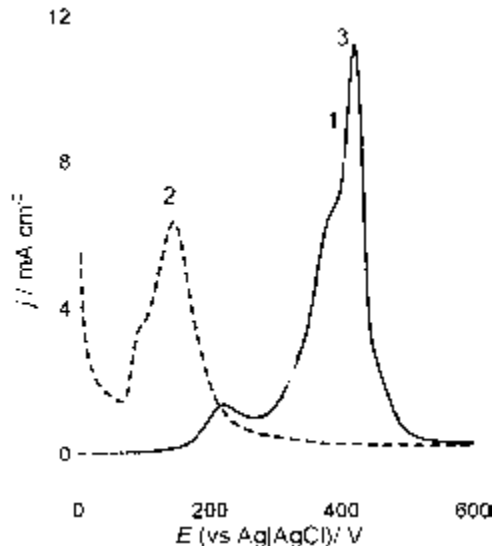
При повишена температура, единственият катоден пик е леко изместен в положителна посока, спрямо този получен при стайна температура (около 60 mV разлика), което е очакван ефект на температурата – деполяризация на процеса. В анодната област не се наблюдава значително изместване на двата пика при повишена температура. Природата на първия пик, свързана с образуването на пасивен филм от неразтворими съединения на среброто, бе изяснена по-горе. Разтварянето на сребърното покритие се осъществява при потенциалите на втория разцепен аноден максимум.

С цел да се изясни природата на раздвоения пик на разтваряне, са проведени волтампетрични изследвания с промяна в посоката на сканиране при различни катодни потенциали. Кривите, получени при изследването са представени на фигура 5.2. С увеличаване на количеството отложено в катодния период сребро, се появява и нараства по-положителното рамо на втория аноден пик. Разцепването на пика би могло да

се обясни със свързване на разтвореното сребро с различните аниони, съществуващи в разтвора – цианидните и пирофосфатните. При малко количество отложено сребро, по време на разтварянето то успява да бъде „прихванато” от наличните цианидни йони в разтвора. Но с увеличаване количеството на отложеното сребро, по време на разтваряне, цианидните йони не достигат (тъй като няма свободен цианид в електролита) и част от сребърните йони биват свързани от намиращите се в излишък пирофосфатни йони.

Изследванията за изясняване на раздвоения пик са продължени с експерименти, свързани с разтваряне на много тънко сребърно покритие в различни по състав електролити по метода на анодната линейна сканираща волтаперометрия (ALSV), при която се използват различни разтвори, с цел характеризиране на покритието и разтварянето му в различни електролити. В разтвор на калиев пирофосфат, сребърното покритие се разтваря при +397 mV (фигура 5.3, крива 1). В присъствие на свободни цианидни йони в пирофосфатния разтвор (фигура 5.3, крива 2), пикът на разтваряне на среброто е изместен с повече от 250 mV в отрицателна посока и това е резултат от силния комплексообразуващ ефект на цианидните йони спрямо сребърните.

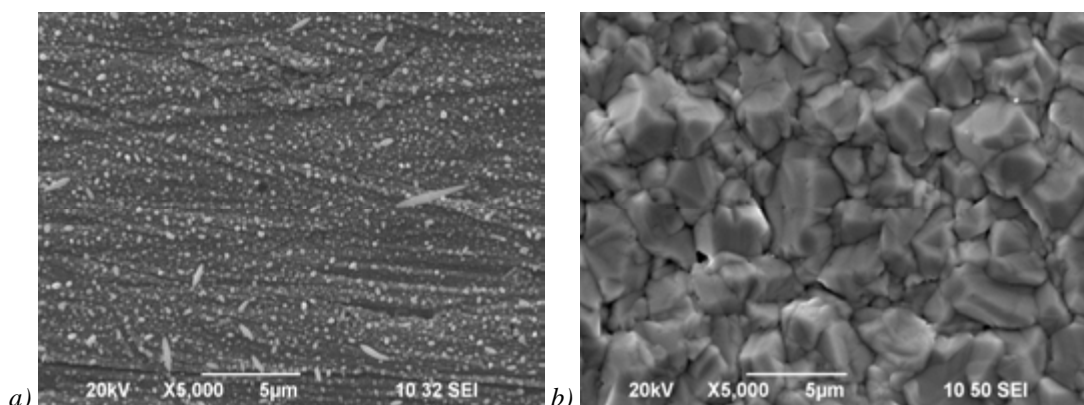
Крива 3 от фигура 5.3 представя разтварянето на сребърното покритие в разтвор на калиево-сребърен цианид и калиев пирофосфат, в отсъствие на свободни цианидни йони.



Фиг. 5.3. Разтваряне на тънко сребърно покритие във воден разтвор на:
1 – 0,3M $K_4P_2O_7$ – сива крива; 2 – 0,05M KCN и 0,3M $K_4P_2O_7$ – прекъснатата крива;
3 – 0,1M Ag + 0,3M $K_4P_2O_7$ – черна крива

Кривите, представени на фигури 5.2 и 5.3 водят до заключението, че разтварящото се сребро, когато е в малки количества, се свързва с освободените по време на редукцията в катодния период цианидните йони. Това се изразява в появата на отрицателната част на раздвоения втори аноден пик. При по-голямо количество отло-

жено сребро (в случай на водене на процеса до по-отрицателни потенциали), при разварянето, среброто започва да се свързва с пирофосфатните аниони, в резултат на което се увеличава по-положителната част на раздвоения пик (фигура 5.3). Увеличеното количество на сребро е в резултат на удълженото време на отлагане при изместване на потенциала на обръщане към по-отрицателни стойности. В резултат на удълженото отлагане, повече цианидни йони се освобождават и се включват във временно образуване на комплекси на среброто с повече цианидни лиганди [11]. От казаното дотук би могло да се предположи, че електроотлагането на среброто вероятно се осъществява от смесен цианидно-пирофосфатен комплекс.

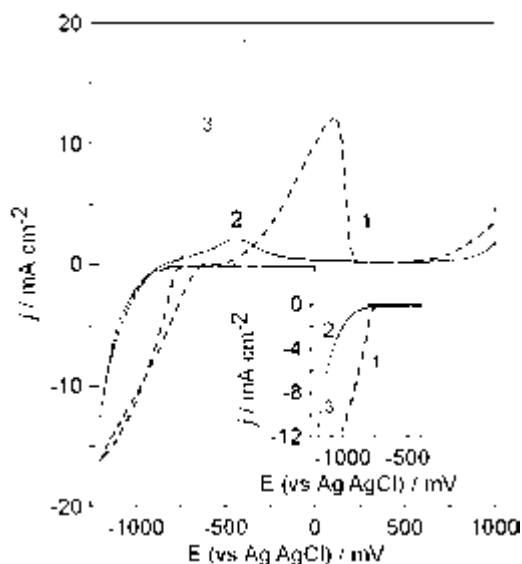


Фиг. 5.4. Електронно-микроскопски изображения на повърхността на галваностатично отложени сребърни покрития при $0,2 \text{ A dm}^{-2}$ от електролит, съдържащ $0,3 \text{ M K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и: (a) $0,01 \text{ M Ag}$; (b) $0,1 \text{ M Ag}$

Повърхностната морфология на сребърно покритие, получено при $0,2 \text{ A dm}^{-2}$ от цианидно–пирофосфатен електролит, съдържащ 1 g dm^{-3} сребро, е представена на фигура 5.4a. Покритието не е компактно поради ниското метално съдържание в електролита. В галваничната практика при отлагане на сребро се използват електролити с високо съдържание на сребърен цианид, с цел увеличаване ефективността на процеса. Тази електролити са стабилни и не се утаяват с времето. Повърхностната морфология на сребърно покритие, получено от цианидно–пирофосфатен електролит, съдържащ 10 g dm^{-3} сребро е показана на фигура 5.4b. На електродната повърхност се забелязват добре оформени сребърни кристалити.

5.2.2. Изследвания в отсъствие на сребърни йони

Водният разтвор на $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ е бистър, розово-червен на цвят. Цветът се дължи на аква-комплекса на двувалентните кобалтови йони – $\text{Co}(\text{OH}_2)_6^{2+}$, а интензитетът на цвета зависи от концентрацията на кобалт в разтвора. Електроотлагането от такъв разтвор (фигура 5.5, крива 1), започва при потенциали около -750 mV .



Фиг. 5.5. Циклично-волтамперометрични криви във водни разтвори на:
 а). 0,1M Co – крива 1; б). 0,1 M Co + 0,25 M $K_4P_2O_7$ – крива 2 (при стайна температура); 0,1 M Co + 0,25 M $K_4P_2O_7$ – крива 3 (при 50 °C)

При обратното сканиране на потенциала, по време на цикловолтамперичното изследване, се наблюдава хистерезис в катодната част на кривата, който вероятно се дължи на грубото и гъбесто покритие образувано на катода (водещо, съответно до промяна в активната повърхност на електрода). Регистрира се един голям аноден пик, с максимум около +100 mV. Реакцията на отделяне на кислород започва след +550 mV.

Съществуването на пирофосфатен комплекс на кобалта е бегло споменато в литературата, но данни за неговата стабилност не са намерени. Отлагането на кобалт в присъствие на комплексообразувател пирофосфатни йони в електролита започва при потенциали, изместени с около 180 mV в отрицателна посока (поляризиран процес) в сравнение с разтвора без пирофосфат (фигура 5.5, крива 2). Потенциалите на разтваряне са изместени с 500 mV в отрицателна посока, спрямо разтварянето при отсъствие на пирофосфатни йони, което се дължи на силния ефект на комплексообразуване. Анодният пик е по-малък в присъствие на пирофосфат, което се дължи на разтварянето на по-малко количество от отложения в катодния период метал, отколкото при електролит съдържащ единствено кобалтова сол. Причина за това са процесите на поляризация и инхибиране по време на отлагането на кобалт от комплексен електролит.

На фигура 5.5 е представена волтамперометричната крива на електролит, съдържащ кобалтов сулфат и калиев пирофосфат и при нагряване (50 °C) (крива 3). Температурата влияе силно върху процеса, като го интензифицира и деполяризира (катодна част). Появяват се нови характеристики на кривата – два много добре оформени пика в катодната област (-923 mV и -1107 mV), които липсват при стайна температура. Мак-

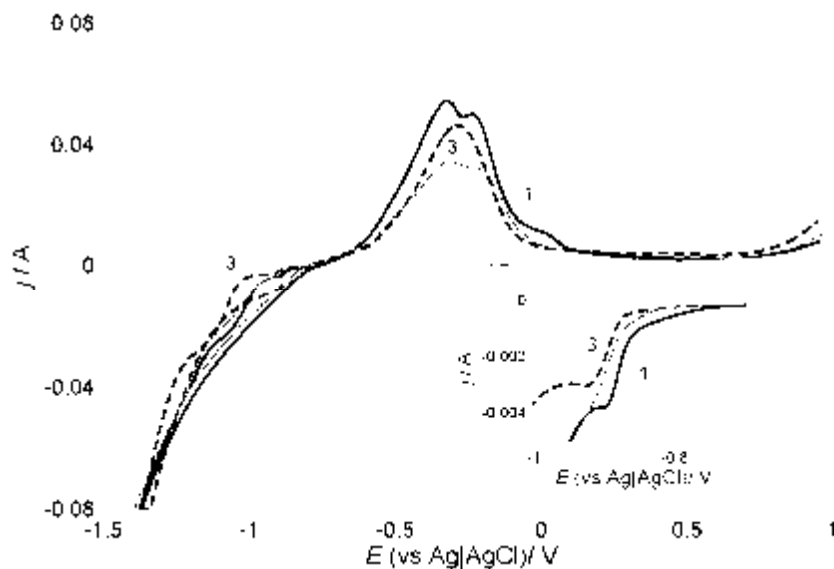
симумът на пика на разтваряне е при -400 mV.

Сканирането до различни потенциали на обръщане посоката на развивка показва, че отложеното покритие и при първия, и при втория катодни пикове се разтваря при потенциала на единствения аноден пик, като промяната е само в количеството натрупана маса, в зависимост от електродния потенциал, до който е воден процеса.

С цел изясняването природата на тези пикове са направени допълнителни циклично-волтамперометрични изследвания върху работни електроди от платина и злато.

Съгласно Пурин [25] електроотлагането на кобалт от пирофосфатен електролит е силно зависимо от рН на разтвора. Основни фактори, определящи протичането на катодния процес, според него, са разпадането на пирофосфатния комплекс в прикатодното пространство при алкализирането му и образуването на пасивен филм, състоящ се от хидросокомплекси и хидроксида на кобалта.

С цел да бъдат потвърдени тези предположения, бяха проведени експерименти с промяна на рН-стойността на електролита. Разтворът бе алкализиран с 2 g dm^{-3} КОН, при което неговата рН-стойност се повишава с единица до 10,2. Наблюдава се промяна в цвета на разтвора и засилване на синия цвят. Върху сметата след това циклична крива (фигура 5.6, крива 2) се наблюдава отсъствие на първия катоден пик, отговарящ на отлагане на кобалта от пирофосфатния комплекс и поляризиране на реакцията поради вероятното образуване на смесен пирофосфатно-хидроксиден комплекс в по-алкалната среда.



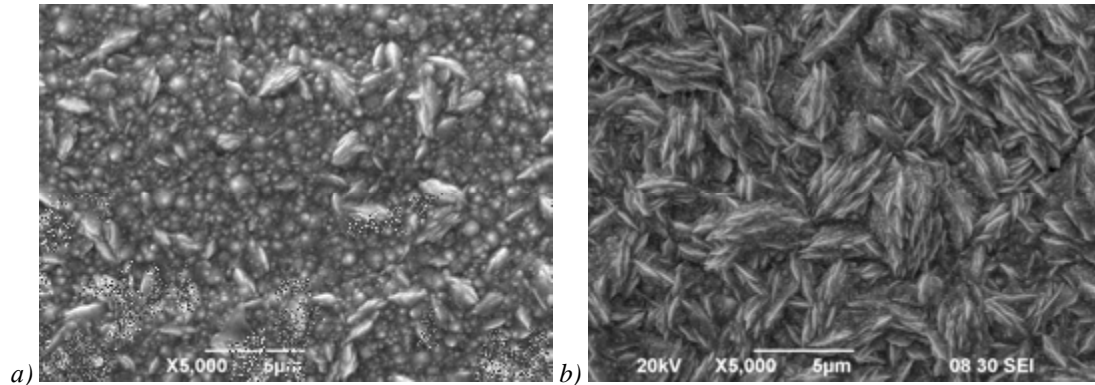
Фиг. 5.6. Циклично-волтамперометрични криви във водни разтвори на $0,1 \text{ M Co} + 0,3 \text{ M K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ при 50°C : крива 1- върху платина (като на фиг.5.5); крива 2 – върху платина, с предварително алкализиране на електролита до рН 10,2; крива 3 – върху злато.

При двойно съотношение на пирофосфатните йони към кобалтовите (7:1 спрямо 3,5:1 при основния електролит) първият катоден пик също не се регистрира, вероятно

поради допълнителното стабилизиране на пирофосфатния комплекс на кобалта.

За да бъде отчетено влиянието на подложката, върху появата на изследвания пик, бяха проведени изследвания на електродните процеси в кобалтовия електролит върху златен работен електрод (фигура 5.6, крива 3). Първият катоден пик се запазва, но процесът е леко поляризиран, във връзка с по-късното начало на отделянето на водород върху злато (в сравнение с платината).

Получените експериментални резултати позволиха да се направи предположението, че разпадането на пирофосфатния комплекс на кобалта поради алкализиране на разтвора в прикатодното пространство и натрупване на хидроксиди (в резултат на съвместните реакции на редукция на водород и кобалт) се извършва още при потенциалите на първия катоден пик. Процесът е съпроводен с пасивационни явления на повърхността на катода. Разпадането на комплекса води до образуване на един по-сложен, вероятно хидроксо-пирофосфатен комплекс, от който протича редукцията на кобалта при висока поляризация. В литературата е описано свързването на кобалтовите пирофосфатни комплекси във воден разтвор чрез т. нар. „хидроксо-мостове” [26]. Вторият катоден пик вероятно е свързан с граничните условия на редукция на кобалт точно от такъв комплекс.



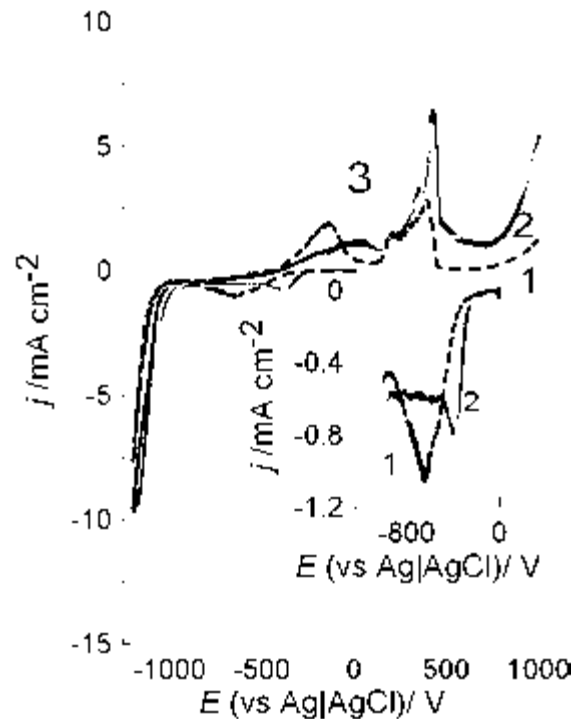
Фиг. 5.7. SEM изображения на повърхностната морфология на галваностатично отложени кобалтови покрития при $0,3 \text{ A dm}^{-2}$ от електролит, съдържащ $0,3 \text{ M K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и: (a) $0,1 \text{ M Co}$; (b) $0,2 \text{ M Co}$

Иглоподобната повърхностна морфология на кобалтови покрития, отложени галваностатично от пирофосфатен електролит, е представена на фигура 5.7. При покритията, получени от електролит с по-ниска концентрация (фигура 5.7a) покритието е компактно, но кристалитите не са добре оформени. При покритието, получено от електролит с удвоена концентрация на метал, се виждат добре оформени кристалити (фигура 5.7b). Морфологията на получените покрития може да се сравни с морфологията на кобалтови покрития, съдържащи смес от Co hcp и Co fcc , отложени върху мед [27].

На фигура 5.8 са представени кривите на сплавния електролит 1 при стайна температура (крива 1), и на сплавни електролити с различна концентрация на кобалт – 0,05М (крива 2) и 0,1 М (крива 3), снети при 50 °С.

Електроотлагането на сплав сребро-кобалт е от регулярен тип, съгласно класификацията на А. Бренер, т.е. по-благородният метал – среброто, се отлага преимуществено.

5.2.3. Електродни процеси в присъствие на сребърни и кобалтови йони

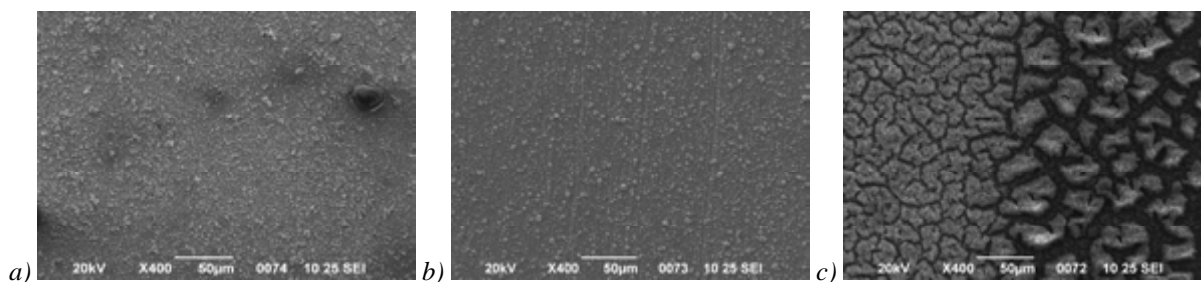


Фиг. 5.8. Циклично-волтамперометрични криви във водни разтвори на:
 0,01 M Ag + 0,1 M Co + 0,3 M K₄P₂O₇ (електролит 1) при стайна температура (крива 1);
 0,01 M Ag + 0,07 M Co + 0,3 M K₄P₂O₇ (електролит 1 с намалено съдържание на кобалт) при 50°C
 (крива 2); 0,01 M Ag + 0,1 M Co + 0,3 M K₄P₂O₇ (електролит 1) при 50 °С (крива 3)

Отлагането на среброто от сплавен електролит при стайна температурата (фигура 5.8, крива 1) започва при по-положителни потенциали, в сравнение с електролит несъдържащ кобалт. Появата на допълнителен катоден процес се регистрира под формата на издатина върху по-положителната страна на катодния пик на среброто.

При потенциостатично отлагане, с приложен потенциал до –800 mV, покритията съдържат само сребро. Съотлагането на кобалта започва след –950 mV, т.е. след достигане на потенциала на отлагане на чистия кобалт. В анодната част се наблюдава пик на разтваряне на кобалт от сплавта, който е изместен в положителна посока спрямо пика на разтваряне на чистия кобалт. Вторият разцепен аноден пик може да бъде ясно дефиниран като разтваряне на чисто сребърно покритие (сравни с Фигура 5.3, черна крива).

Получените резултати са възпроизводими при провеждане на измерванията върху предварително ецван електрод.



Фиг. 5.9. СЕМ изображения на сплавни покрития, отложени при:
(a) $0,2 \text{ A dm}^{-2}$; (b) $0,4 \text{ A dm}^{-2}$ – компактна зона; (c) $0,4 \text{ A dm}^{-2}$ – прегоряла зона

Повърхността на отложените галваностатично сплавни покрития се изменя в зависимост от работната плътност на тока. При ниски плътности на тока ($0,2 \text{ A dm}^{-2}$), покритията съдържат 11-16 тегл.% кобалт. На вид са тъмно сиви, матови и компактни. На фиг. 5.9a е представена морфологията на такива покрития. На фигура 5.9b и 5.9c е представена морфологията на две различаващи се дори оптично зони на едно и също покритие, отложено при $0,4 \text{ A dm}^{-2}$. В двете зони е измерено различно съдържание на кобалт. Покритието е тъмно сиво и на места некомпактно. Според данните на проведенния EDX анализ, съдържанието на кобалт в компактните зони е около 24 тегл.% (фигура 5.9b). В зоните, в които повърхността на покритието е некомпактна и сякаш „прегоряла”, измереното съдържание на кобалт достига 76 тегл. % (фигура 5.9c).

С цел разширяване на обхвата от работни плътности на тока и подобряване на външния вид на покритията, изследванията бяха развити в няколко посоки, първата от които – повишаване на работната температура.

При температура $50 \text{ }^\circ\text{C}$ първият катоден пик, свързан с отлагане на среброто, има максимум при около -400 mV , т.е. при потенциали по-положителни с около 200 mV , в сравнение с процеса на отлагане на среброто от електролита несъдържащ кобалт (фигура 5.8, крива 2). Наблюдаваната значителна деполяризация при редукцията на среброто в сплавния електролит при тази температура, обуславя нуждата от допълнителни изследвания. Хипотезата за образуването на смесен, цианидно-пирофосфатен комплекс на среброто, по-слаб от цианидния, в присъствие на кобалтови йони и висока температура, е най-вероятното обяснение за наблюдаваната деполяризация.

Прилагането на външен потенциал вероятно води до допълнително прегрупиране на лигандите в комплексните йони. Силният афинитет на кобалта към цианида (CoCN е неразтворимо съединение; $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-} \log K=23$), вероятно подпомага деполяризацията на

редукционния процес на сребърните йони в сплавния електролит при нагряване.

Тъй като деполяризацията при редукцията на сребро в сплавния електролит при повишена температура е значителна, образуването на смесен комплекс, чрез процес на преобразуване на съществуващия цианиден, е възможно и много вероятно обяснение. Процедурата по приготвяне на сплавния електролит включва образуване на пирофосфатен комплекс на кобалта, към който се добавя сребърния електролит, представляващ калиево-сребърен цианид във вода. Може да се предположи, че кобалтовите йони намаляват силата на връзките между сребро и цианидните лиганди и това води до образуването на нов смесен цианидно-пирофосфатен комплекс на сребро. Деполяризацията при отлагане на сребро от сплавен електролит при стайна температура е по-малка от тази при 50° С. Вероятно термичната обработка е причина за по-лесното разрушаване на цианидния комплекс на сребро и преобразуването му в смесен цианидно-пирофосфатен. Влиянието на температурата върху поляризацията при пирофосфатните електролити е докладвана в литературата [25].

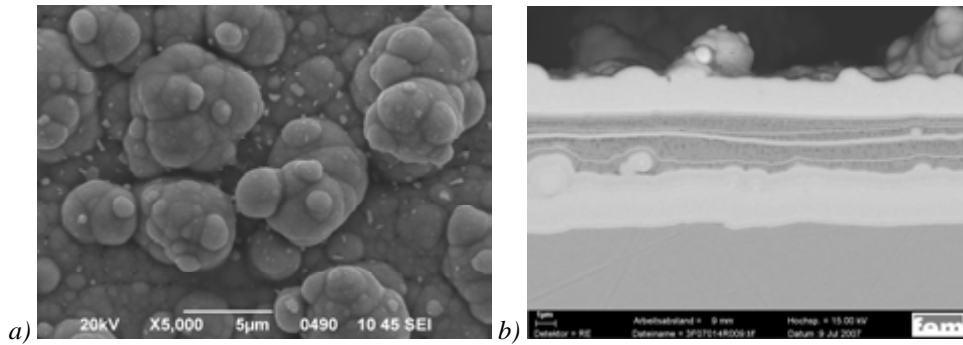
Пикът на отлагане на кобалта се намира около -1160 mV (при 3 g dm^{-3} кобалт), или -1150 mV (при 5 g dm^{-3} кобалт), т.е. при потенциали, подобни на тези при кобалтовия пирофосфатен електролит (сравни с фигура 5.5).

В анодната част на кривата, първият пик на разтваряне е изместен в положителна посока в сравнение с пика, който се наблюдава в кривата на чистия кобалтов пирофосфатен електролит (виж фигура 5.5). Изместването предполага повишаване на пасивността на кобалта в сплавния електролит или неговото „облагородяване”, свързано с приноса на сребро към кобалтовата фаза. Увеличаването на концентрацията на кобалта в електролита води до увеличаване на пика на разтваряне, свързан с по-голямото количество отложен кобалт по време на катодния период.

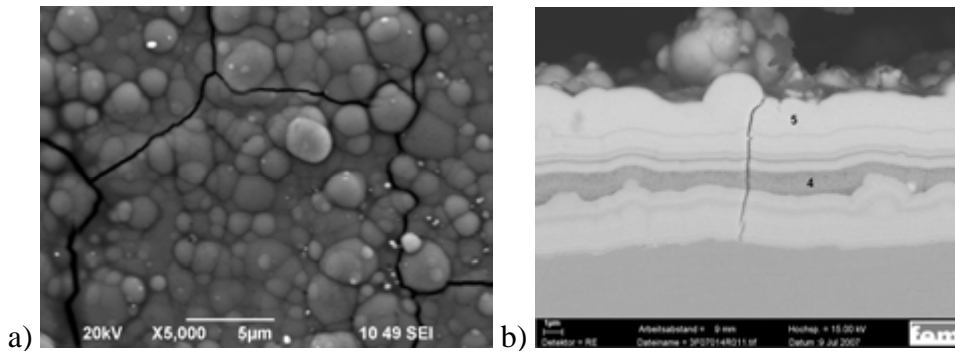
Електроотлагането на сплавта вероятно се осъществява от цианидно-пирофосфатни комплекси на сребро и пирофосфатно-хидроксидни комплекси на кобалта.

5.3. Влияние условията на електролиза върху външния вид, морфологията и състава на електроотложени покрития от сплав сребро-кобалт, получени от цианидно-пирофосфатни електролити

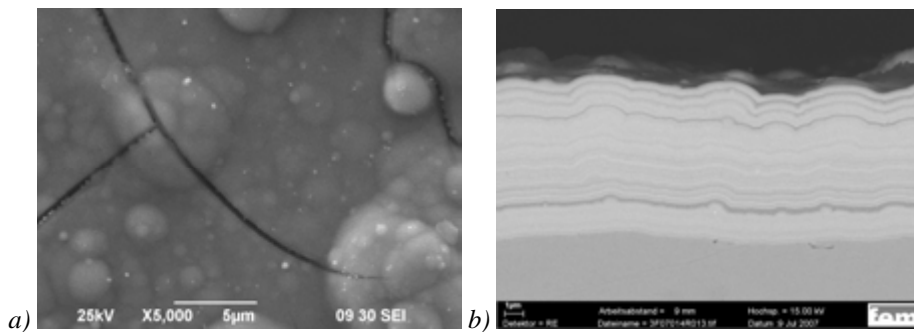
Сребърно-кобалтовите покрития от цианидно-пирофосфатен електролит получени при 50 °С, $0,1 \text{ A dm}^{-2}$, са бели и съдържат практически само сребро (до 2 тегл.% кобалт). С увеличаване на плътността на тока до $0,5 \text{ A dm}^{-2}$, покритията стават сиви и в изследвания обхват от плътности на тока остават тъмно-сиви, но компактни.



Фиг. 5.10. SEM изображение на сплавно покритие, отложено при $0,25 \text{ A dm}^{-2}$:
(a) повърхност; (b) в шлиф.



Фиг. 5.11. SEM изображение на сплавно покритие, отложено при $0,3 \text{ A dm}^{-2}$:
(a) повърхност; (b) в шлиф – позиция 4 – 14,37 тегл. % Ag, 80,99 тегл. % Co, 4,64 тегл. % O;
позиция 5 – 90,25 тегл. % Ag, 9,75 тегл. % Co.



Фиг. 5.12. SEM изображение на сплавно покритие, отложено при $0,4 \text{ A dm}^{-2}$:
(a) повърхност; (b) в шлиф.

На фигури 5.10-5.12 са представени повърхностната морфология и съответстващите снимки в шлиф на покрития с различно количество кобалт, отложени при различни плътности на тока. Обща характеристика на покритията, отложени при различни плътности на тока, са добре оформените сфероиди на повърхността и ламинарна структура в напречен шлиф.

На фигури 5.10a и b е показано покритие, отложено при $0,25 \text{ A dm}^{-2}$, със съдържание на кобалт около 15 тегл.%. Интересното тук е, че в най-тъмната част на ламели-

те, съдържанието на кобалт достига 90 тегл.%. Фигури 5.11 *a* и *b* показват покритие, отложено при $0,3 \text{ A dm}^{-2}$, с 40 тегл.% кобалт, а фигури 12 *a* и *b* – съответно повърхностна морфология и напречен шлиф на покритие, получено при $0,4 \text{ A dm}^{-2}$, със съдържание 50 тегл.% кобалт. Оптично покритията са силно хетерогенни, съставени от по-светли и по-тъмни зони, но компактни. При съдържание над 25 тегл.% кобалт покритията са напрегнати и се появяват пукнатини. Катодната използваемост на тока е 70-80%.

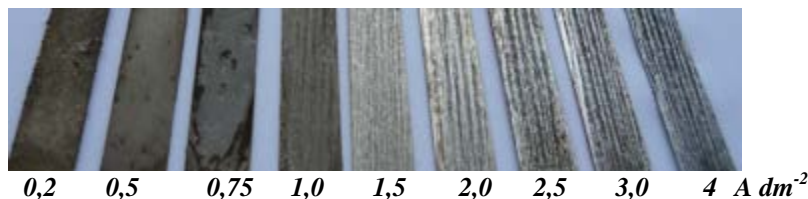
С увеличаване на плътността на тока, покритията стават по-гладки, а ламелите – по-тънки и равномерно разпределени.

Като цяло покритията са компактни (до около $0,6 \text{ A dm}^{-2}$), но силно хетерогенни, на петна, които при по-високи съдържания на кобалт (над 20 тегл.%) имат тъмен синьо-зелен цвят. Оцветяването се дължи на прекаленото алкализизиране на прикатодното пространство и на вероятното образуване на кобалтов хидроксид. Същият се появява под формата на синьо-зелени ивици по продължение на катодната повърхност, които приличат на налеп, но са компактни и не се измиват. В резултат обаче покритията стават грапави и визуално много хетерогенни.

5.3.1. Влияние на концентрацията на металните йони

Въпреки проблемите с нестабилността и ограниченията, свързани със съотношението между компонентите, изследвания са направени и с електролит с повишено съдържание на металните компоненти и основния комплексобразувател – електролит 2, таблица 5.2. Този електролит осигурява по-добра скорост на отлагане и възможност за отлагане при високи плътности на тока, особено поради тройно по-високата концентрация на кобалт.

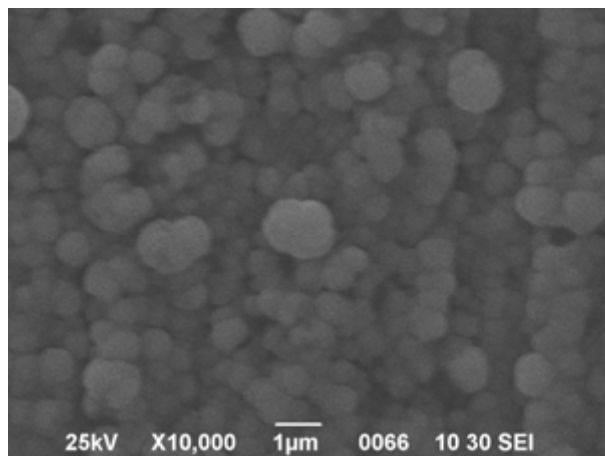
На фигура 5.13 са представени покрития, отложени галваностатично от електролит 2 (виж таблица 5.2.).



Фиг. 5.13. Оптично изображение на сплавни покрития върху медни подложки, отложени при различни плътности на тока от електролит 2, съдържащ $0,02 \text{ M Ag} + 0,3 \text{ M Co} + 0,75 \text{ M K}_4\text{P}_2\text{O}_7$

При ниски плътности на тока ($0,25\text{-}0,75 \text{ A dm}^{-2}$) покритията са черни и не толкова компактни, поради ниската гранична плътност на тока на среброто дължаща се на ниската концентрация на сребърни йони в електролита. При по-високи плътности на

тока ($1-10 \text{ A dm}^{-2}$) покритията са компактни, но хетерогенни. Съдържанието на кобалт достига 72-77 тегл. % в покритието при повече от 4 A dm^{-2} .



Фиг. 5.14. SEM изображение на повърхност на сплавно покритие, отложено от електролит 2 (представен на фигура 5.13) при 4 A dm^{-2} .

Повърхностната морфология на кобалтово-сребърно покритие със 77 тегл. % кобалт, отложено при 4 A dm^{-2} , е показана на фигура 5.14. Наблюдава се много фина глобуларна структура, обяснима с високата плътност на тока (издребняване на кристалитите). Електролитът е напълно неизползваем и утаен след 5 Ah l^{-1} .

5.3.2. Влияние на диамониевия оксалат

Към електролит 1 бяха прибавени съответно 2, 4 и 6 g dm^{-3} диамониев оксалат (електролити 3, 4, 5) (таблица 5.2). Добавянето на оксалатната сол е продиктувана от необходимостта да се повлияе на алкализацията на електролита в прикатодното пространство, както и върху външния вид на покритието.

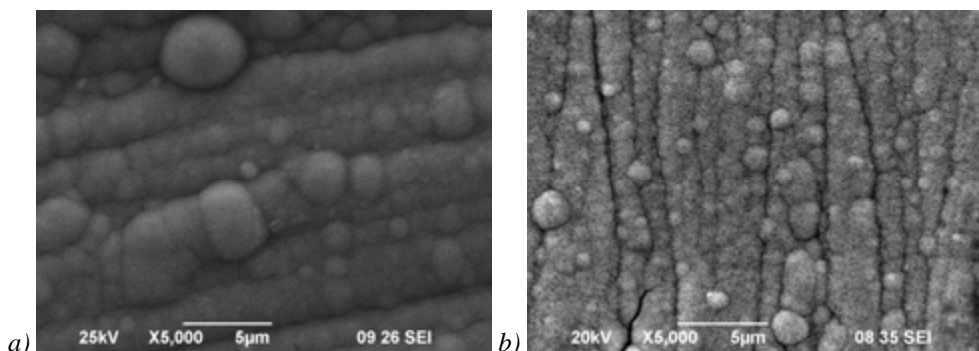
Влиянието на избраната оксалатната сол може да бъде обяснено с два различни ефекта, които тя оказва върху електродните процеси. Първият е свързан със специфичната адсорбция, характерна за някои органични съединения като оксалатите, която води до намаляване на размера на кристалите. Среброто и кобалта са почти изцяло несмесваеми елементи и оксалатът намалява размера на кристалите на отделните метали, поради потискане на растежа и увеличаване на скоростта на зародишообразуване. Вторият ефект е свързан с ролята на амониевите йони от оксалатната сол като буфериращ агент, който води до частично предотвратяване на алкализацията на разтвора близо до границата електрод-електролит (което бе потвърдено от проведения EDAX анализ на състава на покрития от оксалатни електролити – липсва регистрирания при покрития от електролит 1 (таблица 5.2) кислород).

Циклично-волтаперометричните криви показват, че оксалатът не променя потенциала на електродния процес на редукция на среброто. Добавянето на допълнителни количества оксалат също не повлиява на процеса, затова кривите не са показани. При отлагането на среброто, влиянието на оксалата е свързано по-скоро с адсорбцията му върху електрода – т.е. с посочения първи ефект на добавката.

Вторият ефект на добавената оксалатна сол е пряко свързан с отлагането на кобалт от пирофосфатни комплекси. Алкализацията на повърхността на катода по време на едновременното отлагане на кобалт и отделяне на водород, вече бе обяснено като причина за добре оформения пик във волтаперометричните криви от изследванията на електролит 1 (фигура 5.6). Локалната алкализация влияе силно върху стабилността на пирофосфатните комплекси на кобалта в близост до катодната повърхност (те са нестабилни при рН стойности по-големи от 12).

В присъствие на амониев оксалат, поради влиянието на амониевите йони [28] процесът на водородоотделяне започва по-рано.

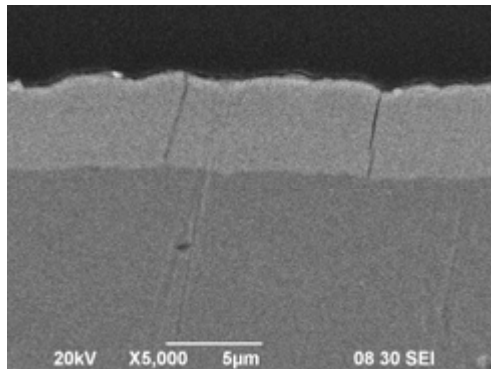
Добавянето на оксалат разширява работния диапазон от плътности на тока и измества съотлагането на кобалт към по-високите плътности на тока. Външният вид на покритията от електролитите с диамониев оксалат (електролити 3, 4, 5, 6 – таблица 5.2.) е визуално много подобрен спрямо покритията от електролит 1. Те са по-светли, с лек блясък, по-гладки и липсват синьо-зелените оцветявания на повърхността при по-високи процентни съдържания на кобалт в покритията, което се обяснява и с влиянието на амониевите йони от диамониевия оксалат върху стойността на рН в прикатодния слой.



Фиг. 5.15. Електронно-микроскопски изображения на повърхността на сплавни покрития с 8 тегл.% Со, отложени при: (а) $0,2 \text{ A dm}^{-2}$ от електролит 3 (2 g dm^{-3} диамониев оксалат); (б) $0,6 \text{ A dm}^{-2}$ от електролит 5 (6 g dm^{-3} диамониев оксалат).

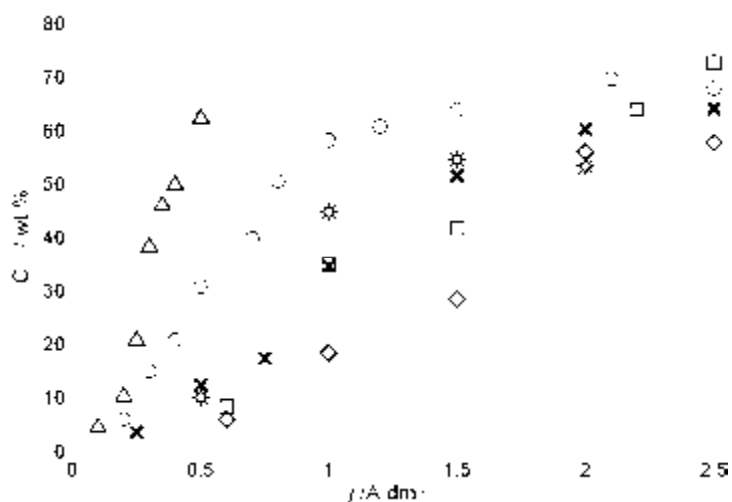
Увеличаването на оксалатната сол води до задържане на съотлагането на кобалта в сплавта. Покрития с еднакво съотношение на елементите в тях се получават при по-високи плътности на тока (фигура 5.15b). Външният вид на покритията е добър.

Електронно-микроскопското изображение на шлиф на покритие от електролит 3, показва липсата на добре разграничени слоеве в покритието (фигура 5.16). При отлагането при по-високи плътности на тока, в присъствие на оксалатната сол, се наблюдава по-равномерното разпределение на металите в дълбочина на покритието.



Фиг. 5.16. SEM изображение на шлифа от покритието, показано на фиг.5.15а.

5.3.3. Състав на покритията сребро-кобалт



Фиг. 5.17. Влияние на плътността на тока върху процентното съдържание на кобалт в покритието: електролит 1 (Δ), електролит 2 (x), електролит 3 (○), електролит 4 (□), електролит 5 (◇), електролит 6 (⊗).

Влиянието на плътността на тока върху процентното съдържание на кобалт в покритието е показано на фигура 5.17. Най-високото съдържание на кобалт в покритията е около 70 тегл.%. Съдържанието на кобалт в покритията получени от електролит 1 се увеличава рязко до 65 тегл.% между 0,1 и 0,5 A dm⁻². Покритията, получени при плътности на тока над 0,25 A dm⁻² от същия електролит, са много хетерогенни. При плътности на тока, по-високи от 0,5 A dm⁻², върху покритията се образува тънък тъмно-син до зелен филм от кобалтов хидроксид.

Увеличението в концентрацията на сребро при електролит 2, както и разширеният диапазон от приложени плътности на тока води до отлагане на покрития със по-

добно и същото съдържание на кобалт (както при електролит 1), но при по-високи плътности на тока.

Добавянето на предложените органични вещества към електролит 1 (електролити 3, 4, 5, 6) води до по-добър външен вид на покритията. Наблюдаваните ефекти се дължат вероятно на намаляване на алкализацията, като по този начин се предотвратява образуването на пасивен филм от кобалтов хидроксид върху катода, по време на електролизата.

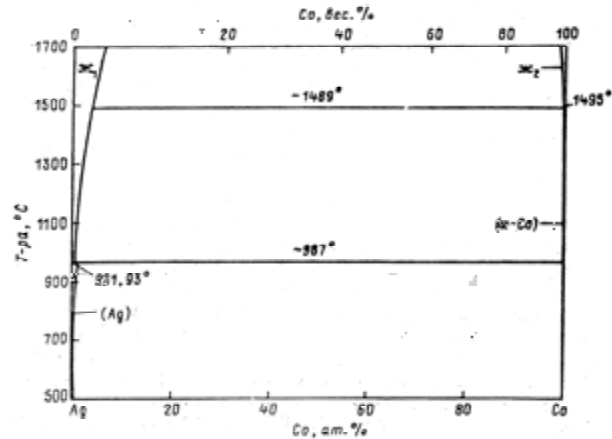
Въз основа на получените резултати, за изследване на свойства на сплавни покрития от сребро-кобалт са използвани покрития, получени от електролит 3. В някои от случаите те са сравнявани със същите свойства на покрития, получени от електролит 1. Електролит 3, съдържащ 2 g dm^{-3} диамониев оксалат, осигурява по-широк диапазон на работни плътности на тока и позволява отлагане на по-гладки и хомогенни покрития.

Скоростта на отлагане варира между $0,01$ и $0,30 \text{ } \mu\text{m min}^{-1}$, като тази на електролит 2 е по-висока при ниските плътности на тока (до 1 A dm^{-2}) в сравнение с другите електролити, но след това показва стационарно поведение и намаление при плътности на тока, по-високи от $1,5 \text{ A dm}^{-2}$. Увеличената скорост в началото се дължи на по-високото съдържание на сребро в електролит 2. Процесът на отлагане при по-високи плътности на тока ($1,5\text{-}2 \text{ A dm}^{-2}$) е свързан с разрушаване (черно-кафява утайка) на електролита, поради окисление на пирофосфатните йони на анода, както и поради образуване на неразтворими съединения по време на електролизата.

Добавянето на още 2 g dm^{-3} оксалатна сол (електролит 3) води до значително разширяване на диапазона от работни плътности на тока, както и до по-хомогенни покрития, а скоростта на отлагане е много близка до маркираната от електролит 1 тенденция. По-нататъшното увеличение на количеството на оксалатната сол (електролити 4 и 5) води до забавяне на процеса на електроотлагане и намаление на скоростта на отлагане в сравнение с електролит 3. Скоростта на отлагане на покритията от електролит 6 не се различава от тази на електролит 3, което означава, че добавеният бутиндиол не влияе върху тази характеристика на процеса.

5.4. Фазов състав на покрития сплав сребро-кобалт

Фазовата диаграма на металургична сплав сребро-кобалт е представена на фигура 5.18. Тя показва, че двата метала са почти изцяло неразтворими (или несмесваеми) един в друг при нормални температури.



Фиг.5.18. Диаграма на състоянието на металургична сплав сребро-кобалт [29].

Сплавта е от неевтектичен тип, няма интерметални съединения. Представява механична смес от двата метала.

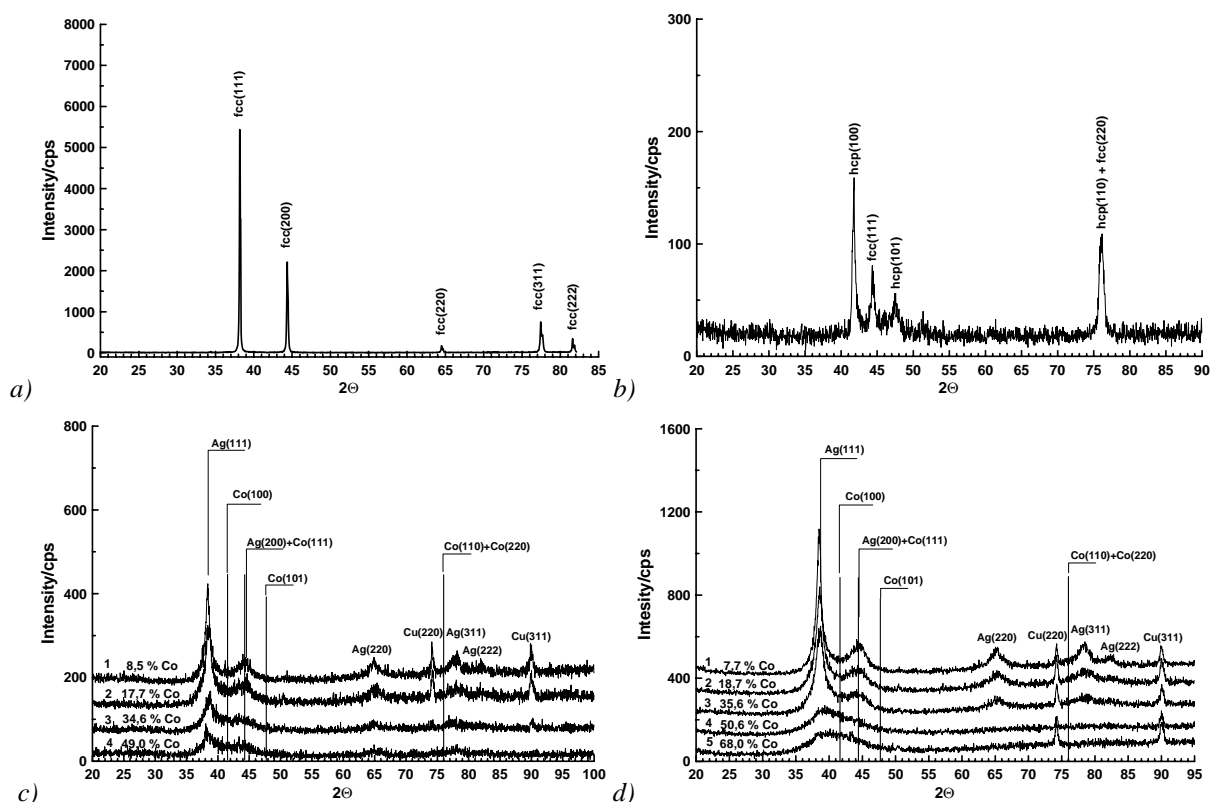
Във връзка с представената фазова диаграма, съобразността на наименованието „сплав“ при тази система е под въпрос. В представената работа, ние ще приемем понятието „сплав“, в смисъла, в който го използва и А. Бренер в работите си [30], като означава смес от два метала.

Фазовият състав определя до висока степен възможността за прогнозиране на проявата на редица свойства, както и влиянието на състава на сплавта върху изменението им. Поради липсата на интерметални съединения, значителни отклонения в характеристиките на сплавта, при определени количествени съотношения между двата метала, не се очакват.

На фигура 5.19, а и б, са представени рентгеновите дифрактограми на покрития от чистите метали, отложени от електролит 1 в отсъствие на кобалт или сребро. В сравнение със среброто, кобалтовото покритие има по-слабо кристална структура, която се характеризира с широки в основата си пикове с малък интензитет. Изследваните кобалтови покрития са съставени от две фази – α -кобалт (хексагонална фаза – hcp) и β -кобалт (кубична фаза – fcc).

Рентгенови дифрактограми на сребърно-кобалтови покрития отложени от електролити 1 и 3 са представени на фигура 5.19 с и d. Дифрактограмите на покрития с различно съдържание на кобалт са много сходни с дифрактограмите на подобни сребърно-кобалтови покрития, получени от други електролити [6,10]. На някои от дифрактограмите се виждат пикове на медта от подложката. Пиковете на чистото сребро се разширяват и интензитетът им намалява с увеличаване на кобалта в покритията, отлагани съ-

ответно с повишаване на работната плътност на тока. Това показва, че размерът на зърната намалява с увеличаване на съдържанието на кобалт. Въпреки, че някои от изследваните покрития имат значителен процент кобалт (до 68 тегл. %), негови пикове не се наблюдават в дифрактограмата [6]. Размерът на кобалтовите частици в сребърната матрица, при покрития с до 20 тегл.% кобалт, е от съществено значение за свойството магнитосъпротивление (MR), характерно за системата сребро-кобалт. Съществува оптимален размер на частиците на магнитния метал в матрицата на немагнитния, необходим за достигане на най-голям ефект на магнитосъпротивление на материала [17].



Фиг. 5.19. (a) Рентгенова дифрактограма на сребърно покритие отложено от електролит 1; (b) Рентгенова дифрактограма на кобалтово покритие отложено от електролит 1. (c) Рентгенови дифрактограми на сребърно-кобалтови покрития, с различно съдържание на кобалт, отложени от електролит 1. (d) Рентгенови дифрактограми на сребърно-кобалтови покрития, с различно съдържание на кобалт, отложени от електролит 3.

5.5. Свойства на отложените покрития

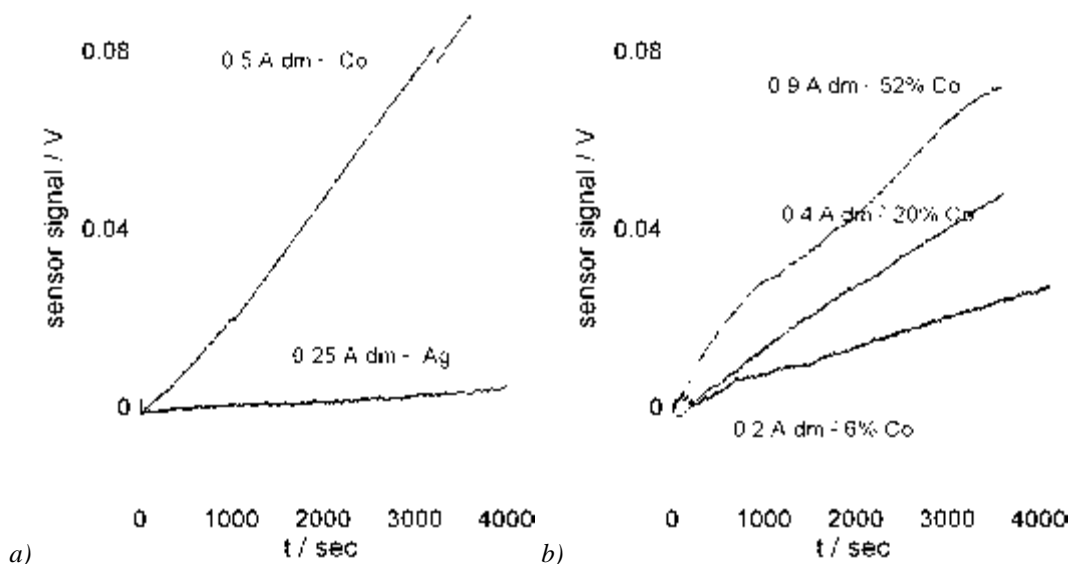
Вътрешни напрежения на покритията

Отлагането на сребърни покрития от цианидни електролити е свързано с регистриране на малки положителни вътрешни напрежения, т.нар. напрежения на опън, както бе показано в глава 4. При отлагането на сребро от цианидно-пирофосфатен електролит също се наблюдават слаби положителни вътрешни напрежения. Кобалтовите покрития

отложени от пирофосфатен електролит проявяват положителни вътрешни напрежения, много по-големи от тези на чистите сребърни покрития (фигура 5.20a).

Самите вътрешни напрежения на покритията са пропорционални на наклона на измерените криви и могат да се изчислят по съответната формула, която взема под внимание размерите на подложката, вида на материала и дебелината на покритието.

При отлагане на сребърно-кобалтовите покрития (фигура 5.20b) се регистрират от много малки напрежения на свиване, (при покрития с 1 тегл.% Co; $-1,2 \text{ N mm}^{-2}$), до много високи напрежения на опън (при покрития с 60 тегл.% Co; $13,6 \text{ N mm}^{-2}$). Повишаването на плътността на тока води до увеличаване на съдържанието на кобалт и до намаляване на размера на кристалитите, както това беше показано при рентгеноструктурния анализ на покритията. Покритията с повече от 10 тегл. % кобалт имат значителни напрежения на опън, характерни за покритията от чист кобалт, отложени при високи плътности на тока. При сплавните покрития отложени от електролит 3, регистрираните напрежения показват характер подобен на покритията от електролит 1 – те нарастват в положителна посока с повишаване работната плътност на тока и съответно – с увеличаване на съдържанието на кобалт в покритието.

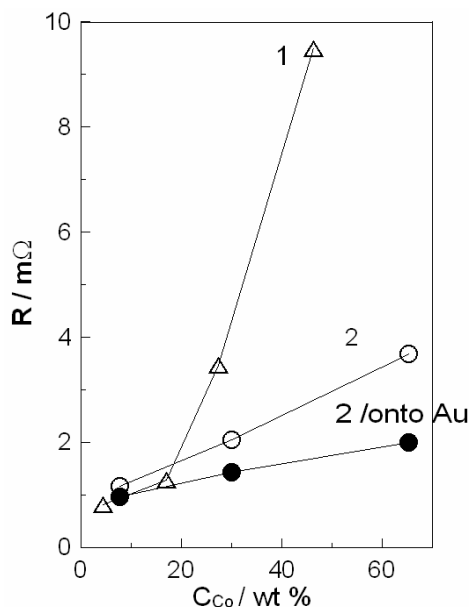


Фиг. 5.20. Изменение на сензорния сигнал с времето при отлагане от:
(a) сребърен и кобалтов електролит; (b) електролит 3

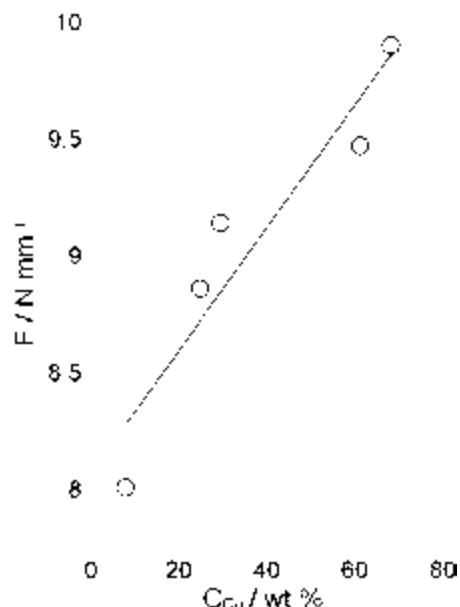
Електрическо контактно съпротивление

Зависимостта на контактното съпротивление (спрямо покритие от същата сплав и спрямо позлатен образец) от съдържанието на кобалт в покритието е представена на фигура 5.21. Нарастването на съдържанието на кобалт при повишаване на работната

плътност на тока води до увеличаването на контактното съпротивление на сплавните покрития. При покритията отложени от електролит 1, наблюдаваната зависимост е нелинейна, което вероятно се дължи на силно изразената им повърхностната хетерогенност. При изследваните покрития от електролит 3 зависимостта е близо до линейна. Когато се сравнят зависимостите за покритията от двата електролита, се забелязва, че при тези отложени от електролит 3 повишението на контактното съпротивление с увеличаване на кобалтовото съдържание е много по-малко от това на покритията от електролит 1. Това е особено добре изразено за покритията с повече от 20 тегл.% кобалт. По-малкото изменение в контактното съпротивление на покритията от електролит 3 се дължи на сравнителната им повърхностна хомогенност спрямо тези от електролит 1. Стойностите на измереното контактено съпротивление спрямо позлатения образец е очаквано по-ниска, като разликата се увеличава с нарастване съдържанието на кобалт.



Фиг. 5.21. Влияние на съдържанието на кобалт върху контактното съпротивление ($R\Omega$) на сребърно-кобалтови покрития от електролит 1 (Δ) и електролит 3 (\circ), спрямо образец със същото покритие (Δ и \circ) и спрямо позлатен образец (\bullet)



Фиг. 5.22. Влияние на съдържанието на кобалт върху силите на осъществяване на контакт щифт-букса на сребърно-кобалтови покрития от електролит 3

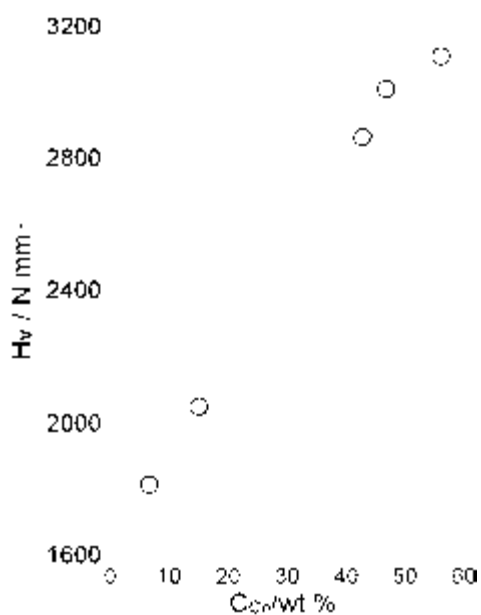
Сили на осъществяване на контакт щифт-букса

Влиянието на съдържанието на кобалт в сплавни покрития отложени от електролит 3 върху силите на осъществяване на контакт щифт-букса е показано на фигура 5.22. Наблюдава се увеличение на силите измерени при въвеждането на контактните щифтове в буксите, като увеличението е в посока на нарастване съдържанието на кобалт. За

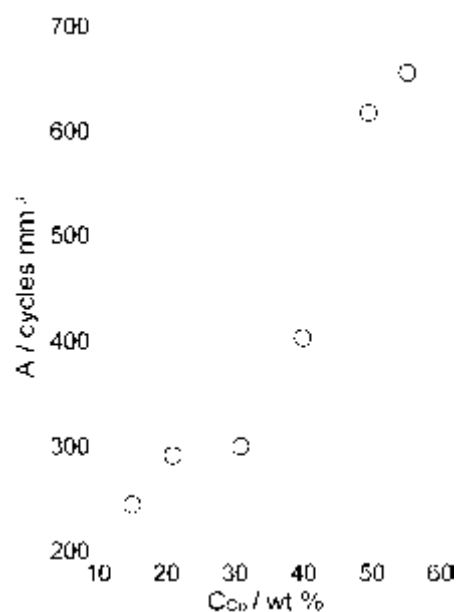
разлика от други изследвани сплави на среброто като сребро-антимон [30], сребро-бисмут [31], сребро-индий (вж. 4.5), сплавта на среброто с кобалт няма самосмазващи свойства.

Микротвърдост на покритията

Направените изследвания показват, че микротвърдостта (Hv) на сребърно-кобалтово покритие от със съдържание 7 тегл.% кобалт е три пъти по-голяма от тази на чисто сребърно покритие от същия електролит, в отсъствие на кобалт. Измерената микротвърдост на чистото сребърно покритие е около 600 N mm^{-2} . Наблюдава се почти линейна зависимост на микротвърдостта от съдържанието на кобалт в покритието. Сребърно-кобалтови покрития с 56 тегл.% кобалт имат микротвърдост 3108 N mm^{-2} (фигура 5.23). Съотлагането на кобалт като легиращ/сплавен елемент при получаване на твърди покрития е широко прилагано в практиката. Най-високата стойност на микротвърдостта, измерената в тази система при 56 тегл.% кобалт, съответства на микротвърдостта на електроотложените покрития от чист кобалт.



Фиг. 5.23. Влияние на съдържанието на кобалт върху микротвърдостта (Hv) на сребърно-кобалтови покрития от електролит 3



Фиг. 5.24. Влияние на съдържанието на кобалт върху износоустойчивостта на сребърно-кобалтови покрития от електролит 3

Абразивна устойчивост на покритията

Електроотложените сребърно-кобалтови покрития имат предвидимонарастване на износоустойчивостта с повишаване на плътността на тока и съответстващото увеличаване на съдържанието на кобалт в покритието. Зависимостта е близо до линейна

(фигура 5.24.) и износоустойчивостта се повишава с плътността на тока и кобалта в покритието, обратно на изследваните сплави на сребро с т.нар. „меки“ метали, като антимон, бисмут, индий и др. [32].

Микрограпавост на покритията

Измерената с профиломер Perthen микрограпавост показва стойности между 0,5 и 1 μm . С увеличаване плътността на тока, респ. на съдържанието на кобалт в покритието, измерената микрограпавост показва тенденция към намаляване, която е наблюдавана и микроскопски. Микрограпавостта на медните пластини, използвани за подложки при отлагането, е 0,2 μm .

Магнитосъпротивление на електроотложени грануларни сребърно-кобалтови тънки слоеве

Въпреки, че свойството на някои материали да променят електрическото си съпротивление под действие на магнитно поле е открито от Уилям Томпсън (Лорд Келвин) през далечната 1856 г., интересът към явлението бе възстановен повече от 130 години по-късно. През 1988 г. и 1990 г. две групи учени, независимо едни от други публикуват изследвания върху ефекта на, както го наричат – „гигантско магнитосъпротивление“, при който наблюдават съществена промяна в електросъпротивлението на тънки слоеве Fe/Cr/Fe и Fe/Cr/, под действие на магнитно поле. Откритият ефект има огромно влияние върху развитието на високите технологии през следващите 20 години до днес. Развива се един изцяло нов клон на електрониката, наречен Спинтроника или базирана на спина на електрона електроника на бъдещето [15]. Откривателите на ефекта П. Грюнберг и А. Фърт получават Нобелова награда през 2007 г. Явлението дава възможността за бързото развитие на компютърните технологии – четящи и записващи глави, твърди дискове (начина на съхраняване на информация в тях) и др.

През годините след откриването на ефекта в мултислоеви от магнитен и немагнитен метал, се откриват нови видове материали проявяващи „гигантско магнитосъпротивление“ като грануларни филми, при които в матрица на диамагнит са диспергирани частици магнитен метал [16-18]. Ефектът е изследван в грануларни кобалтово-сребърни и кобалтово-медни системи. Обикновено грануларните филми, притежаващи ефект на магнитосъпротивление са получени с методи като т.нар. „разпрашаване“ (DC Magnetron Sputtering, RF Sputtering).

Веднага с откриването на ефекта в грануларни материали, започват изследва-

нията върху електрохимичното им получаване и търсене на свойството магнитосъпротивление.

Х. Заман и сътрудници публикуват първи изследване върху галваностатичното електроотлагане на филм сребро-кобалт с последващо измерване на магнитосъпротивлението при стайна температура [6,13]. Големината на измереният ефект е 5%.

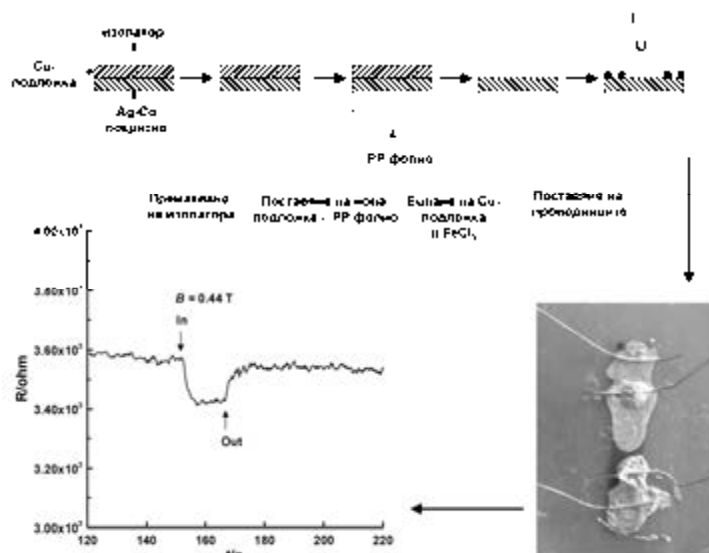
В. Федосюк и сътрудници, също галваностатично, получават гранулирани материали, но под формата на наножици. Измереното магнитосъпротивление обаче има много ниска стойност – 0,2% [7].

С цел по-лесен контрол над размера на частиците в грануларните филми, различни изследователи използват пулсовото електроотлагане [19-21]. И двете цитирани групи изследователи отбелязват като най-добро съотношението $Co_{20}Ag_{80}$ между ферромагнитния и диамагнитния елемент в грануларните филми. Филм с 20% кобалт има ефект на магнитосъпротивление от 4%, измерено при стайна температура.

Последните 5 години група испански учени усилено се занимават с електроотлагане на системата сребро-кобалт, използвайки различни модификации електролити с цел изследване на магнитните свойства и магнитосъпротивлението на електроотложените покрития [20-22].

Подготовката на пробите и графиката на измерването на съпротивлението с указания за приложеното магнитно поле е показана на фигура 5.25. Процедурата е описана в експерименталните методи. Изследването е направено като е измерено електрическото съпротивление преди и след прилагане на магнитното поле перпендикулярно на посоката на тока. Наблюдаваният ефект на изменение на магнитосъпротивлението е около 4 %. Полученият резултат е по-висок от очакваното за галваностатично отложен тънък грануларен филм.

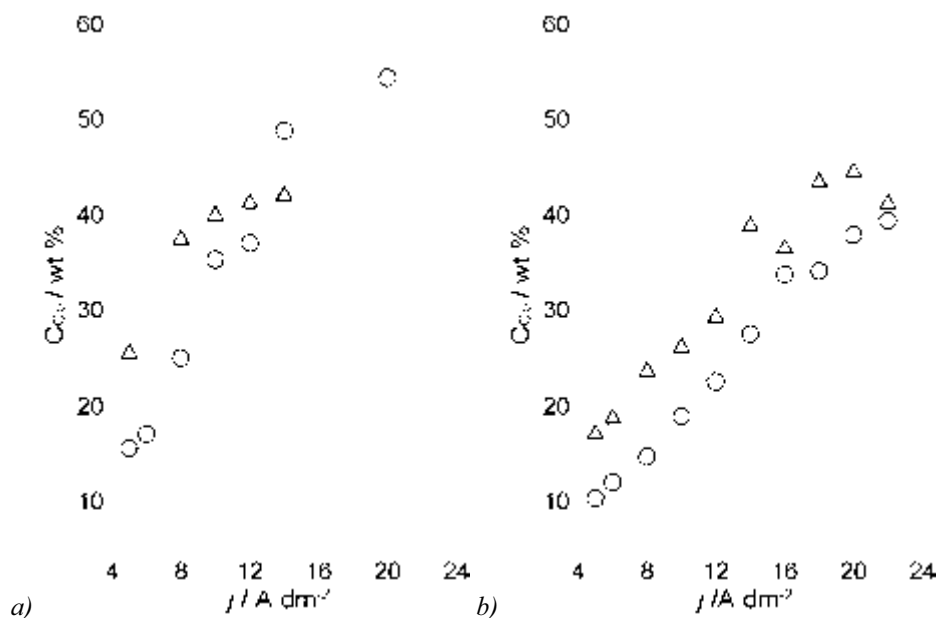
При прилагане на магнитното поле, успоредно на посоката на тока разлика в изменението на съпротивлението не е забелязана, което може да се очаква при образци от гранулирани (изотропни) материали [16]. Резултатите от измерването на магнитосъпротивлението на електрохимично получени сребърно-кобалтови покрития показват възможност за по-детайлно изследване на сплавта в контекста на тези свойства.



Фиг. 5.25. Схема на подготовката на пробата и измерването на електрическото съпротивление

Високоскоростно отлагане

Високоскоростното отлагане (Jet-plating) притежава редица важни и полезни за практиката характеристики. Процесът позволява използване на електролити с ниска метална концентрация и осигурява неколкостратно увеличаване на скоростта на отлагане. При отлагане на сребърно-кобалтови покрития с дебелина $1 \mu\text{m}$ за изследване на някои интересни за електрониката свойства, като магнитосъпротивлението, високоскоростното отлагане е техника с важно значение.



Фиг. 5.26. Влияние на плътността на тока върху процентното съдържание на кобалт в покритията от електролит 1 (Δ) и електролит 3 (\circ), при високоскоростно отлагане: (a) $200 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$; (b) $600 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$.

Чрез прилагането на тази техника скоростта на отлагане бе повишена десетократно (при същото съдържание на кобалт в покритието) до 1 и $3 \mu\text{m min}^{-1}$ съответно

при отлагане от двата изследвани електролита 1 и 3. На фигура 5.26a и b е показана промяната в съдържанието на кобалт при отлагане от електролити 1 и 3, при различни плътности на тока и различна скорост на потока (200 и $600 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$).

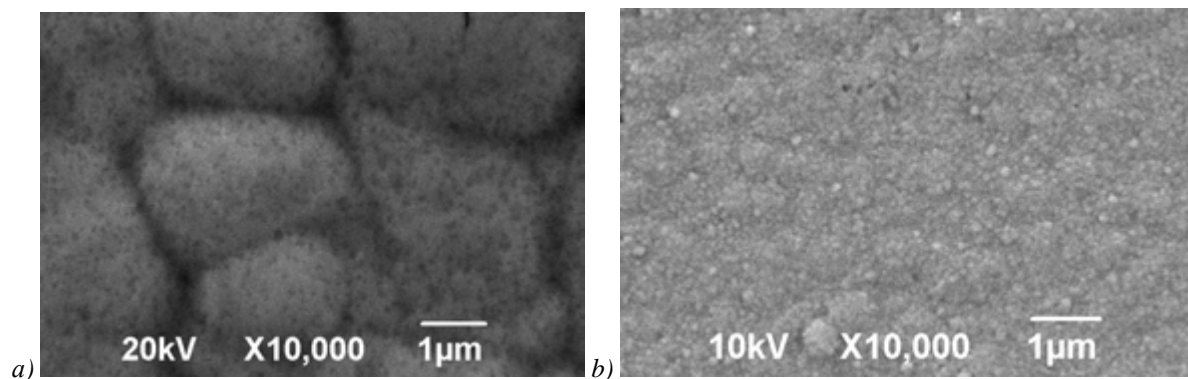
Увеличението на скоростта на потока благоприятствува отлагането на среброто. Съдържанието на кобалт в покритията при същите плътности на тока намалява в следствие на повишението в скоростта. Покритията от електролит 3 се характеризират с добра хомогенност и блясък в целия диапазон на плътности на тока, при нормално и в по-голяма степен при високоскоростно отлагане (фигура 5.27).



Фиг. 5.27. Снимки, под различен ъгъл, на едни и същи проби от месинг, с отложено върху тях сплавно покритие от електролит 3, при различна скорост на подаване на електролита и различна плътност на тока

Фигура 5.28 показва електронно-микроскопски изображения на сребърно-кобалтови покрития, получени при високоскоростно отлагане.

Ясно се вижда разликата в повърхностната морфология на покритията отложени от електролит 3 при различни условия. Размерът на кристалите видимо намалява при високоскоростния процес на отлагане, поради използваните високи плътности на тока, много далеч от равновесието, вследствие на което се увеличава скоростта на зародишообразуване.



Фиг. 5.28. Електронно-микроскопски изображения на сплавни покрития с 20 тегл. % Со от електролит 3, получени при: (a) нормален процес на отлагане; (b) високоскоростен процес на отлагане

5.6. Изводи

Процесът на редукцията на сребро от цианиден комплекс в присъствието на пирофосфатни йони е деполяризиран, вероятно поради образуване на нов, по-слаб смесен цианидно-пирофосфатен комплекс.

Процесът на редукцията на кобалт в присъствие на пирофосфатни йони се осъществява вероятно от смесен пирофосфатно-хидроксиден комплекс.

Компактни покрития от електрохимично отложена сплав сребро-кобалт, могат да бъдат получени от цианидно-пирофосфатен електролит. Двата елемента са диспергирани и смесени в цялото покритие. Повишаването на работната температура оказва благоприятно влияние върху процесите в електролита и качеството на покритията.

Модифицираният с диамониев оксалат цианидно-пирофосфатен електролит позволява отлагане на покрития, подходящи за изследване на физикомеханичните и електрични свойства на сплавта, както в стационарни условия, така и в инсталации за високоскоростно отлагане.

Вътрешните напрежения в покритията нарастват в положителна посока с повишаване работната плътност на тока и съответно с увеличаване на съдържанието на кобалт в покритието. Повишаването на микротвърдостта, износоустойчивостта и електрическото съпротивление, зависи почти линейно от съдържанието на кобалт в покритието.

От модифицирания цианидно-пирофосфатен електролит при галваностатични условия на отлагане могат да бъдат получени гранулирани сребърно-кобалтови тънки филми с 4% магнитосъпротивление.

Резултатите от проведеното високоскоростно отлагане показват значително увеличаване на скоростта на отлагане, хомогенността и гладкостта на покритията.

5.7. Литература

- [1] A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys. Principles and Practice*, Academic Press, New York, London 1963.
- [2] Marino, P. [GB102828]. 1917.
- [3] Marino, Q. [GB 173268]. 1921.
- [4] Г.К. Буркат, Н.П. Федотьев анд Н.М. Вячеславов, *Журнал прикл. химии* 41 (1968) 291-296.
- [5] S. Valizadeh, G. Holmbom, and P. Leisner, *Electrodeposition of cobalt-silver multilayers*, *Surf. Coat. Technol.*, 105 (1998) 213-217.
- [6] H. Zaman, S. Ikeda, and Y. Ueda, *Magnetoresistance in Co-Ag Multilayers and Granular Films Produced by Electrodeposition Method*, *IEEE Trans. Magn.*, 33 (1997) 3517-3519.

- [7] V. M. Fedosyuk, O. I. Kasyutich, and W. Schwarzacher, Granular AgCo and AgCuCo nanowires, *J. Magn. Magn. Mater.*, 198 (1999) 246-247.
- [8] J. Garcia-Torres, E. Gomez, X. Alcobé, and E. Valles, *Crystall Growth Design*, 9 (2009) 1671-1676.
- [9] J. Garcia-Torres, E. Valles, and E. Gomez, Influence of bath temperature and bath composition on Co-Ag electrodeposition, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 5760-5767.
- [10] T. Watanabe, *Nano-plating*, Elsevier, Amsterdam 2004.
- [11] П.М. Вячеславов, С.И. Грилихес, Г.К. Буркат и Е.Г. Круглова, Гальванотехника благородных и редких металлов, Машиностроение, Ленинград, 1970.
- [12] C. Capel-Boute and J. Vereecken, studies on the electrodeposition of cobalt carried out from 1957 to 1967 at the electrochemical laboratory (free university of brussels) under the direction of professor cl. Decroly, *Metallurgie(Mons Belg)*, 10 (1970) 3-17.
- [13] H. Zaman, A. Yamada, H. Fukuda, and Y. Ueda, Magnetoresistance effect in Co-Ag and Co-Cu alloy films prepared by electrodeposition, *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998) 565-568.
- [14] J. Garcia-Torres, E. Valles, and E. Gomez, *J. Nanoparticle Research*, 12 (2009) 2189-2199.
- [15] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhram, J. M. Daughton, S. Von Molnar, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, and D. M. Treger, *Science*, 294 (2001) 1488-1495.
- [16] J. Q. Xiao, J. S. Jiang, and C. L. Chien, Giant magnetoresistance in the granular Co-Ag system, *Physical Review B*, 46 (1992) 9266-9269.
- [17] B. J. Hickey, M. A. Howson, S. O. Musa, and N. Wisser, Giant magnetoresistance for superparamagnetic particles: Melt-spun granular cuco, *Physical Review B*, 51 (1995) 667-669.
- [18] V. V. Hiep, D. M. Chau, and N. H. Luong, *J. Magn. Magn. Mater.*, 310 (2007) 2524-2526, *J. Magn. Magn. Mater.*, 310 (2007) 2524-2526.
- [19] B. Dacuna, J. Mira, M. A. Blanco, M. A. Lopez-Quintela, and J. Rivas, *J. Magn. Magn. Mater.*, 203 (1999) 123-125.
- [20] S. Kenane, E. Chainet, B. Nguyen, A. Kadri, N. Benbrahim, and J. Voiron, Giant magnetoresistance in Co-Ag granular films prepared by electrodeposition, *Electrochem. Commun.*, 4 (2002) 167-170.
- [21] S. Kenane, J. Voiron, N. Benbrahim, E. Chainet, and F. Robaut, Magnetic properties and giant magnetoresistance in electrodeposited Co-Ag granular films, *J. Magn. Magn. Mater.*, 297 (2006) 99-106.
- [22] J. Garcia-Torres, E. Valls, and E. Gómez, Temperature dependence of GMR and effect of annealing on electrodeposited coag granular films, *J. Magn. Magn. Mater.*, 322 (2010) 3186-3191.
- [23] С. Пилаускене и В. Кайкарис, *Химия и химическая технология*, VII (1965) 113.
- [24] *Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry*, 1974.
- [25] Б.А. Пурин, Электроосаждение металлов из пирофосфатных электролитов, Зинатне, Рига, 1975.
- [26] H. B. Jonassen and J. Connick, Hydroxy bridging in cobalt (II) pyrophosphate

- complexes, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 26 (1964) 1411-1414.
- [27] E. Gomez and E. Valles, Thick cobalt coatings obtained by electrodeposition, *J. Appl. Electrochem.*, 32 (2002) 693-700.
- [28] I. Krastev, N. Petkova, A. Zielonka, MO Metalloberflache Beschichten von Metall und Kunststoff, 52 (1998) 628-634.
- [29] Диаграммы состояния металлических систем, т. XXXI, ред. Л. А. Петрова, Москва, 1987 г., стр. 4.
- [31] I. Krastev, N. Petkova, and A. Zielonka, Properties of silver-antimony alloys electrodeposited from ferrocyanide-thiocyanate electrolytes, *J. Appl. Electrochem.*, 32 (2002) 811-818.
- [32] I. Krastev, T. Valkova, and A. Zielonka, Structure and properties of electrodeposited silver-bismuth alloys, *J. Appl. Electrochem.*, 34 (2004) 79-85.
- [33] A. Hrussanova, I. Krastev, G. Beck, and A. Zielonka, Properties of silver-tin alloys obtained from pyrophosphate-cyanide electrolytes containing EDTA salts, *J. Appl. Electrochem.*, 40 (2010) 2145-2151.

6. ЕЛЕКТРООТЛАГАНЕ НА СПЛАВ СРЕБРО-КАДМИЙ

6.1. Електролити

В продължение на търсенията за изучаване причините за образуването на периодични пространствено-времеви форми по повърхността на електрода бе предположено, че при електроотлагането на сплав сребро-кадмий ще се образуват такива структури. Причината на това очакване бе наличието на интерметални съединения, както при металургично получената, така и при електроотложените покрития на тази сплав. Независимо, че сплавта сребро-кадмий няма някакво значимо приложение, към нея е имало сериозен академичен интерес основно поради големия брой фази, които се образуват при електроотлагането ѝ. Електроотлагането на сплав Ag-Cd основно се осъществява от цианидни електролити [1-9]. Разликата между стандартните потенциали на $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}^0$ и Ag^+/Ag^0 е повече от 1 V и използването на цианидните йони сближава потенциалите на двата метала. Отлагането на сплавта е от регулярен тип, съгласно класификацията на A. Brenner [10] и съдържанието на кадмий в покритието се увеличава с увеличаване плътността на тока (това важи и при увеличаване на катодния потенциал).

Някои добавки като Na_2SO_4 , NiSO_4 , натриев тартарат, турско червено масло и др. се използват в нецианидни електролити, представени в работата на Stillwell и съавтори [4]. Направен е извода, че тези добавки не влияят върху състава на покритията и е важно само количеството свободен цианид и съотношението на двата метала.

През 1951, Nambissan и сътр. [6] изследват различни нецианидни електролити – тиоцианатен, амонячен, съдържащ тиокарбамид и др. Съгласно направеното изследване всички покрития, получени от разтвори с тиоцианатни йони съдържат само сребро, а разтворите, съдържащи тиокарбамид ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) имат значителни включения от сярата.

Кукоз и съавт. [11,12] предлагат сплавни електролити на основата на полиетиленполиамин.

Буткова и съавт. [13] накратко представят възможността за отлагане на сплавт от етилендиаминтетраацетатно-амонячни електролити.

Церцвадзе и съавт. [14] предлагат тиосулфатни и сулфаминови електролити за отлагането на сплав сребро-кадмий.

В нито едно от тези изследвания не е споменавано за наблюдаване на периодични структури по повърхността на електрода.

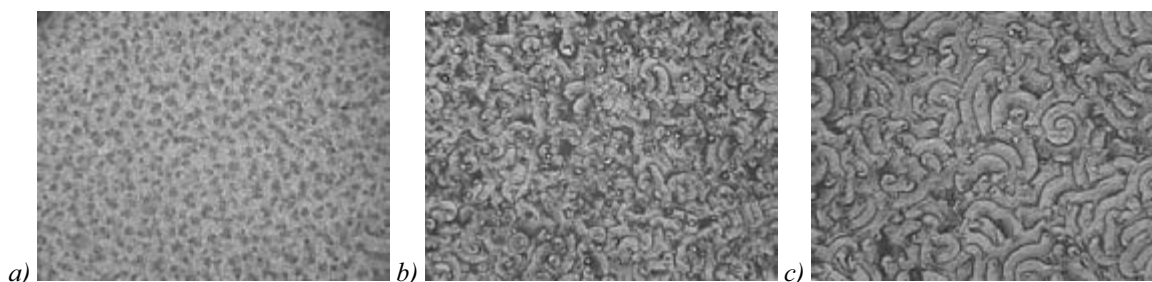
Таблица 6.1. Състав на електролити за отлагане на сплав сребро-кадмий

Състав на електролита	Концентрация	
	g dm ⁻³	mol dm ⁻³
Cd като CdSO ₄ ·8/3H ₂ O/Merck/	0-22	0-0,2
Ag като KAg(CN) ₂ /Degussa/	0 – 8	0 – 0,08
KCN /Merck/	0 – 65	0 – 1

6.2. Установяване възможността за образуване и наблюдаване на периодични пространствено-времеви структури при електроотлагането на сплав сребро–кадмий

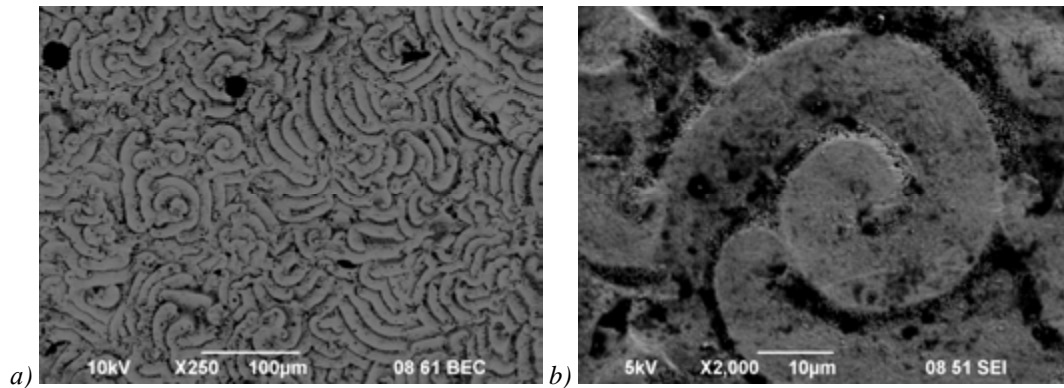
При експериментите за получаване на такива структури в настоящата работа концентрацията на металните йони в разтвора е подбрана съгласно общото натрупано познание при изследванията на електроотлагането на сплав сребро–индий (виж част 4.3.2, таблица 6.1), където структури се получават при определена зависимост между концентрацията на двата метала в електролита и работната плътност на тока, а количеството цианид е съобразено с минималното количество необходимо електролитът да е напълно бистър. Емпирично бе установено, че минималното необходимо количество комплексообразувател (цианидните йони) трябва да бъде най-малко 4:1 (в молно отношение) към кадмиевите йони в разтвора, с цел да се осигури бистрота на разтвора. Информация за комплексите на Cd и Ag в цианидните сплавни електролити информация е представена по-долу в настоящата глава.

При първоначалните изследвания електроотлагането бе извършено върху Хъл – пластини, при плътност на тока 100, 200 и 300 mA. В областта, принадлежаща на плътности на тока между 1 и 2,5 A dm⁻² се установи наличието на структури, видими при малко увеличение на оптичен микроскоп – фигура 6.1. Наблюдава се развитие в структурирането – при по-ниски токове покритието е на петна (фиг.6.1a), като с увеличаване плътността на тока тези петна се оформят в по–организирани конгломерати (фиг. 6.1b), за да прераснат в спирални образувания при още по-висока плътност на тока (фиг. 6.1c).



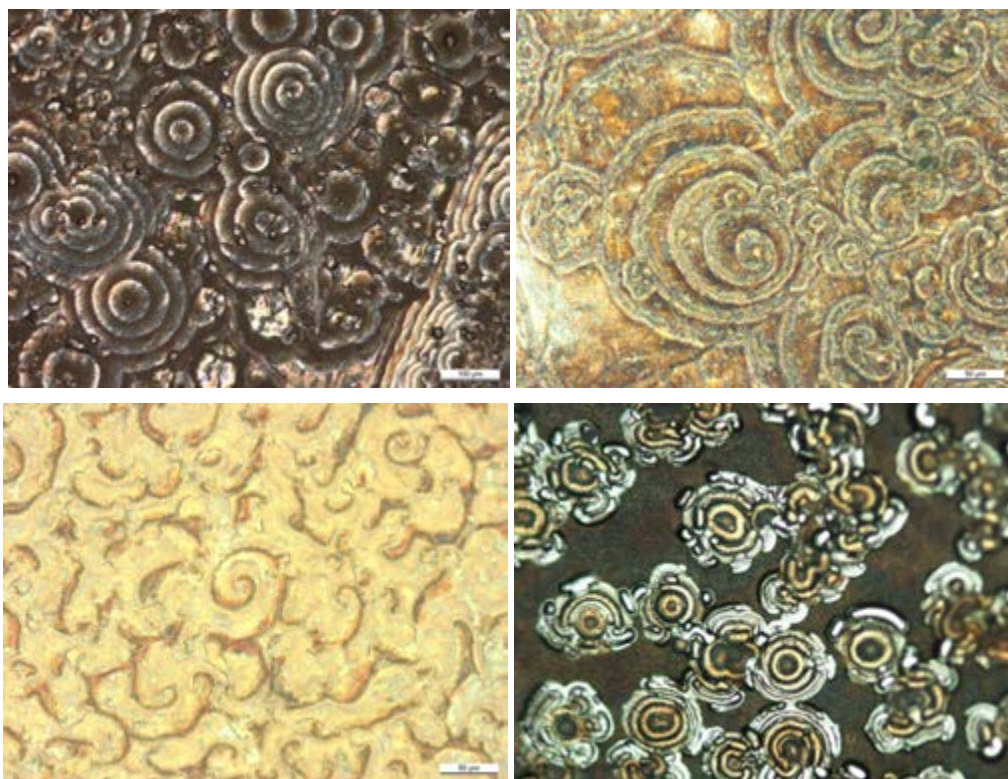
Фиг. 6.1. Оптични изображения на покрития Ag-Cd, получени върху Хъл пластини, при 100 mA, за 10 мин от електролит: 0,2M Cd M + 0,04M Ag + 1 M KCN (a), (b), (c) – на различни участъци от Хъл-пробата, от по-ниски към по-високи плътности на тока

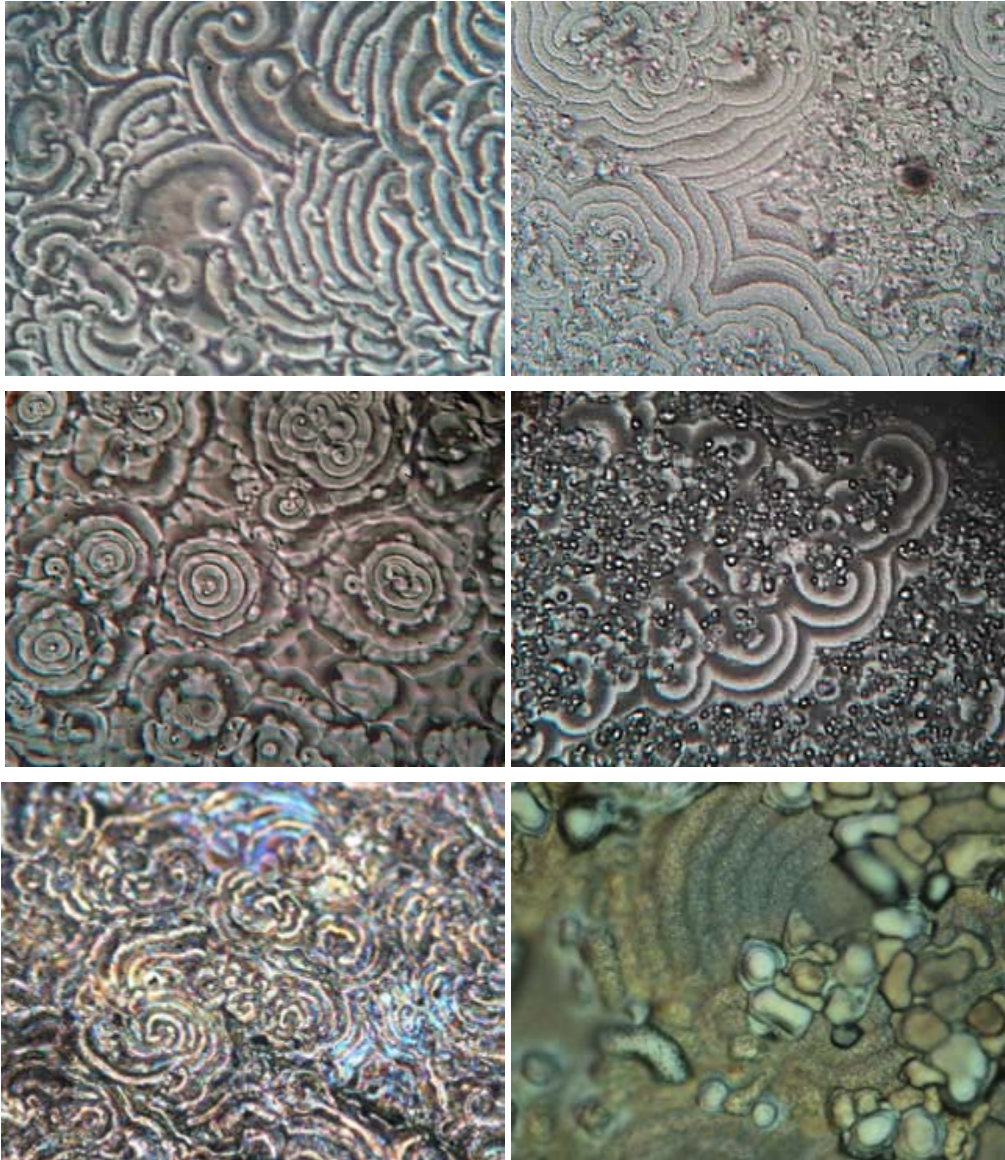
На фигура 6.2 са показани електронно-микроскопските изображения на структурите. За разлика от структурираните покрития на сплавта сребро–индий, където оптичното изображение е по-ярко от електронно-микроскопското при електроотлагането на сребро–кадмий, както в обратно отразени електрони (фигура 6.2a), така и в режим на вторично отразени електрони (фигура 6.2b) структурите са добре различими. Голямата разлика в цветовете на различните участъци на структурите говори за това, че покритието не е еднофазно, а е съставно от 2 или повече фази.



Фиг. 6.2. Електронно–микроскопски изображения на участък от фигура 6.1; (a) в режим на обратно отразени електрони, (b) в режим на вторични електрони

На фиг. 6.3 са показани примери на периодични пространствени-времени структури върху повърхността на електрода при електроотлагането на сплав Ag-Cd.



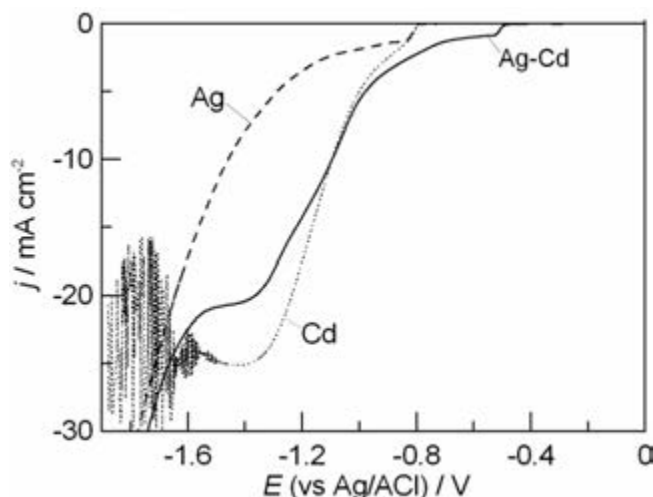


Фиг. 6.3. Оптически изображения на електроотложена сплав сребро-кадмий, получени от електролити със състав: $0,1 - 0,2 \text{ M Cd} + 0,04 \text{ M Ag} + 0,5-1 \text{ M KCN}$, при плътност на тока $0,8-1,2 \text{ A dm}^{-2}$, $20-40 \text{ min}$, дебелина $5-9 \text{ }\mu\text{m}$.

6.3. Електродни процеси при електроотлагането на сплав сребро-кадмий

6.3.1. Електродни процеси при електроотлагането на сплав сребро-кадмий в отсъствие на сребърни йони

В изследванията описани в тази част, до края на главата, е използван електролит със състав: $0,14 \text{ M Cd}$ като $\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ + $0,032 \text{ M Ag}$ като $\text{KAg}(\text{CN})_2$ + $0,56 \text{ M KCN}$. На фигура 6.3 са показани поляризационните криви, получени при скорост на развивка 1 mV s^{-1} в електролит, съдържащ 2-та метала поотделно и заедно. Началният потенциал при волтампетричните криви е 0 mV спрямо $\text{Ag}|\text{AgCl}$.



Фиг. 6.4. Линейни поляризационни криви, получени при скорост на сканиране 1 mV s^{-1} при отлагане на чисто Ag, чист Cd и сплав Ag-Cd, получени в електролит: $0,14 \text{ M Cd}$ като $\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ + $0,032 \text{ M Ag}$ като $\text{KAg}(\text{CN})_2$ + $0,56 \text{ M KCN}$.

Отлагането на среброто се характеризира със стъпало, което най-вероятно е индикация за това, че процесът протича при дифузионни ограничения (имайки предвид ниската концентрация на сребро, при потенциали около $-0,82$, с начало на отлагането около $-0,79 \text{ V}$. Увеличаването на плътността на тока при потенциали, по-отрицателни от $-1,2 \text{ V}$ при отлагането на среброто се свързва с реакцията на водородоотделяне. Процесът на отлагане на кадмий започва при потенциали $-0,79 \text{ V}$ и при потенциали, по-отрицателни от $-1,6 \text{ V}$ се наблюдават осцилации на тока с амплитуда по-голяма от 200 mV . Вероятно, осцилациите започват при потенциали, когато започва реакцията на водородоотделяне заедно с отлагането на кадмий.

Явлението на осцилиране на потенциала при условия на галваностатично отлагане е наблюдавано и описано от Канеко и съавт. [15], но относно осцилациите на тока в потенциостатични условия информация в литературата липсва.

Полукаров и Горбунова предполагат, че промяната в катодните потенциали е свързана с промяна във фазовия състав на електроотложената сплав сребро-кадмий [8]. Те са очаквали появата на осцилации при електроотлагането на сплавта, но не са могли да ги регистрират (в този случай са предполагали, че осцилациите на потенциала се дължат на послойното отлагане на двата метала – сребро и кадмий). Резултатите от систематичните изследвания на някои сребърни сплави (вж. част 1), както и запознаването с литературните данни позволяват да се твърди, че осцилациите на потенциала не се регистрират в цианидни електролити за отлагане на чисто сребро.

При отлагането, обаче, на кадмий от цианидни електролити са наблюдавани интензивни промени на потенциала, с амплитуда по-голяма от $400\text{-}500 \text{ mV}$ от Вишомирскис [16] и Канеко и съавт. [15].

Вишомирскис предполага, че при електроотлагането на кадмий от цианидни електролити реакцията на водородоотделяне не играе главна роля за появата на осцилациите на потенциала. Причината за появата им е образуването/разрушаването на пасивен филм на повърхността на електрода. Това предположение той свързва с възможността при електроотлагането на определени метали от цианидни електролити пасивацията да е резултат от образуването на съединения, с обща формула $Me_x(CN)_y(OH)_z$ на повърхността на катода.

Kaneko и съавт. [15] предполагат, че осцилациите на потенциала са резултат от намаляване на повърхностната концентрация на кадмиеви йони почти до нула при галваностатичното отлагане и като резултат от това потенциалът се измества рязко до по-отрицателно стойности, достигайки тези на реакцията на водородоотделяне. Отделящите се мехурчета водород от повърхността на електрода осигуряват определено разбъркване на електролита, ускорявайки по-този начин масопеноса при този процес. И като резултат от това повърхностната концентрация на кадмиевите йони се увеличава и потенциалът намалява отново.

Необходимо е обаче да се спомене, че осцилации на тока при потенциостатични условия не се наблюдават нито от Вишомирскис, нито от Kaneko и съавтори.

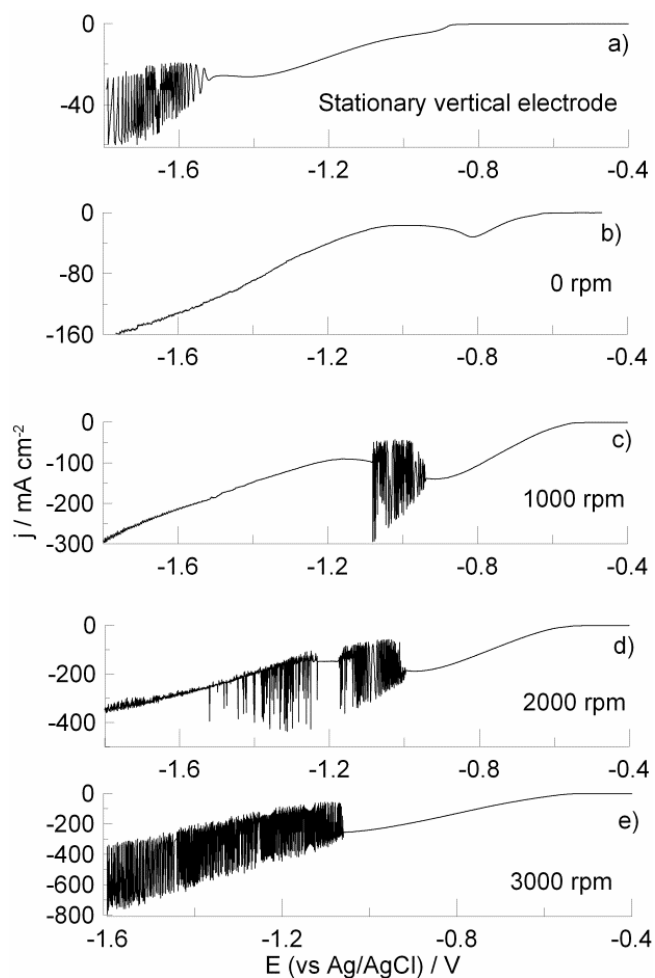
Така процесът на осцилативно отлагане на Cd се дискутира от 2 гледни точки в случая на галваностатичното отлагане. Очевидно е, че осцилативния процес е сложен и се нуждае от допълнително изследване.

6.3.1.1 Осцилативни процеси при електроотлагането на кадмий

Един от въпросите, който си поставихме бе да определим природата на осцилациите, наблюдавани при електроотлагането на кадмий от цианидни електролити.

Фигура 6.5 показва част от линейните катодни поляризационни криви, регистрирани в електролит за отлагане на кадмий върху стационарен вертикално разположен електрод и върху ротиращ дисков електрод (RDE) с различна скорост на въртене: 0, 1000, 2000 и 3000 rpm. Началният потенциал на волтаперометричното сканиране бе 0 mV спрямо Ag|AgCl. Регистрираните криви са представени в прозорец от -0,4 V до -1,8 V за по-добро визуализиране на получените резултати.

Крива *a* на фигура 6.5 е поляризационна крива, получена върху стационарен вертикален електрод. Тя се характеризира със стъпало около -1,4 V. Плътноста на тока след стъпалото може да се свърже с граничната плътност на тока за редукцията на кадмий. При потенциали по-отрицателни от -1,5 V се наблюдават осцилации на тока. Може да се предположи, че осцилациите започват при потенциали, определени от началния потенциал на реакцията на водородоотделяне.



Фиг. 6.5. Поляризациялни криви, получени при $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$ в сплавен електролит в отсъствие на сребро: (a) – върху стационарен вертикален електрод, (b-e) – върху ротиращ дисков електрод, с различна скорост на въртене

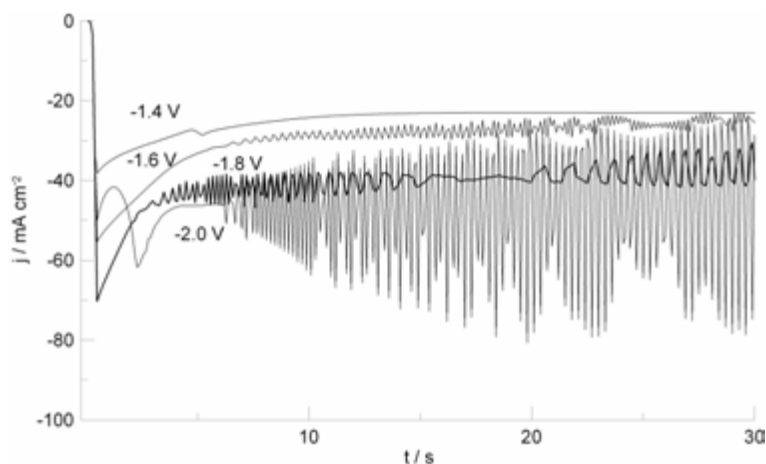
Крива *b* на фигура 6.5 показва поляризациялната крива, регистрирана върху ротиращ дисков електрод (RDE) без въртене при 0 rpm. При потенциал -0,8 V се наблюдава пик, свързан с редукцията на кадмий.

При 1000 rpm в диапазон на потенциалите между -0,9 V и -1,1V се регистрират осцилации на тока (фигура 6.5, крива *c*). С увеличаване на скоростта на въртене началния потенциал на осцилациите се премества към по-отрицателните потенциали. При скорост на въртене 2000 rpm осцилациите започват при -1,0 V и продължават до потенциали почти до -1,6 V (фигура 6.5, крива *d*). При по-висока скорост на въртене от 3000 rpm осцилациите започват при -1,1 V и продължават до -2,0 V (фигура 6.5, крива *e*).

От тези експерименти би могло да се направи извода, че в зависимост от подобрения масопренос (чрез използване на ротиращ дисков електрод), осцилациите на тока могат да се регистрират при линейно поляризиране в различни диапазони на потенциалите (при ниска скорост на въртене между -0,9 и -1,2 V и при висока скорост на въртене

– при потенциали, по-отрицателни от $-1,1\text{ V}$).

За съществуването на осцилациите с различен произход в една и съща система (например при редукцията на водороден пероксид върху платинов електрод) дължащи се на образуване/разрушаване на пасивен филми при потенциали преди отделянето на водородни мехурчета се споменава от различни автори [17,18].

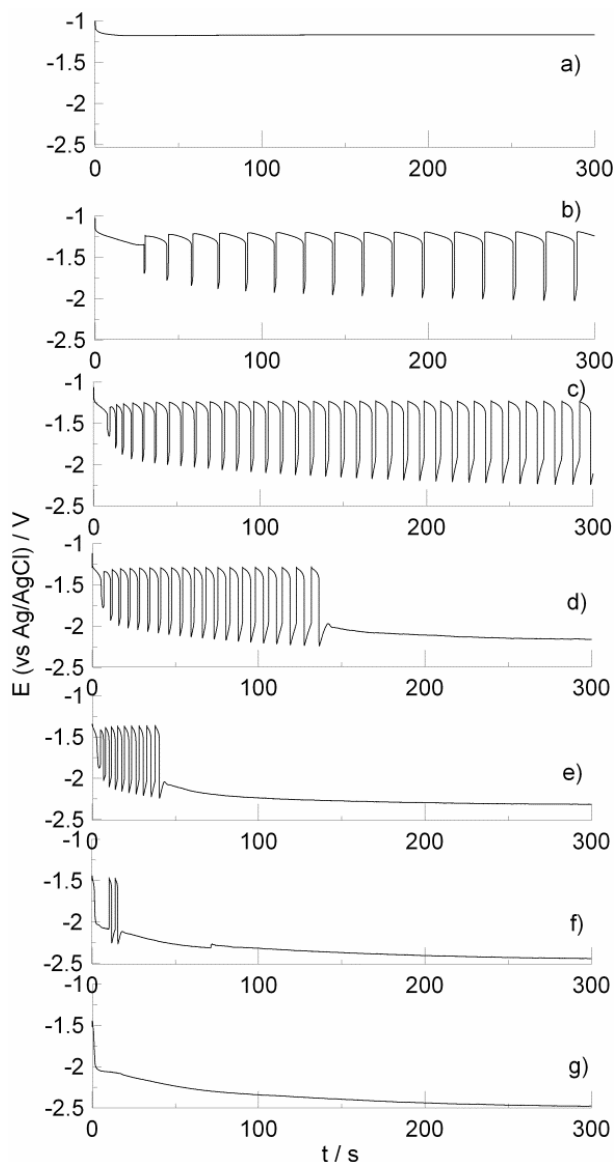


Фиг. 6.6. Хроноамперометрични криви, получени при различни потенциали в електролит за отлагане на кадмий

Фигура 6.6 показва осцилации на потенциала в хроноамперометрични криви, регистрирани върху вертикален електрод при различни потенциали. Работните потенциали са избрани на основание на линейните поляризационни криви от $-0,8\text{ V}$ до $-1,8\text{ V}$ със стъпка от $0,2\text{ V}$. Отлагането бе осъществено в режим на кулонометрия с еднакво количество електричество 2 C cm^{-2} .

След прилагане на съответния потенциал и след кратък преходен период започва редукцията на кадмий. При достигане на потенциали от $-1,4\text{ V}$, (първата представена крива на фигура 6.6) няма регистрирани осцилации при работа върху вертикален стационарен електрод. При по-отрицателни потенциали ($-1,6\text{ V}$) се наблюдават осцилации с малка амплитуда, около $1-3\text{ mA cm}^{-2}$. Промяната на приложения потенциал до $-1,8\text{ V}$ резултира в увеличаване на амплитудата на наблюдаваните осцилации от 2 и 10 mA cm^{-2} , а при потенциали от -2 V амплитудата достига 50 mA cm^{-2} .

Наблюдаваното поведение в случая на хроноамперометричните криви не изяснява причината за осцилациите – причина за промяна в тока при приложения потенциал могат да бъдат определени промени в активната повърхност на работния електрод. Във всеки случай, потенциалите, при които осцилации на тока се наблюдават са в областта, където има интензивно водородоотделяне.



Фиг. 6.7. Хронопотенциометрични криви, получени при различни плътности на тока в кадмиев електролит: (a) $1,5 \text{ A dm}^{-2}$; (b) 2 A dm^{-2} ; (c) $2,5 \text{ A dm}^{-2}$; (d) 3 A dm^{-2} ; (e) 4 A dm^{-2} ; (f) 5 A dm^{-2} ; (g) 6 A dm^{-2}

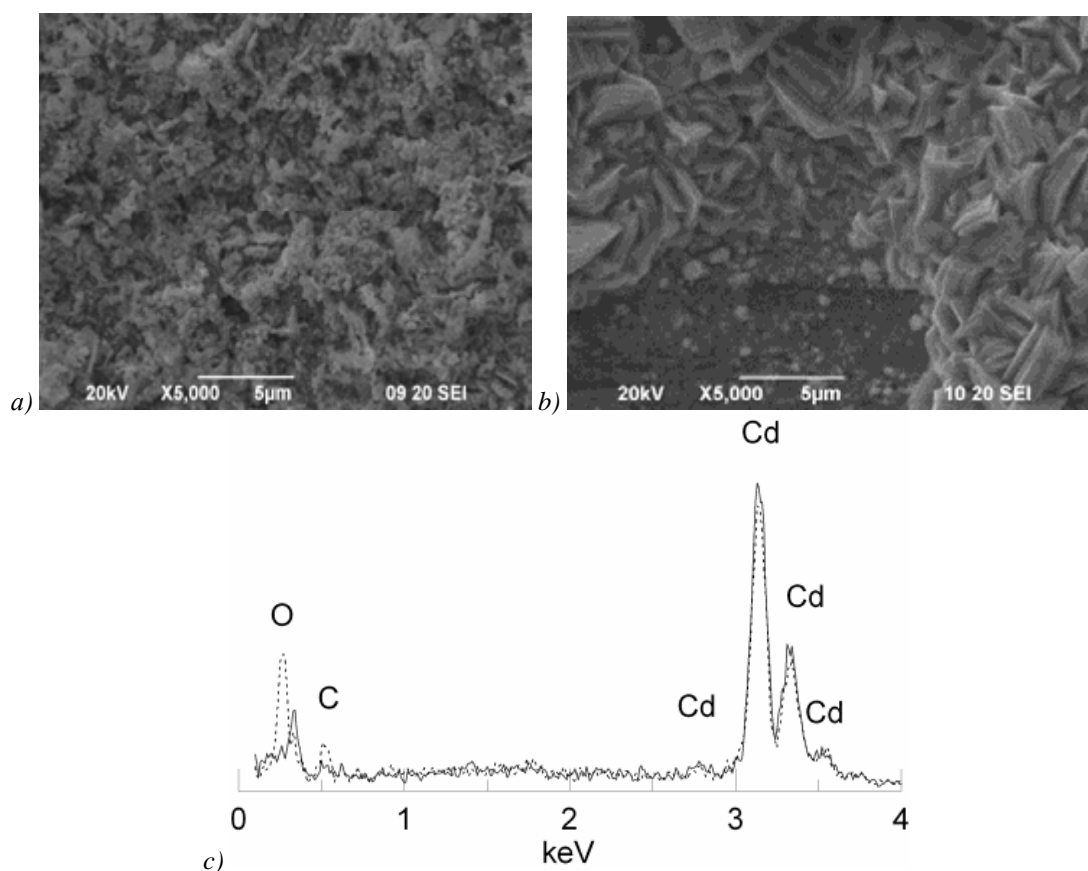
Фигура 6.7 показва хронопотенциометрични криви, върху стационарен вертикален електрод при различни плътности на тока, избрани в съответствие с линейните поляризационни криви. При плътности на тока, по-малки от 15 mA cm^{-2} , които са по-малки от граничната плътност на тока, осцилации не се наблюдават. Увеличаване на приложената плътност на тока до 20 mA cm^{-2} води до появата на осцилации на потенциала с амплитуда от 600 до 800 mV. Периодът на осцилациите е 19-23 s. При по-висока плътност на тока (25 mA cm^{-2}) амплитудата на осцилациите се увеличава повече от 1,2 V и периодът намалява до 10-12 s. С увеличаване плътността на тока осцилациите спират толкова по-рано, колкото е по-висока плътността на тока. При достигане на потенциали от -1,2 до -1,5 V осцилациите спират. В този случай, на повърхността на

електрода се наблюдава пулсиращо, (а не интензивно) водородоотделяне. С цел да се отговори на въпроса какво се случва при по-положителните потенциали на осцилациите и какво – при по-отрицателните, бе проведен следният експеримент: Два образца бяха отложени при потенциали $-1,2\text{ V}$ и $-1,8\text{ V}$ (най-положителният и най-отрицателният потенциал) в кривата с осцилации (например, отговаряща на крива с от фигура 6.4 – 25 mA cm^{-2}) за 300 секунди.

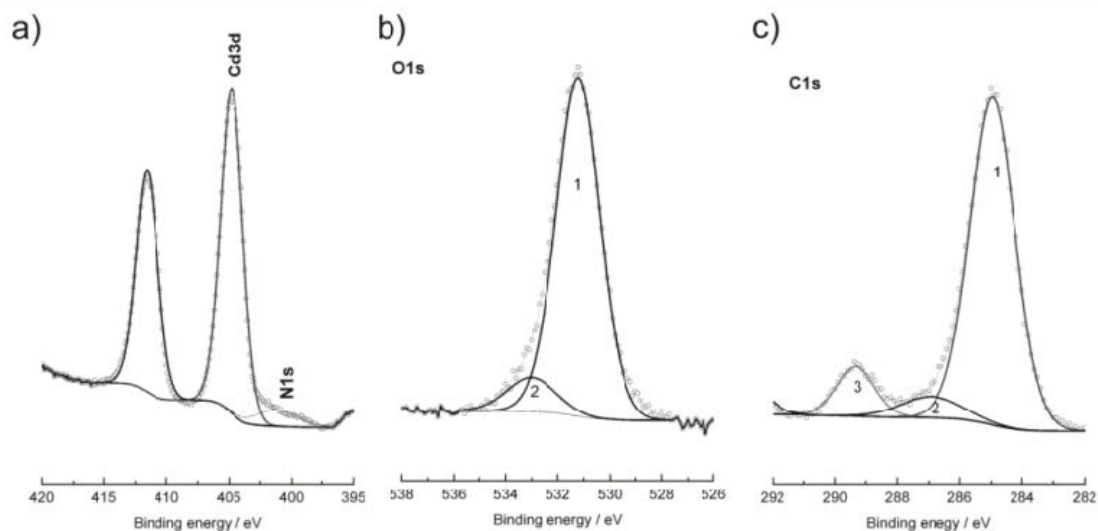
Външният вид на получените покрития бе различен – това, получено при $-1,2\text{ V}$ бе тъмно-сиво, докато отложеното при $-1,8\text{ V}$ бе сребристо-бяло с метален, типичен за кадмия цвят.

Морфологията на тези покрития е показана на фигура 6.8. Съставът на покритието, получено при $-1,2\text{ V}$ съдържа около 85 тегл. % Cd, 8 тегл. % O и 6,9 тегл. % C, а на това, получено при $-1,8\text{ V}$ – около 96 тегл. % Cd, 3,3 тегл. % O, като въглерод отсъства.

Морфологията на покритието, получено при $-1,2\text{ V}$ е гъбесто и е показано на фигура 8a. Докато покритието, отложено при $-1,8\text{ V}$ е с добре оформени кристали на кадмий почти върху цялата повърхност (фигура 6.8b).



Фиг. 6.8. Електронно-микроскопско изображение на покритие, отложено в отсъствие на сребро при: (a) $-1,2\text{ V}$; (b) $-1,8\text{ V}$; (c) сравнение на разпределение на елементите върху повърхността на двата образца чрез EDAX. (пунктирна линия при $-1,2\text{ V}$; пълтна линия при $-1,8\text{ V}$)



Фиг. 6.9. XPS спектри, получени от покритие, отложено при $-1,2\text{ V}$ (електронно-микроскопско изображение, показано на фиг. 6.8а);
(а) – кадмий; (б) – кислород; (с) – въглерод

Сравнението на спектрите на гореспоменатите образци е представено на фигура 6.8.с. Различното съдържание на въглерод и кислород заедно с оптичните и морфологични разлики предполагат присъствие на някакъв пасивен филм върху повърхността на електрода. За да се изясни природата на образувания филм, образецът получен при $-1,2\text{ V}$ бе изследван с рентгенова фотоелектронна спектроскопия – метод, който предоставя не само качествен, но и количествен анализ на намерените елементи, както и тяхното химично състояние [19].

Фигура 6.9 показва XPS спектрите на установените в покритието елементи – кадмий (фигура 6.9а), кислород (фигура 6.9б) и въглерод (фигура 6.9с).

Като за типичен d-елемент пикът на кадмия е раздвоен [3]. Максимумът на пика, който се намира при 401 eV (N1s) принадлежи на C-N връзка, докато пикът с максимум при $404,8\text{ eV}$ посочва съществуването на $\text{Cd}(\text{OH})_2$ (фигура 6.9а). Почти целият кислород е свързан с хидроксилна група – пикът с максимум при 531 eV в спектъра на кислорода (фигура 6.9б, пик 1) отговаря на хидроксилните връзки, а пикът при 533 eV (фигура 6.9б, пик 2) може да бъде причислен към сложна структура на N-O-Cd съединение. В спектъра на въглерода се регистрират два пика – първият голям пик (пик 1) при 285 eV се отнася към въглерод-водородните връзки, а вторият (пик 2) при 287 eV може да се отнесе към въглерод-азотните връзки (типичните връзки в цианидните групи). Третият пик (пик 3), с максимум при 289 eV се отнася до сложната структура на C с N, O и H [3].

Следователно би могло да се заключи, че при най-положителния потенциал на осцилациите се образува пасивен филм от кадмиев хидроксид и кадмиев цианид. Най-вероятно този пасивен филм е резултат от алкализиране на приелектродното пространство в момент, когато концентрацията на кадмий започва да намалява. За образуването на този филм е необходимо време, за да може да се блокира активната повърхност (фигури 6.8b, c и d). Когато активната повърхност е блокирана потенциалът бързо се увеличава до стойности, достатъчни да се разруши филма. Това би могло да е обяснение защо при галваностатични условия, при високи плътности на тока, когато се достигне до потенциал, по-отрицателен от 'пасивната' област осцилациите спират, независимо от видимото водородоотделяне. В случай на потенциостатични условия осцилациите на тока се дължат само на водородоотделянето и на резултиращата промяна в електродната повърхност.

6.3.2. Електродни процеси присъствие на сребърни и кадмиеви йони

В случай на отлагане на сплав сребро-кадмий стъпалото, представляващо дифузионно контролираното отлагане на Ag (фигура 6.4) се появява при потенциали около $-0,51\text{ V}$ (с около $0,3\text{ V}$ по-положителни, отколкото стъпалото при отлагането на чистото Ag). В същото време отлагането започва при потенциали около $-0,48\text{ V}$. Следователно, в разтвор, съдържащ и двата метални йона, среброто се отлага при по-положителни потенциали. С цел да се намери причината за това поведение бе проведен анализ на сребърните комплекси.

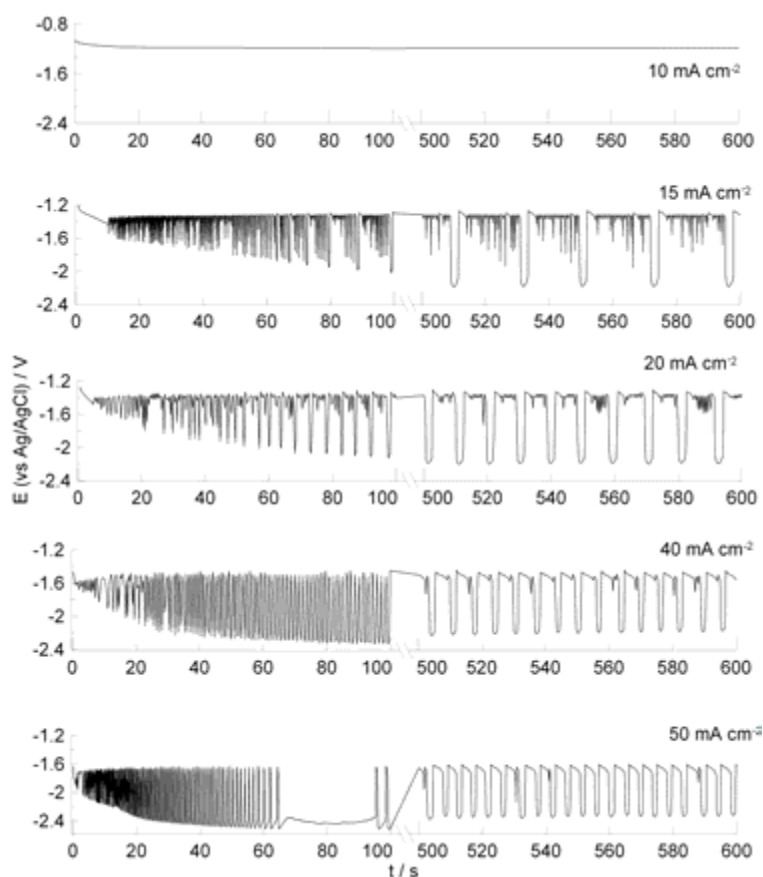
Както се вижда, когато сребърните йони са сами в разтвора на KCN доминира комплекса $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$, при което равновесният потенциал е $-0,737\text{ V}$. В присъствие на Cd йони по-голяма част от цианидните йони се консумират в Cd-CN комплекси: $(\text{Cd}(\text{CN})^+)$, $\text{Cd}(\text{CN})_2$, $\text{Cd}(\text{CN})_3^-$ и $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$) и доминиращ Ag-CN комплекс става $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, с равновесен потенциал $-0,479\text{ V}$ (таблица 1). От представения анализ може да се каже, че първото стъпало на кривата за отлагането на сплавта Ag-Cd (фигура 6. 4) се отнася до отлагане на чисто Ag от $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ комплекс. Анализът на състава на сплавта по-долу потвърждава това твърдение.

Отлагането на сплавта е от регулярен тип, съгласно класификацията на Бренер и съдържанието на кадмий в покритията би трябвало да се увеличава с увеличаване на плътността на тока (или съотв. с увеличаване на катодния потенциал).

Хроноамперометричните криви, получени при отлагане на сплав сребро-кадмий са показани на фиг.6.10.

При плътност на тока от 10 mA cm^{-2} получените покрития имат състав 15-17 тегл. % Cd. Осцилации на потенциала не се наблюдават. Покритията са млечно-бели на цвят.

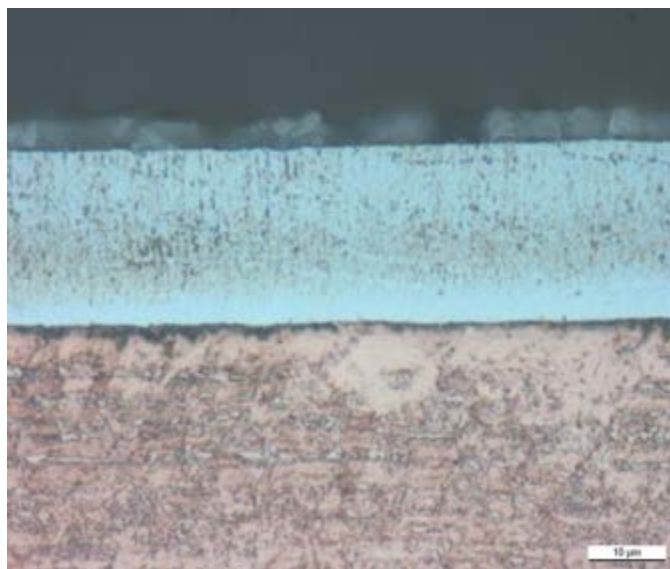
С увеличаване на плътността на тока до 15 mA cm^{-2} покритията съдържат около 48-50 тегл. % Cd. Повърхността е светла и на кривата се наблюдават добре изявиени осцилации. Увеличаването на плътността на тока води до увеличаване на съдържанието на кадмий както следва: при 20 mA cm^{-2} – 80 тегл. %, при 30 mA cm^{-2} – 87 тегл. % и при 40 mA cm^{-2} – почти 96 тегл. % Cd. С увеличаване съдържанието на кадмий повърхността на покритията става по-гладка. Осцилациите на потенциала започват когато съдържанието на кадмий в покритието значително нарастне (повече от 45 тегл. %). Осцилациите най-вероятно са свързани с намаляване на свръхнапрежението на водорода върху кадмиево-богатите покрития и най-вероятно има същата природа, каквато бе наблюдавана при отлагането на чистия кадмий.



Фиг. 6.10. Хроноамперометрични криви, получени при отлагане на сплав сребро-кадмий, съставът на електролита е посочен в подфигурния текст на фиг. 6.4.

В началото на процеса осцилациите са нерегулярни. Среброто е положителния метал и затова се отлага в началото на процеса. С цел по-добро визуализиране на случващите се осцилации на фигура 6.10 оста на времето е прекъсната след

първите 100 секунди от началото на процеса и продължава след 500-ната секунда. Описаното в раздел 6.3.1.1. показва, че осцилациите в сплавната система се дължат на природата на кадмиевите осцилации и не се дължат на послойно отлагане на сплавта. Изследвания с оптична микроскопия не показват послойна структура в шлиф на електроотложено покритие (фигура 6.11).



Фиг. 6.11. Шлиф на покритие сребро-кадмий, получено в електролит за отлагане на сплав Ag-Cd при 20 mA cm^{-2} , 30 min.

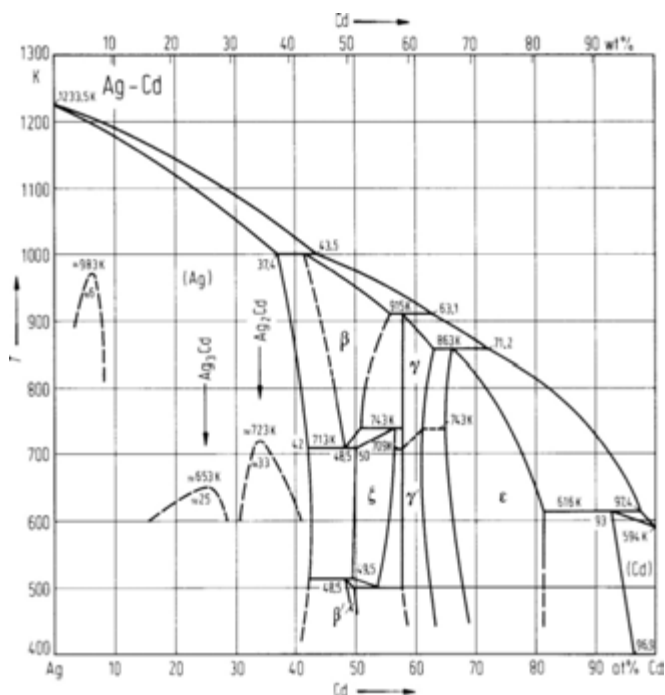
Разликата във вида на минимума на осцилиращите криви, сравнен с кривите на отлагане на чистия кадмий се дължи на участието на среброто в процеса на електроотлагане, заедно с образуването/разрушаването на пасивния филм от кадмий, при тези потенциали. Колкото е по-висока работната плътност на тока (съотв. съдържанието на Cd), толкова видът на осцилиращата крива става по-регулярен и подобен на тези, получени при отлагането на чистия кадмий. Отделянето на водородните мехурчета от катодната повърхност възстановява повърхностната концентрация на кадмиевите йони до нива, близки до тези от обема на разтвора и при това се осъществява обратна връзка, характерна за подобни периодични явления.

6.4. Фазов състав на електроотложени покрития сребро-кадмий

6.4.1. Изследване на покрития, получени при потенциостатично отлагане

Както бе споменато в началото на тази глава, фазовият състав на електроотложената сплав сребро-кадмий е изследван достатъчно подробно чрез рентгенова дифракция. Затова бе поставен въпроса да се определи фазовия състав чрез анодна линейна волтаперометрия и получените данни да се сравнят с резултатите от рентгеновата дифракция.

Фазите, които се намират в сплавта сребро-кадмий са описани в монографията на Hansen и Anderko [20] по следния начин:.



Фиг. 6.12. Фазова диаграма на сплав сребро-кадмий [6]

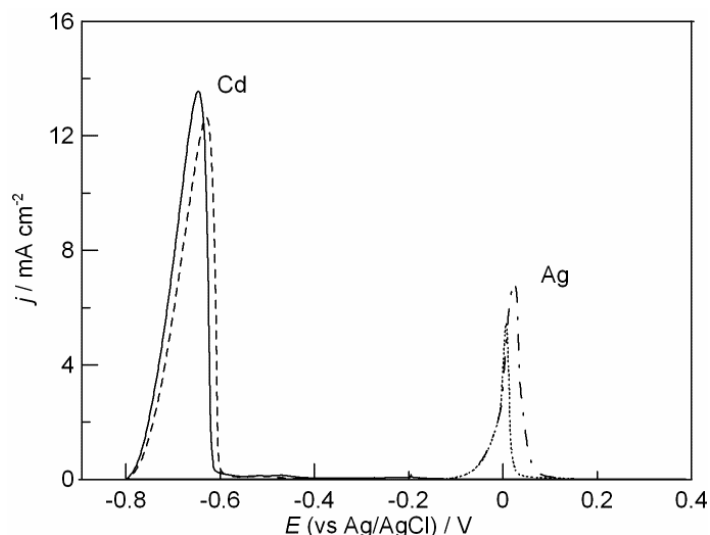
Разтворимостта на Cd в Ag (α -фаза) достига 42 ат. %. В областта между 26 и 29 ат. % Cd се намира и високотемпературната фаза Ag_3Cd [21].

В областта между 42 и 60 ат. % Cd е установено съществуването на три фази (β , β' и ζ) при различни температури. β - и β' -фазите се характеризират с обемно центрирана решетка, ζ -фазата е с хексагонална решетка. Тези фази се отнасят до съединението AgCd . При елементарен състав от 60 до 100 ат. % Cd е регистрирано наличието на няколко фази (γ , γ' , ϵ и η). Първата фаза (γ) е хексагонална, а втората (γ') е обемно центрирана. Те съответстват на съединението Ag_5Cd_8 .

Чиста хексагонална фаза съществува в областта между 68-81,4 ат. % Cd и съответства на съединението Cd_3Ag . В областта от съдържание на Cd между 81,4 и 96,9 ат. % Cd заедно съществуват ϵ - и η -фазите. Чиста η -фаза се наблюдава в областта от 96,9 до 100 ат. % Cd (при 100 °C) [20].

Както бе показано в глава 4.4.2, едно от условията, изискуеми за идентифициране на фазовия състав на сплавта Ag-Cd чрез анодна линейна волтаперометрия е присъствието на достатъчно голяма разлика между потенциалите на разтваряне не само на чистите метали (в случая Ag и Cd, но също така и между потенциалите на разтваряне на отделните фази на отложената сплав).

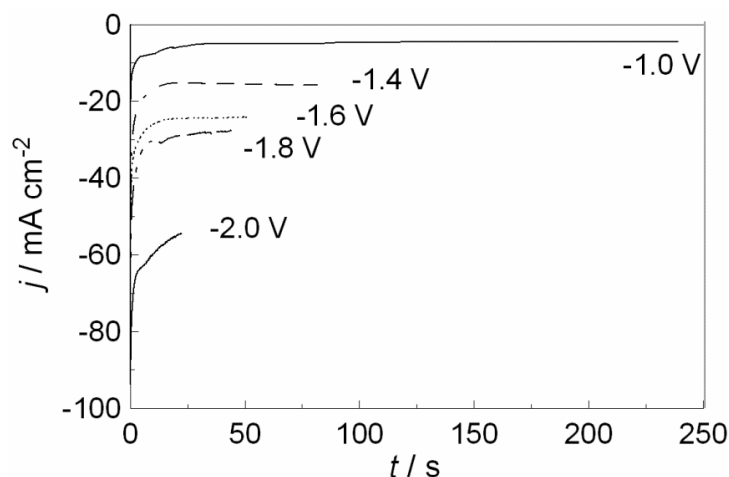
Анодни поляризационни криви, при ($v = 1 \text{ mV s}^{-1}$) на чисти Cd и чисти Ag покрития са показани на фигура 6.13.



Фиг. 6.13. Анодни поляризационни криви, получени при 1 mV s^{-1} при разтваряне на Cd и Ag, отложени при различни потенциали (E). Разтваряне на Cd: пълтна линия ($E = -1,0 \text{ V}$), пунктирна линия ($E = -2,0 \text{ V}$). Разтваряне на Ag: линия с точка-тире-точка ($E = -1,0 \text{ V}$), пунктирна линия ($E = -2,0 \text{ V}$)

Разликата между потенциалите на разтваряне на двата метала е сравнително голямаж – $0,75 \text{ V}$. Както по-рано бе установено, кадмият е по-неблагородния метал в сплавта и напълно се разтваря при по-отрицателни потенциали около $-0,75 \text{ V}$, докато пикът на разтваряне на по-благородния метал – сребро се намира при потенциали $0,02 \text{ V}$ [22-24]. Сравнението на количеството електричество в случай на разтварянето на Cd с общото количество електричество при отлагането $Q_{\text{dep}} = 1,3 \text{ C cm}^{-2}$ показва, че катодната използваемост на тока ($\eta_j = Q_{\text{diss}}/Q_{\text{dep}}$) за отлагането на кадмий намалява с увеличаване на потенциала от около 94 % ($-1,0 \text{ V}$) до 79 % ($-2,0 \text{ V}$), което се дължи на увеличаване дяла на участие на реакцията на водородоотделяне спрямо целия процес на електроотлагане при потенциали, по-отрицателни от $-1,6 \text{ V}$. Подобно поведение се наблюдава при отлагане на чистото сребро с катодна използваемост около 63 % при потенциали около $-1,0 \text{ V}$ и 37 % около $-2,0 \text{ V}$. В случая на отлагане на сплавта Ag-Cd катодната използваемост на тока намалява с увеличаване на катодния потенциал (от 63% при $-1,0 \text{ V}$ до 54% при $-2,0 \text{ V}$), като е в случая на отлагане на чистите метали.

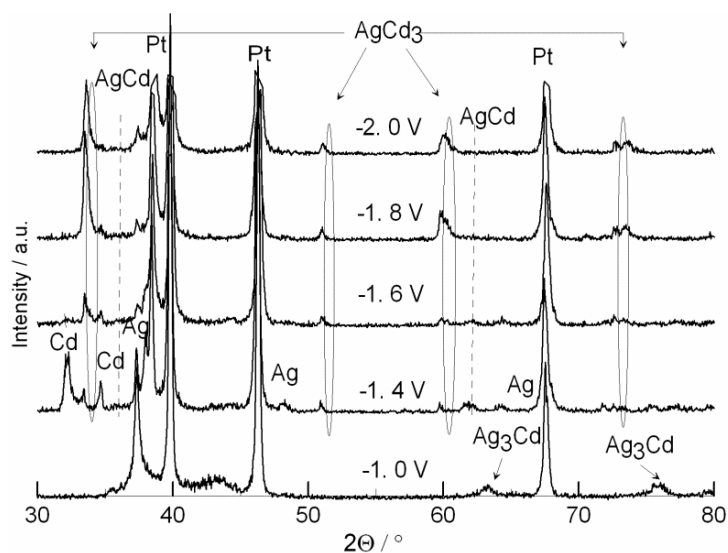
Фигура 6.14 показва зависимостите на тока от времето, получени при потенциостатично отлагане на сплавта. Осцилации не се регистрират, вероятно поради съотлагане на сребро, т.к. те не се регистрират при отлагането на чистото сребро.



Фиг. 6.14. Потенциостатични криви, получени при отлагане на сплав Ag-Cd при постоянно количество електричество $Q=1,3 \text{ C cm}^{-2}$ при различни потенциали, обозначени на фигурата.

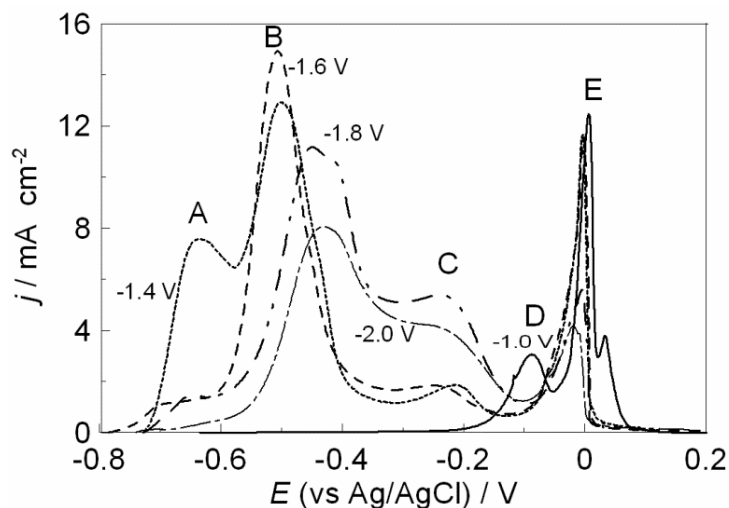
Сплавите сребро-кадмий не са от особен практически интерес, но за сметка на това има значителен към тях интерес поради много фази, които се наблюдават в системата [2-4,10]. Stillwell и съавт. [3] описват разликата между структурата на електроотложените и металургично получените сплави.

В изследванията си, E. Raub и B. Wulhorst [7] установяват, че структурата на електроотложените сплави зависи не само от състава на сплавта, но и от електролита, от който са отложени.



Фиг. 6.15. Дифрактограми на сплавни покрития, отложени при различни потенциали (обозначени на фигурата)

Дифрактограмите, получени веднага след отлагането на сплавните покрития (виж фигура 6.14) са представени на фигура 6.15, докато анодните линейни поляризационни криви на разтваряне на сплавните покрития, получени при различни потенциали на отлагане (-1,0, -1,4, -1,6, -1,8, и -2,0 V) са представени на фигура 6.16.

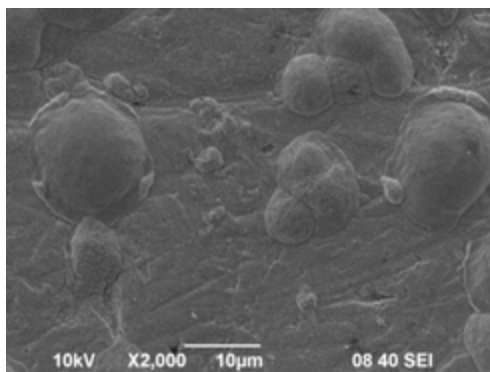


Фиг. 6.16. Анодни поляризационни криви, получени при скорост на развивка 1 mV s^{-1} за разтваряне на сплави, отложени при условия, представени на фигура 6.15. Потенциалите на отлагане са маркирани на фигурата.

В покритието, отложено при $-1,0 \text{ V}$ се наблюдават 2 пика на разтваряне, а на дифрактограмата се наблюдават фазите на Ag и на съответстващите рефлекси на Ag_3Cd фазата. Последно споменатата (Ag_3Cd) фаза, съгласно фазовата диаграма (фиг. 6.12) е високо-температурна фаза на системата Ag-Cd, която не е била регистрирана в предишни изследвания на електроотложената сплав Ag-Cd. Добре дефинираният пик D на анодната линейна крива ($-1,0 \text{ V}$, фиг. 6.16) показва присъствието на Ag_3Cd фазата, докато пик E отговаря на разтварянето на Ag, което е в съответствие с дифрактограмата, показана на фигура 6.15. Както може да бъде видно на фигура 6.16 този пик практически изчезва от анодните поляризационни криви на сплавта получени от покрития с по-високо съдържание на Cd (при кривите, получени при разтваряне на сплави, получени при $-1,4$, $-1,6$, $-1,8$ и $-2,0 \text{ V}$), като се преобразува в трудно видимо рамо, което е в съответствие с дифрактограмите, представени на фигура 6.15. Такова поведение не е неочаквано, т.к. е възможно количеството му да намалява с увеличаване на съдържанието на Cd в сплавта и неговото регистриране чрез рентгеновата дифракция да не е възможно, докато на анодните криви неговото присъствие може да се регистрира не като добре оформен пик, а по-скоро като рамо.

Морфологията на покритие, отложено при $-1,0 \text{ V}$ е представено на фигура 6.17. Морфологията на това покритие е подобно на това, описано в изследването на Jayakrishnan [9], който описва постепенно увеличаване на размера на кристалитите с увеличаване на съдържанието на кадмий в покритието.

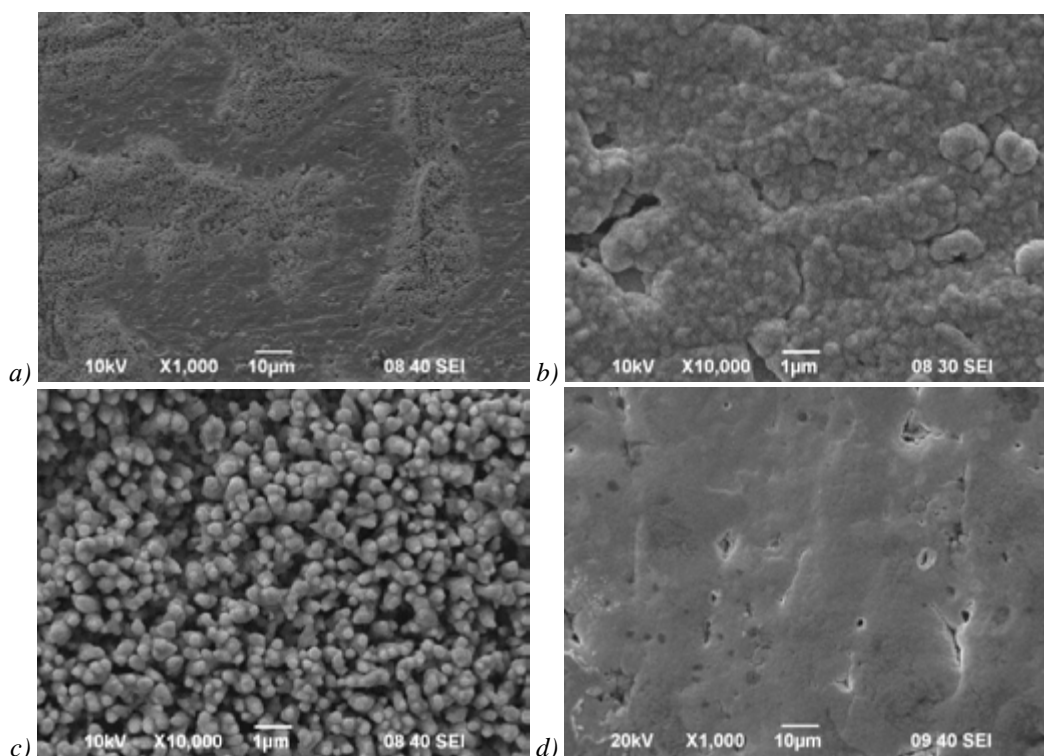
При по-отрицателни потенциали ($-1,4 \text{ V}$) покритието става много хетерогенно (виж 6.16) и на дифрактограмата се забелязват рефлексите на фазите на Cd, AgCd_3 , AgCd и Ag, като това би трябвало да кореспондира с няколко отделни пика на анодната крива.



Фиг. 6.17. Повърхностна морфология на сплавно покритие, отложено при потенциал $E = -1,0\text{ V}$

Анодната поляризационна крива на сплавно покритие, отложено при потенциали $-1,4\text{ V}$ се характеризира с присъствието на 3 допълнителни пика А, В и С (фигура 6.16). Пикът А, при най-отрицателните потенциали (около $-0,68\text{ V}$) може да бъде описан като пик на разтваряне на чистия кадмий, като рефлексии на тази фаза могат да бъдат регистрирани и на дифрактограмата на този образец. Тези пикове могат да бъдат отнесени към фазите AgCd_3 (В) и AgCd (С), като последната е в малки количества, съгласно дифрактограмата на образца, както това е видно и от анодната крива.

Хетерогенността на това покритие е ясно забележима – неговата морфология е представена на фигура 6.18a. В по-гравите участъци на покритието съдържанието на кадмий е около 40 тегл. % (фиг. 6.18b), докато в гладката зона достига съдържание от 58 тегл. % (Фиг. 6.18c).



Фиг. 6.18. Електронно-микроскопски изображения на сплавно покритие, отложено при: (a) $E = -1,4\text{ V}$. (b) и (c) различни участъци от същото покритие при по-голямо увеличение (d). $E = -2,0\text{ V}$.

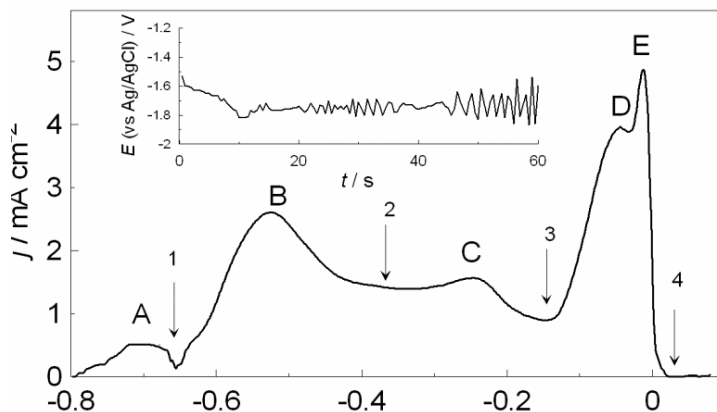
При най-отрицателните потенциали (-2,0 V) се образува основно фазата AgCd_3 и на дифрактограмата се регистрират именно нейните рефлексии. Това е в съответствие и с резултатите от анодното разтваряне, където пикът, съответстващ на фазата AgCd_3 доминира над всички други пикове.

Морфологията на покритие, отложено при -2.0 V е показана на фигура фиг. 6. 18d. Повърхността е гладка и блестяща, показваща присъствието практически на една фаза в покритието (AgCd_3).

Сравнението на резултатите на фазовия анализ на сплавни покрития, отложени при постоянен потенциал, осъществен чрез рентгенографски изследвания и анодна линейна волтаметрометрия показва удовлетворително съответствие между двете използвани техники.

6.4.2. Изследване на сплавни покрития, получени при галваностатични условия

Отлагането при галваностатични условия, което се използва в практиката, често предлага възможността за по-строга хетерогенност на покритията и очаквано по-добро визуализиране на хетерогенността на отделните фази на сплавта.



Фиг. 6.19. Анодна поляризационна крива, получена при 1 mV s^{-1} при разтваряне на сплавно покритие, отложено при $j = 2,5 \text{ mA cm}^{-2}$. Съответстващата галваностатична крива е показана като вмъкната фигура

Както е видно от фигура 6.19, всички пикове на разтваряне, отговарящи на определени сплавни фази (A, B, C, D и E) са много по-добре дефинирани в сравнение с тези, получени при отлагане на сплавите при постоянен потенциал, което вероятно е следствие на по-добре изразената хетерогенност при отлагането на сплавта.

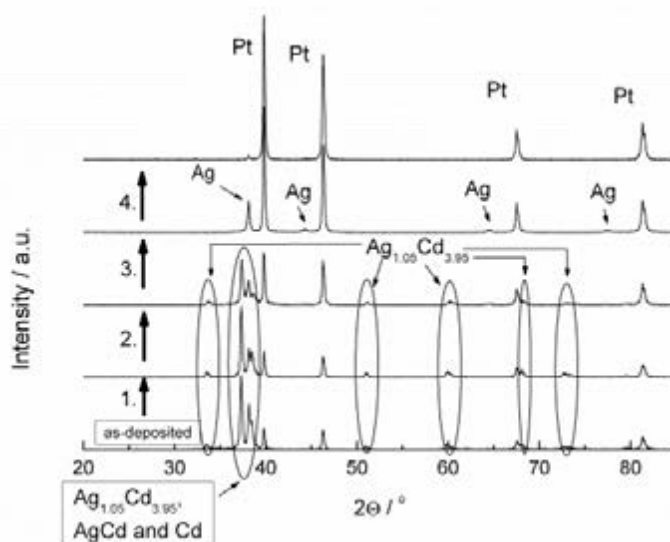
С цел да се намери точната корелация между анодните пикове и фазите в покритието, отложено при галваностатични условия ($2,5 \text{ mA cm}^{-2}$) бе разтворена първо фазата, отнасящата се до пик А (стрелка 1 на фигура 6. 19).

Покритието бе разтваряно до отделни потенциали, обозначени на фигурата със

стрелки 2, 3 и 4. При второто разтваряне се започва от същия, най-отрицателен потенциал (- 0,80 V), съответващите фази на първия (А) и втория (В) пикове се доразтварят и при третото разтваряне – фазите, отговарящи на А, В и С пиковете също се разтварят, докато практически цялото покритие се разтвори при потенциал, обозначен със стрелка 4.

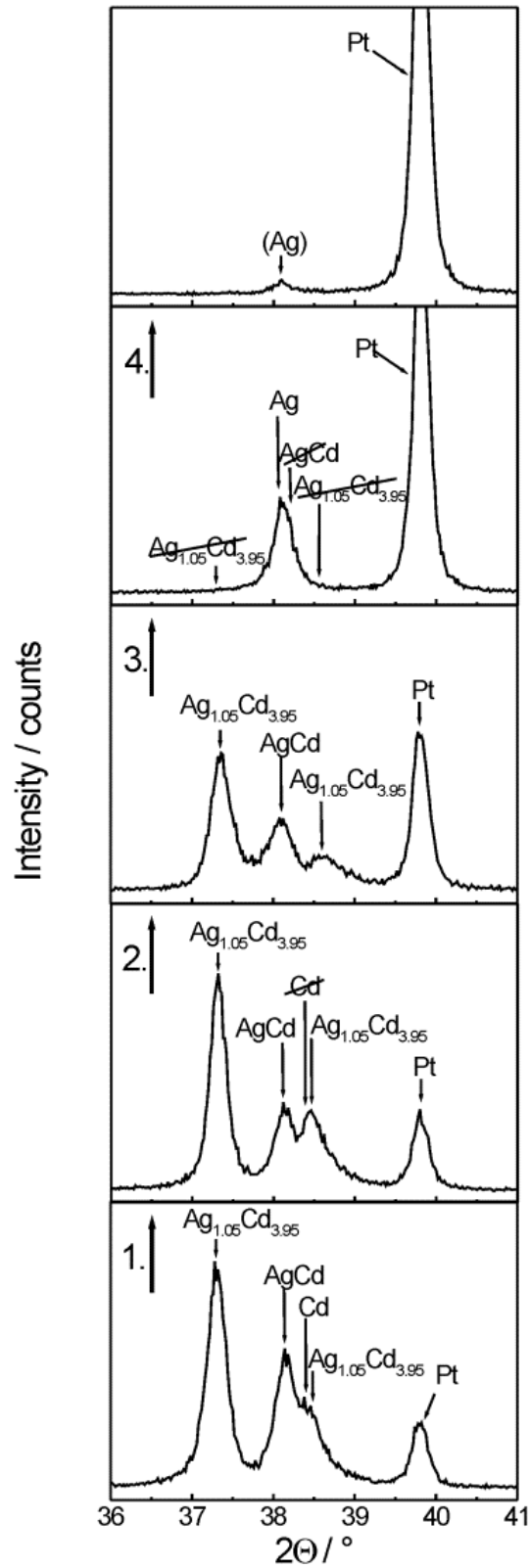
Успоредно изследване бе извършено чрез рентгеноструктурен анализ на така отложения слой и след всеки етап на разтваряне (описан по-горе). Резултатите са представени на фигура 6.20. Фигура 6. 21 представлява част от дифрактограмите в диапазон на 2θ между 36° и 41° .

В отложеното тънко покритие бяха определени следните рефлексии: всички рефлексии на хексагоналната $\text{Ag}_{1,05}\text{Cd}_{3,95}$ фаза с много висок интензитет на $\langle 002 \rangle$ ориентацията, $\langle 100 \rangle$ рефлекс на хексагонална фаза на Cd, $\langle 110 \rangle$ рефлексите на кубичната AgCd и всички рефлексии на Pt подложка (фигури 6.21 и 6.22). И така, основна фаза е $\text{Ag}_{1,05}\text{Cd}_{3,95}$. Тази фаза е с преимуществена $\langle 001 \rangle$ ориентация.



Фиг. 6.20. Дифрактограми на различните етапи от разтварянето на покритията, отложени при постоянна плътност на тока (ср. фиг. 6.18).

След разтваряне на фазата, съответстваща на пик А е направена дифрактограма на образеца. Във втората дифрактограма пикът на чистия Cd изчезва (фигура 6.21, крива 2), но рефлексите на двете фази $\text{Ag}_{1,05}\text{Cd}_{3,95}$ и AgCd все още се регистрират. Вместо фазата AgCd_3 (PDF 028-0199), регистрирана при отлагане при постоянен потенциал, фазата $\text{Ag}_{1,05}\text{Cd}_{3,95}$ (PDF 065-7991) е тази, която е регистрирана в образец, отложен при постоянна плътност на тока (и двете фази имат една и съща пространствен група $\text{P63}/\text{mmc}$).



Фиг. 6.21. Отрязък от дифрактограмите, представени на фигура 6.21 ($2\theta = 36^\circ - 41^\circ$)

След следващата стъпка на разтваряне, в диапазонът от потенциали между $-0,8$ и $-0,3$ V (стрелка 2 на фиг. 6.21) фазата, съответстваща на потенциала на следващия пик

В, не е напълно разтворена.

Следващият цикъл на разтваряне е при потенциали от $-0,8$ до $-0,1$ V (стрелка 3 на фиг. 6.21) и последващата дифрактограма на образеца след това разтваряне показва отсъствие на каквито и да са Cd съдържащи фази и присъствие на характеристични пикове на Ag и Pt. На последния етап среброто почти напълно се разтваря и на дифрактограмата се регистрира само пика на платиновата подложка.

На основание на проведения експеримент за сравнително характеризиране на фазовия състав на сплавното покритие чрез анодна поляризация и рентгенова дифракция може да се твърди следното:

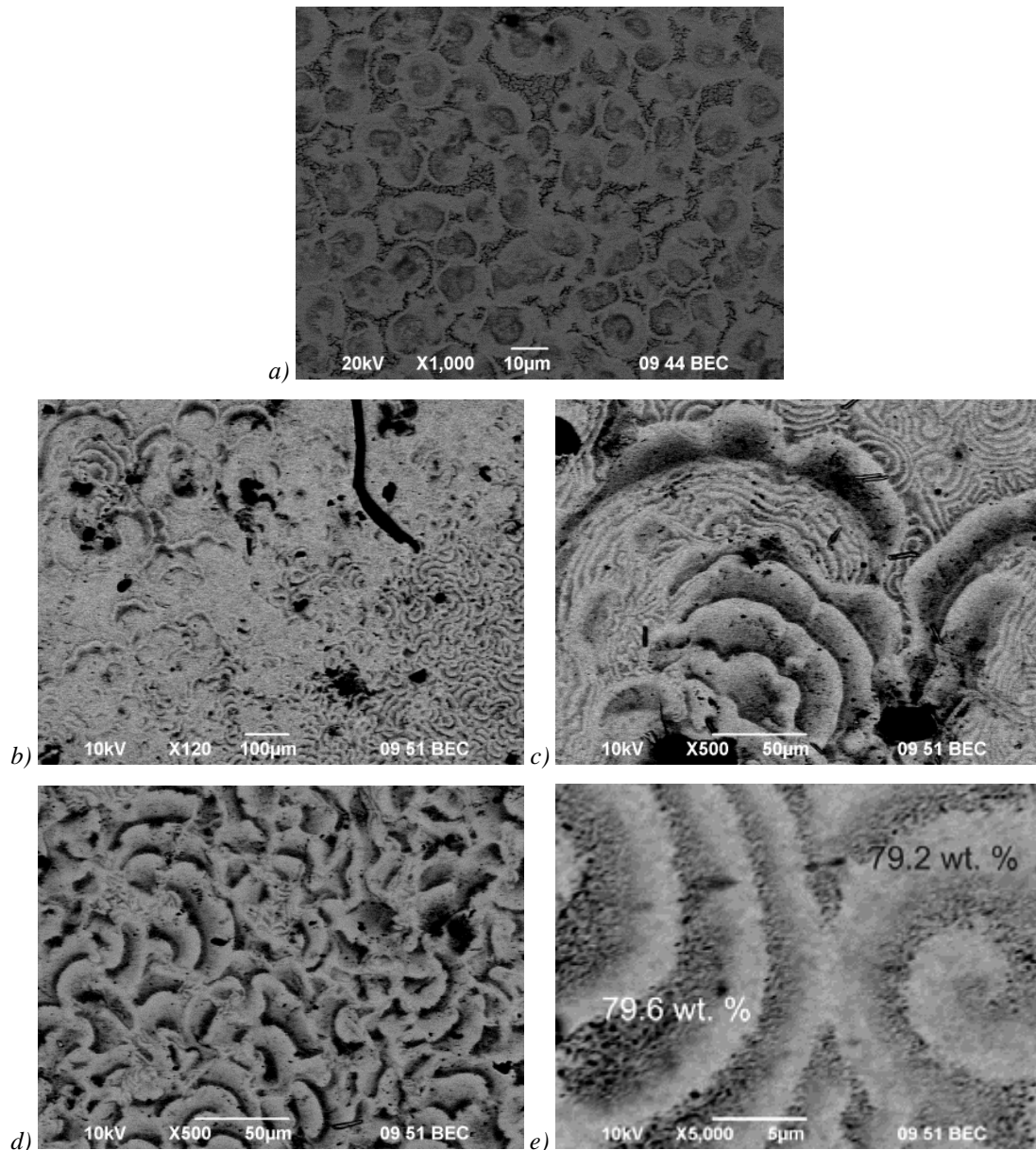
- пик А съответства на чистата Cd фаза;
- пик В кореспондира с $Ag_{1,05}Cd_{3,95}$ фазата, в образец, отложен при постоянна плътност на тока;
- същия пик съответства с $AgCd_3$ фазата, в образци, отложени при постоянен потенциал;
- пик С отговаря за разтварянето на $AgCd$ фазата;
- пик D съответства на Ag_3Cd фазата;
- при пик Е се разтваря чистото Ag.

Имайки предвид фазовата диаграма на сплавната система Ag-Cd може да се каже, че всяка фаза съществува в много широк диапазон от състава си. И тъй като разпределението на Cd в покритието не е хомогенно би могло да се очаква промяна в позицията на съответните пикове.

6.4.3. Изследване на покрития с периодични пространствено-времени структури на повърхността

С цел да се изследват периодичните пространствено-времените структури при електроотлагането на сплав сребро-кадмий бяха отложени 3 различни образеца при 3 потенциала: при $-1,2$ V; $-1,5$ V и $-1,8$ V (потенциали преди най-положителната, средната и най-отрицателната част на осцилиращата крива, получена при 15 mA cm^{-2}) (фигура 6.10). Получените покрития са компактни, тъмно-сиви и блестящи.

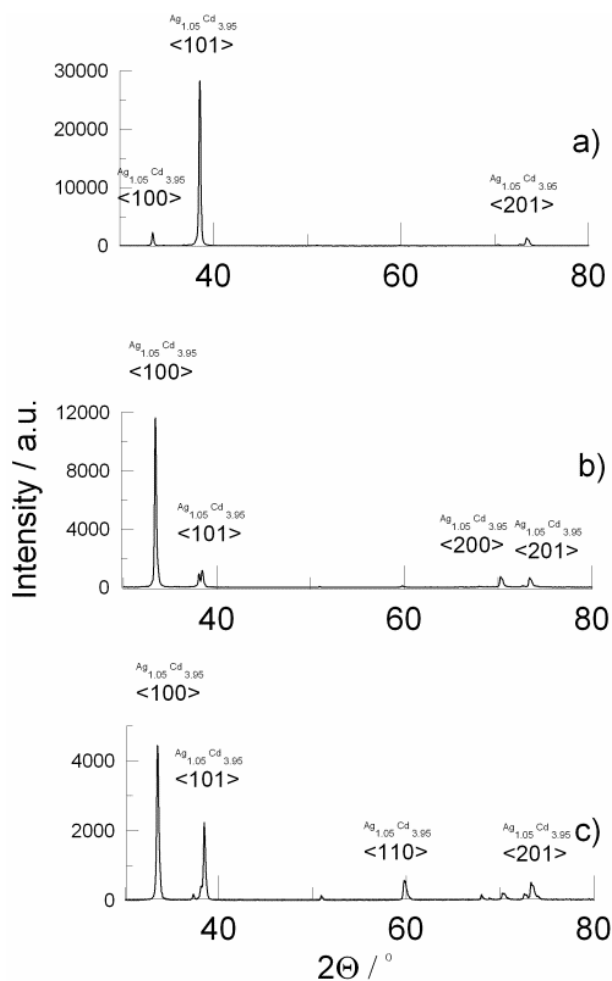
Фигура 6.22a показва морфологията на покритие, получено при $-1,2$ V, при електроотлагането на сплавта Ag-Cd в изследвания електролит. Покритието съдържа около 65 тегл. % Cd. Точки и детайли от не много добре оформени „мишени” се наблюдават на електродната повърхност.



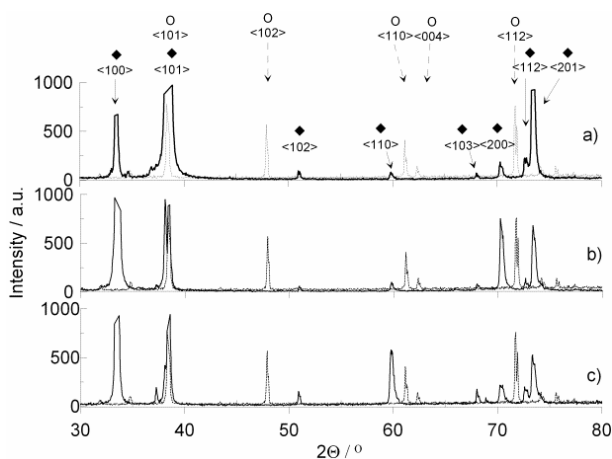
Фиг. 6.22. Електронно-микроскопски изображения на покритията, получени при различни потенциали: (a) -1,2 V; (b) -1,5 V; (c), (d) различни области от изображение на фиг. 6.22b; (e) част от област, представена на фигура 6.23c при различно увеличение.

При отлагане при по-високи потенциали от -1,5 V и -1,8 V цялата повърхност на покритията е покрита с периодични пространствено-времеви структури в различен мащаб (фигури 6.23b, c и d). Поради подобие на външния вид и морфологията между образците, получени при -1,5 V и -1,8 V морфологията на последния не е представена.

Анализът на елементния състав показва, че и в двете, морфологично различни области съдържанието на кадмий е практически еднакво – около 79 тегл. % (фиг. 6.22e).



Фиг. 6.23. Дифрактограми на покрития, получени при потенциостатични условия (a) -1.2 V , (b) -1.5 V и (c) -1.8 V



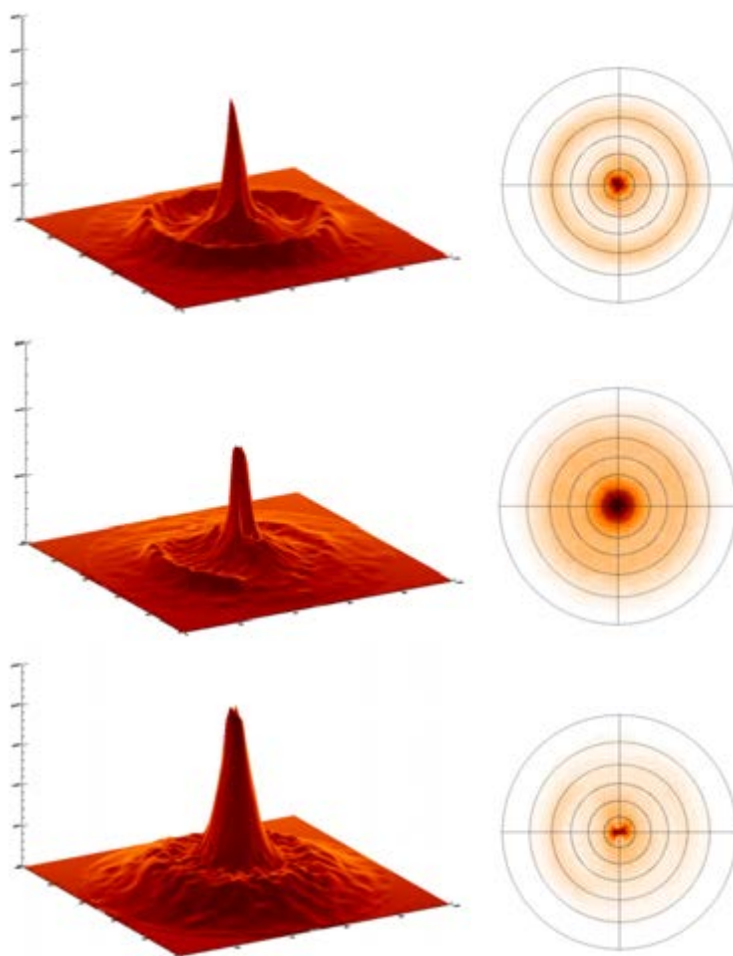
Фиг. 6.24. Отрязък (2θ интервал между 30 и 80° ; област между 0 и 1000) на дифрактограмите, показани на фигура 6.24 (\blacklozenge), с наложена дифрактограма на кадмиево покритие (O), получено при -1.5 V .

Дифрактограмите на образците, споменати по-горе са представени на фигура 6.23. Въпреки очакваната многофазна хетерогенност на получените покрития на дифрактограмите на трите образца се наблюдават рефлексите на силно ориентираната

хексагонална фаза $\text{Ag}_{1,05}\text{Cd}_{3,95}$ (PDF 065-7991). Интензитетите на рефлексите на трите дифрактограми са различни. При образец, отложен при $-1,2\text{ V}$ най-интензивен е рефлексът, съответстващ на $\langle 101 \rangle$ -ориентация достигащ до 30 000 относителни единици (а.у.).

При следващите два образца най-силните рефлекси има ориентация $\langle 100 \rangle$ достигаща 12 000 единици за покрития, отложени при $-1,5\text{ V}$ и 5 000 единици за покрития, отложени при $-1,8\text{ V}$.

Възникналият при тази ситуация въпрос е дали наблюдаваните структури са образувани само от фазата $\text{Ag}_{1,05}\text{Cd}_{3,95}$ или от две фази – фазата на $\text{Ag}_{1,05}\text{Cd}_{3,95}$ и фазата на Cd, като пиковете им се препокриват ?



Фиг. 6.25. 3D полюсни фигури в направление $\langle 101 \rangle$ на фазата $\text{Ag}_{1,05}\text{Cd}_{3,95}$ в сплавни покрития, показани на фигура 6.23, отложени при а) $-1,2\text{ V}$, б) $-1,5\text{ V}$ и в) $-1,8\text{ V}$.

Фигура 6.24 представя отрязък от спектрите, представени на фигура 6.24 в същата област на 2θ , но с ограничение на интензитета до 1000 единици (а.у.), като е наложен и спектъра на покритие от чист кадмий, отложено при $-1,5\text{ V}$ (пунктирна крива). Сравнението на дифрактограмите на кадмиевото покритие и всички спектри на сплав-

ните покрития показват, че само кадмиевия пик би могъл да се появи на същата позиция $\langle 101 \rangle$ на фазата $\text{Ag}_{1,05}\text{Cd}_{3,95}$. Би могло да се направи извода, че чистата кадмиева фаза е с много силна ориентация по оста $\langle 101 \rangle$ (PDF 03-065-3363) и на основание факта, че и двете кристални решетки са от един и същ вид (хексагонални (hcp) би могло да се предположи съвпадението на рефлексите им на максимума.

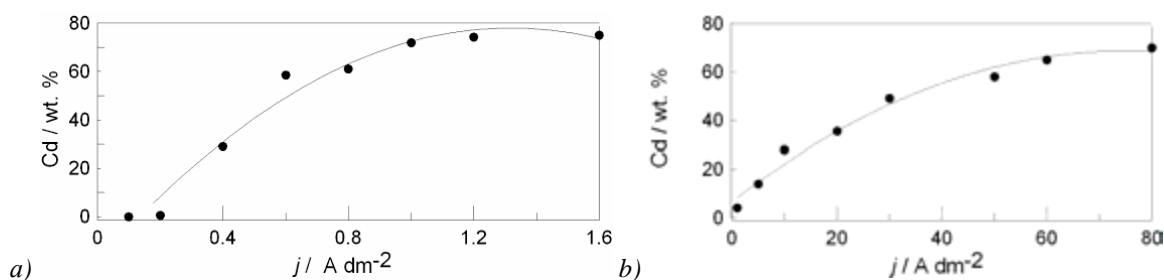
Изследването на текстурата бе осъществено по оста $\langle 101 \rangle$ на фазата $\text{Ag}_{1,05}\text{Cd}_{3,95}$ в трите образеца, отложени при 1,2 V, -1,5 V и -1,8 V (виж фигури 6.23 и 6.24). 3D полюсните фигури са представени на фигури 6.25 а-с. При покрития, отложени при -1,5V и -1,8 V, с високо съдържание на кадмий в покритието е добре видим сдвоеният пик на полюсната фигура (фигури 6.25 *b* и *c*). На основание на това може да се направи извода, че в случай на потенциостатично отлагане, когато структурите са покрили цялата повърхност на електрода, те са съставени от кристалитите на $\text{Ag}_{1,05}\text{Cd}_{3,95}$ фаза и силно ориентираната по оста $\langle 101 \rangle$ чиста кадмиева фаза.

6.5. Свойства на сплавта сребро-кадмий

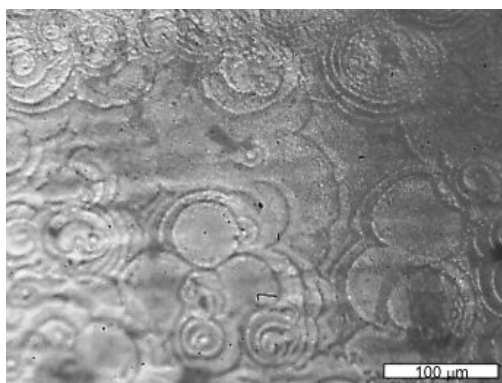
Едно от най-важните свойства на сплавта сребро-кадмий е утойчивост към потъмняване (свойството, което инициира изследването на тази сплав в началото на 20-ти век). Съгласно изследванията на Вячеславов и съавт. [25] сплавни покрития, съдържащи повече от 15 тегл. % кадмий показват увеличаване на устойчивостта си към потъмняване по сравнение с тези от чисто сребро. Покрития, съдържащи повече от 75 % Cd не променят своята отражателна способност при излагане на влияние на сяро-съдържаща атмосфера. Вячеславов и съавтори установяват, че преходното електрическо съпротивление на сплавните покрития е по-ниско от това на чистото сребро и се увеличава с увеличаване съдържанието на кадмий в сплавта [25].

В настоящото изследване физикомеханични свойства на сплавта не са измервани, но е изследвана възможността за получаване на периодични пространствено-времени структури на повърхността на електрода при условия на високоскоростно отлагане.

Фигура 6. 26 *a,b* показват зависимостта на състава на покритията от плътността на тока в спокоен електролит (фигура 6.27*a*)(без разбъркване) и в клетка за високоскоростно отлагане (фигура 6.26*b*)



Фиг. 6.26. Зависимост на съдържанието на кадмий в сплавни покрития сребро-кадмий от плътността на тока, получени от електролит: 0,14 M Cd + 0,032M Ag + 0,56 M KCN. (a) в спокоен електролит; (b) при скорост на електролита в клетка за високоскоростно отлагане $400 dm^3 h^{-1}$



Фиг. 6.27. Оптично изображение на покритие Ag-Cd, получено при високоскоростно отлагане от електролит: 0,14 M Cd + 0,032M Ag + 0,56 M KCN, при $30 A dm^{-2}$, време на отлагане 60 s, дебелината на покритието е около 6 μm

На фигура 6.28 е показана повърхността на покритие, получено при плътност на тока $30 A dm^{-2}$ и поток на електролита $400 dm^3 h^{-1}$ със съдържание 65 тегл. % Cd. Образуването на периодични пространствено-времени структури на повърхността на електрода е видимо, може би не толкова контрастно, по сравнение с тези, получени в спокоен електролит, но този факт потвърждава схващането, че периодичните пространствено-времени структури могат да се образуват при различни хидродинамични условия тогава, когато елементния и фазов състав на покритията кореспондират на тези от спокойния електролит.

6.6. Изводи

За първи път са предсказани и наблюдавани периодични пространствено-времени структури при електроотлагането на сплав сребро-кадмий

Осцилациите на тока при електроотлагането на кадмий от цианидни разтвори се характеризират с две области на потенциалите – област на пасивност и област на по-отрицателни потенциали, където се наблюдава интензивно водородоотделяне. Определянето на двете области едновременно е възможно само при условия на ли-

нейна поляризация върху ротиращ дисков електрод. При потенциостатичното отлагане на кадмий върху вертикален стационарен електрод могат да се регистрират осцилации, свързани само с масивното водородоотделяне.

Осцилациите на потенциала, наблюдавани при галваностатични условия са най-вероятно резултат от определено алкализиране на приелектродната повърхност в момент, когато концентрацията на кадмия започва да намалява. Алкализирането води до образуването на пасивен филм (доказано с XPS-техника). Необходимо е време, да бъде формирано значително количество от този филм, за да може активната повърхност да бъде блокирана. Когато активната повърхност е блокирана, потенциалът се увеличава рязко, до нива достатъчно високи да разрушат образувания филм. Това може да обясни защо осцилациите преустановяват появата си при плътности на тока, осигуряващи потенциали, по-отрицателни от областта на „пасивност”, независимо от видимото интензивно водородоотделяне. Осцилациите на потенциала при електроотлагането на сплавта сребро-кадмий може да се наблюдават при плътности на тока по-високи от граничната стойност на плътност на тока за отлагане на сребро.

В покритията сребро-кадмий, получени при потенциостатични условия се наблюдава наличие на различни фази (Ag , Ag_3Cd , AgCd , AgCd_3 и чист Cd). В случай, когато Ag-Cd сплавта се отлага при постоянна плътност на тока, вместо фазата AgCd_3 се появяват рефлексите на фазата $\text{Ag}_{1,05}\text{Cd}_{3,95}$, докато фазата Ag_3Cd фазата, характеризираща се с добре оформения пик D на анодната поляризационна крива не се регистрира на съответната дифрактограма.

Отлагането на сплавни покрития при потенциали в областта на осцилациите води до образуването на периодични пространствено-времеви структури на електродната повърхност. Могат да бъдат намерени условия, при които повърхността на електрода е покрита изцяло със структури. Съдържанието на кадмий в морфологично различните участъци на образците е почти еднакво.

Дифрактограмите на получените структурирани образци предполагат съществуването на две текстурирани фази, с много силна преференциална ориентация на кристалитите в направление $\langle 101 \rangle$ на фазата $\text{Ag}_{1,05}\text{Cd}_{3,95}$ и на чистата кадмиева фаза.

Периодични пространствено-времеви структури се наблюдават и при условия на високоскоростно отлагане.

6.7 Литература

- [1] L. W. Flott, Silver-cadmium alloy plating, *Met. Finish.*, 83 (1985) 11-13.
- [2] C. W. Stillwell and H. I. Feinberg, The structure of electrodeposited alloys. II. The effect of current density and temperature of deposition on the structure of silver-cadmium deposits, *J. American Chem. Soc.*, 55 (1933) 1864-1870.
- [3] C. W. Stillwell and L. E. Stout, The crystal structures of electrodeposited alloys. An x-ray diffraction study of silver-cadmium deposits, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54 (1932) 2583-2592.
- [4] C. W. Stillwell, The crystal structures of electrodeposited alloys. Silver-cadmium [1], *J. Amer. Chem. Soc.*, 53 (1931) 2416-2417.
- [5] L. N. Rastorguev, I. D. Kudryavtseva, E. A. Kislitsyn, S. A. Barinov, and V. M. Momotova, Phase composition of electrodeposited alloys in the silver-cadmium system with reference to various technological properties, *Sov. Electrochem.*, 11 (1975) 1696-1700.
- [6] I. Nambissan and A. J. Allmand, The electrodeposition of silver-cadmium alloys, *Transactions Faraday Soc.*, 47 (1951) 303-314.
- [7] E. Raub and B. Wullhorst, Der Aufbau Galvanischer Legierungsniederschlaege. 4. Die Silver-Kadmium Legierungen, *Zeitschrift fuer Metallkunde*, 38 (1947) 33-40.
- [8] К.М. Горбунова и Ю. Полукаров, Электроосаждение металлов и сплавов, *Итоги науки*, Москва, 1966, 59-113.
- [9] S. Jayakrishnan, Electrodeposition of silver-cadmium alloys from cyanide electrolytes, *Trans. Inst. Met. Finish*, 78 (2000) 124-128.
- [10] A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys. Principles and Practice*, Academic Press, New York, London 1963.
- [11] Ф. И. Кукоз, А.М. Коломеец и В.П. Коломеец, Исследование процессов электроосаждения серебра и его сплавов из нецианистых электролитов, Сборник „Электрохимическое осаждение и применение покрытий драгоценными металлами”, (1972) 26-27.
- [12] А.М. Коломеец, Ф.М. Кукоз и М.Ф. Скалозубов, Способ электролитического осаждения сплава на основе серебра. [Avt. SU322413]. 1972.
- [13] Г.Л. Буткова, Л.А. Зытнер, М.К. Никитин и В.В. Стрюк, Электроосаждение сплавов серебра из трилонатно-аммиачных электролитов, Сборник Электрохимическое осаждение и применение покрытий драгоценными и редкими металлами (1972) 44-45.
- [14] Ш. И.Церцвадзе, Ц.С. Ткемаладзе, Электролит для осаждения покрытий из сплава серебро-кадмий. [SU840209]. 1981.
- [15] N. Kaneko, H. Nezu, and N. Shinohara, *J. Electroanal. Chem*, 252 (1988) 371-381.
- [16] Р.М. Вишомирскис, *Кинетика электроосаждения металлов из комплексных электролитов*, Наука, Москва, 1969.
- [17] Y. Mukouyama, S. Nakanishi, H. Konishi, and Y. Nakato, Electrochemical oscillations of a new type in an H₂O₂+H₂SO₄|Pt-electrode system, appearing by addition of small amounts of halide ions, *J. Electroanal. Chem*, 473 (1999) 156-165.

- [18] T. G. J. Van Venrooij and M. T. M. Koper, Bursting and mixed-mode oscillations during the hydrogen peroxide reduction on a platinum electrode, *Electrochim. Acta*, 40 (1995) 1689-1696.
- [19] J. F. Moulder, W. F. Sticke, P. E. Sobol, and K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Co, Physical Electron Division Minnesota, USA 1992.
- [20] M. Hansen and K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York 1958.
- [21] Landolt-Bornstein. Numerical data and functional relationships in science and technology. New Series[IV/5 A], 1-7. 1991. Springer.
- [22] V. D. Jovic, R. M. Zejnilovic, A. R. Despic, and J. S. Stevanovic, Characterization of electrochemically formed thin layers of binary alloys by linear sweep voltammetry, *J. Appl. Electrochem.*, 18 (1988) 511-520.
- [23] V. D. Jovic, S. Spaic, A. R. Despic, S. Stevanovic, and M. Pristavec, Identification of intermetallic compounds in thin layers of electrodeposited Cu-Cd alloys using electrochemical techniques, *Mat. Sci. Technol.*, 7 (1991) 1021-1029.
- [24] V. D. Jovic, B. M. Jovic, and A. R. Despic, Identification of phases in Ag + Pd alloys electrodeposited by the electrochemical ALSV technique, *J. Electroanal. Chem.*, 357 (1993) 357-372.
- [25] П.М. Вячеславов, С.Я. Грилихес, Г.К. Буркат и Е.Г. Круглова, *Гальванотехника благородных и редких металлов*, Машиностроение, Ленинград, 1970.

7. ЕЛЕКТРООТЛАГАНЕ НА СПЛАВ КАДМИЙ-КОБАЛТ

7.1. Електролити за отлагане на сплав кадмий-кобалт

Съгласно литературните данни [1] са направени няколко опита да се получи фазова диаграма на системата Cd-Co и никой от тях не е успешен, поради невъзможността да се получат сплави с по-малко от 94 тегл.% и повече от 10 тегл.% Co [2]. В този случай стопилка с повече от 10 тегл.% Co при охлаждане показва само евтектична точка при 316 °C. Чрез структурен анализ на тази стопилка е установено, че в евтектичната матрица е възможно съществуването на интерметална фаза [3]. Някои автори съобщават за съществуването на интерметално съединение $Cd_{23}Co_3$ (със структура на γ -месинг) [4], но това не е могло да бъде доказано чрез въвеждане на Co в Cd стопилка при 700 °C [5]. Към момента няма достатъчно данни относно фазовата диаграма на сплавната система Cd-Co, като още по-точно е, че няма такава в литературата.

Относно електроотлагането на Cd-Co сплавни покрития в литературата има много малко данни. Практически има само една статия, посветена на електролит за отлагане на сплав Cd-Co [6], с използване на борна киселина (всъщност, в повечето електролити за отлагане на Co има H_3BO_3 [7,8]). На основание на литературни данни [6-8] в настоящето изследване е използван сулфатен електролит, съдържащ борна киселина. Съдържанието на металните компоненти е подбрано с така, че благородния метал, в случая – кадмий (0,01M и 0,02M) да е в много по-малко количество от кобалта (който е 0,2 и 0,4M) с цел да се получи съотлагане на двата метала.

Въпреки известния факт, че електроотложените сплави често притежават малко по-различни характеристики от металургичните такива, предсказани от фазовата диаграма, в тази работа е направен опит да се характеризира електроотложената сплав Cd-Co чрез метода на анодната линейна волтаперометрия с цел да се определи дали в системата се явяват интерметални фази/или интерметални съединения или системата принадлежи към евтектичния тип сплав.

7.2. Електродни процеси при отлагане на сплав кадмий-кобалт

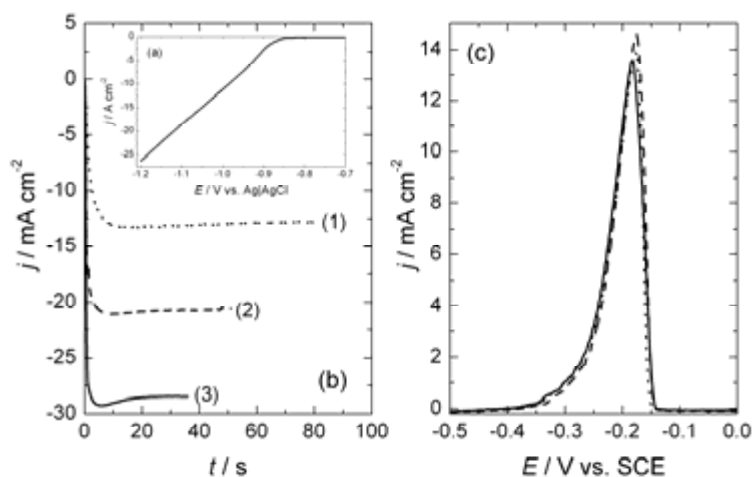
7.2.1. Електродни процеси в отсъствие на кадмиеви йони

Съставът на електролитите е представен в таблица 7.1

Таблица 7.1. Състав на електролити за отлагане на сплав кадмий-кобалт

Състав на електролита	Концентрация	
	g dm ⁻³	mol dm ⁻³
Cd като CdSO ₄ ·8/3H ₂ O/Merck/	0-4	0-0,04
Co като CoSO ₄ ·7H ₂ O/Merck/	0 – 23	0 – 0,4
H ₃ BO ₃ /Reachim/	0 – 12	0 – 0.2

Поляризационна крива, получена при електроотлагане на Co в електролит, съдържащ 0,2 M CoSO₄ + 0,2 M H₃BO₃ при скорост на сканиране 1 mV s⁻¹ и скорост на въртене на ротиращия дисков електрод 1000 rpm е показана на фигура 7.1a (вмъкната фигура в 7.1b). Както е видно, отлагането започва при потенциали около -0,9 V, с почти линейно увеличение на плътността на тока до -1,2 V, показвайки високо свръхнапрежение на отлагането на Co, т.к. равновесния потенциал е -0,474 V. Разтварянето (обратния ход – не е показан на фигурата) започва при потенциали около -0,4 V, с пик на разтваряне, намиращ се около 0,2 V. Разликата между потенциалите на отлагане и на разтваряне на Co е сравнително голяма (около 0,5 V), което е типично за метали с високо свръхнапрежение за отлагане, такива като Ni и Co [9-11]. Такова поведение позволява успешно характеризиране на покрития Cd-Co, тъй като процесът на отлагане/разтваряне на Cd е обратим с равновесен потенциал -0,600 V. Поради това, при прилагането на анодната волтамперометрия няма повторно отлагане на по-благородния метал [7,8].



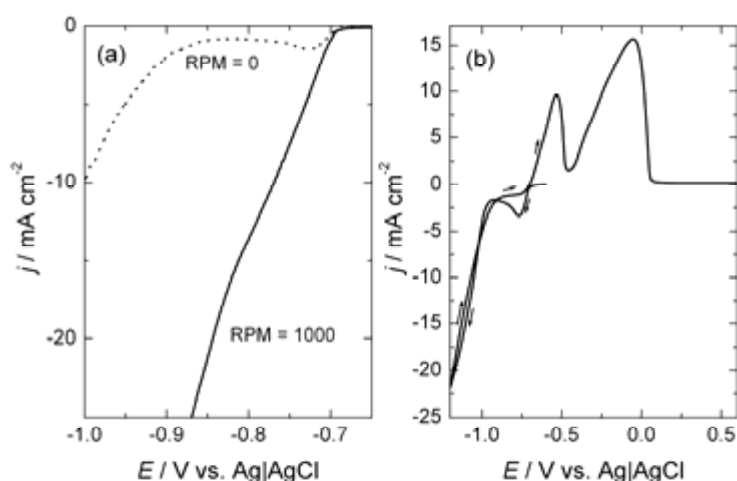
Фиг. 7.1. (a) Линейна поляризационна крива за отлагане на Co в електролит, съдържащ 0,2 M CoSO₄ + 0,2 M H₃BO₃ получен при $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$ и $\text{RPM} = 1000$, (b) Потенциостатични криви за отлагане на Co при -1,0 V (1) -1,1 V (2) и -1,2 V (3) при постоянно количество електричество от 1 C cm⁻². (c) съответстващи анодни линейни криви, получени при $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$ и $\text{RPM} = 0$ в електролит със състав 1 M NaCl (pH 2).

На фиг. 7.1b са представени потенциостатичните криви на отлагането на Co при потенциали от -1,0 V (1), -1,1 V (2) и -1,2 V (3) при постоянно количество електричество от 1 C cm^{-2} (използван е режим на „потенциал-контролирана кулометрия“ на PHE 200). Отложените Co покрития бяха разтворени чрез анодна линейна волтаперометрия в разтвор на 1 M NaCl (pH 2, RPM = 0) и съответните анодни криви са показани на фигура 7.1c. При всички случаи се наблюдава пик при -0,2 V спрямо каломелов (живачно-хлориден) електрод, отговорящ на разтваряне на Co. Катодната използваемост на тока за отлагане на Co бе определена като съотношение между количеството електричество, получено чрез интегриране на съответните анодни поляризационни криви и количеството електричество, получено чрез интегриране на потенциостатичните криви, представени на фиг. 1b ($\eta_j = Q_{\text{diss}}/Q_{\text{dep}}$). При всички приложени потенциали използваемостта на тока η_j е по-висока от 92 %, което доказва на факта, че делът на реакцията на водородоотделяне в изследвания електролит (0,2 M CoSO_4 + 0,2 M H_3BO_3) е пренебрежимо малък.

7.2.2. Електродни процеси в присъствие на кадмиеви и кобалтови йони

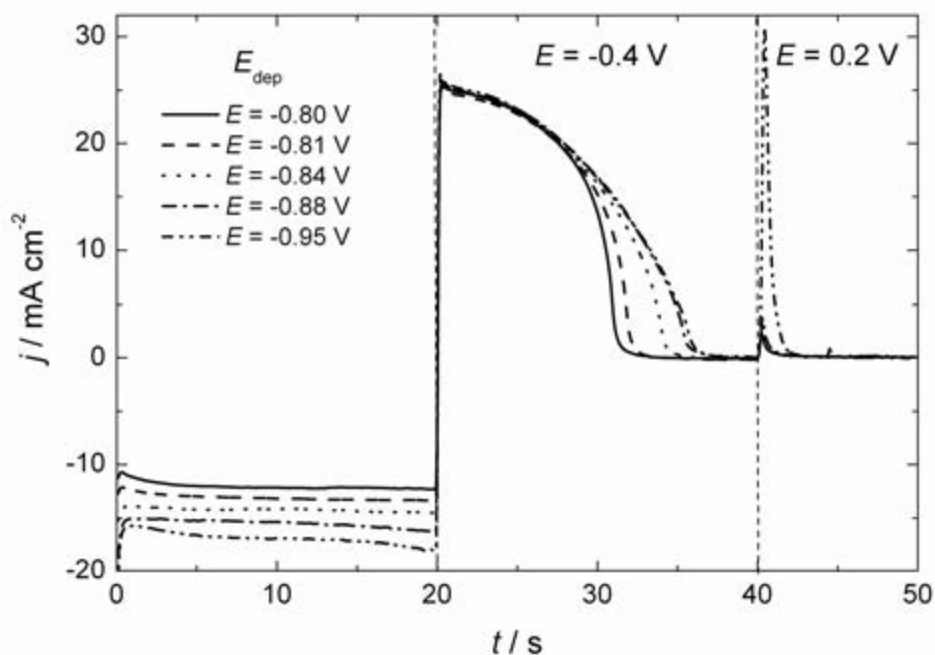
В случай на отлагане на сплав Cd-Co граничният дифузионен ток възлиза приблизително на 15 mA cm^{-2} (инфлексната точка на кривата, получена при $\text{rpm} = 1000$ и $\nu = 1 \text{ mVs}^{-1}$). В случай на експеримент с $\text{rpm} = 0$ на поляризационната крива може да бъде регистрирана добре дефинирана вълна на граничния дифузионен ток за отлагане на Cd около 2 mA cm^{-2} (фиг. 7.2a).

Цикличната волтаперометрична крива при скорост на 20 mV s^{-1} и $\text{RPM} = 0$ е представена на фиг. 7.2b. Както може да бъде регистрирано, отлагането на Cd започва при -0,7 V, показвайки контролиран от дифузията процес, докато при потенциали около -1,0 V започва съотлагането на Co.



Фиг.7.2. (a) Линейна поляризационна крива за отлагане на сплав Cd-Co в електролит, съдържащ 0,02 M CdSO_4 + 0,4 M CoSO_4 + 0,2 M H_3BO_3 , получен при $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$ при различни RPM (обозначени на фигурата); (b) циклична волтаперометрична крива за отлагане и разтваряне на сплав Cd-Co в електролит, съдържащ 0,02 M CdSO_4 + 0,4 M CoSO_4 + 0,2 M H_3BO_3 при $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$ и $\text{RPM} = 0$

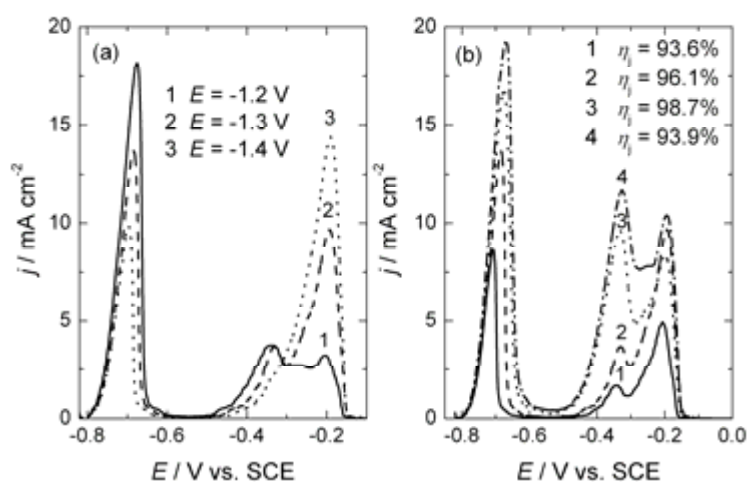
В анодната част на цикличната крива са дефинирани ясно два отделни пика на разтваряне. Разтварянето на Cd започва при $-0,7\text{ V}$ до $-0,4\text{ V}$, докато разтварянето на Co се осъществява при втори пик от $-0,4\text{ V}$ до $0,0\text{ V}$. С цел да се определи по-добре граничния дифузионен ток на отлагане на Cd, бе използвана тройна импулсна техника. Потенциалите на първия импулс са променяни през 10 mV , започвайки от $-0,8\text{ V}$ (потенциал на отлагане на чист Cd). Вторият импулс със същата продължителност (20 s) е осъществен при потенциала на разтваряне на Cd $-0,4\text{ V}$. Третият импулс е в областта на разтваряне на Co ($E = 0,2\text{ V}$). Резултатите от този експеримент са представени на фиг. 7.3.



Фиг. 7.3. Потенциостатични криви за отлагане/разтваряне на Cd-Co в електролит, съдържащ $0,02\text{ M CdSO}_4 + 0,4\text{ M CdSO}_4 + 0,2\text{ M H}_3\text{BO}_3$ при $\text{RPM} = 1000$ с троен импулс: първи импулс (E_{dep}) съответстващ на потенциалите (обозначени на фигурата) за отлагане на сплавта; втори импулс ($E = -0,4\text{ V}$) съответстващ на разтваряне на отложен Cd; трети импулс ($E = 0,2\text{ V}$) отговарящ на разтваряне на отложения Co

На основание на резултатите от тази фигура би могъл да се направи извод, че при разтварянето на покрития, отложени до потенциали от $-0,88\text{ V}$ се разтваря само Cd (импулс при $E = -0,4\text{ V}$) и не е регистриран пик на Co. При покрития, получени при отлагане при потенциали, по-отрицателни от $-0,88\text{ V}$ при третия импулс може да бъде регистрирано разтваряне на кобалт и такъв пример – (на покритие, отложено при $-0,95\text{ V}$ е показан на фигура 7.3). Съответно граничния дифузионен ток за отлагане на Cd в $0,02\text{ M}$ разтвор, при скорост на въртене $\text{RPM} = 1000$ може да бъде определен от импулсите на отлагане при $-0,88\text{ V}$ на 15 mA cm^{-2} (именно тази стойност е използвана за изчисляване на количеството електричество, изразходвано за отлагане на Cd при електроотлагането на сплавта).

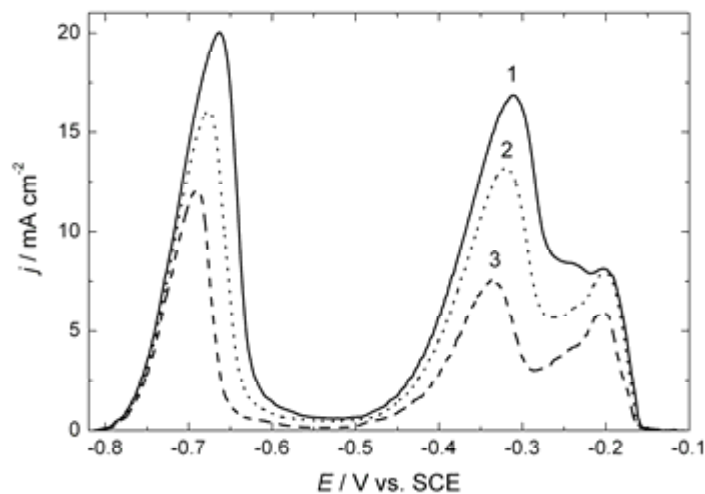
В следващите две фигури (7.4 и 7.5) са показани анодните поляризационни криви на разтваряне на отложената Cd-Co сплав в разтвор на NaCl (pH=2). За сплавите, отложени при едно и също количество електричество при различни потенциали анодните криви са представени на фигура 7.4a. Вижда се, че пикът на неизвестната фаза се наблюдава при разтваряне на сплави, отложени при потенциали на отлагане между -1,2 V и -1,3 V и изчезва при потенциали на отлагане от -1,4 V. Очевидно е, че при най-отрицателния потенциал, избраното количество електричество (2 C cm^{-2}), не води до отлагане на достатъчно количеството Cd, за да се произведе неизвестната фаза.



Фиг. 7.4. (a) Анодни поляризационни криви, получени при $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$ и $\text{RPM} = 0$ в електролит, съдържащ 1 M NaCl (pH 2) за покрития, получени при потенциали, обозначени на фигурата до количество електричество 2 C cm^{-2} в електролит, съдържащ $0,02 \text{ M CdSO}_4 + 0,4 \text{ M CoSO}_4 + 0,2 \text{ M H}_3\text{BO}_3$ при $\text{RPM} = 1000$, (b) ALSV криви, получени при същите условия, както за покрития, получени при -1,3 V за различно количество електричество 1 C cm^{-2} (1), 2 C cm^{-2} (2), 3 C cm^{-2} (3) и 4 C cm^{-2} (4) (съответните стойности за катодната използваемост на тока η_c са обозначени на фигурата).

Сплавта Cd-Co бе отложена при потенциали от -1,3 V при различно количество електричество (1 C cm^{-2} , 2 C cm^{-2} , 3 C cm^{-2} и 4 C cm^{-2}). Съответните анодни поляризационни криви са показани на фиг 7.4.b. Във всички случаи анодните линейни криви се характеризират с три добре дефинирани пика, единият от които при -0,7 V, съответстващ на разтварянето на чистия Cd, следващият при -0,35 V отговаря на разтварянето на неизвестна фаза в системата Cd-Co и третия, при -0,2 V отговаря на разтваряне на чистия Co. От фигура фиг. 7.4b може да се види, че с увеличаване приложеното количество електричество количеството неизвестна фаза в покритието се увеличава (пикът ѝ на анодните поляризационни криви става по-добре изразен). Една обща характеристика на анодните криви е, че те свидетелстват за висока използваемост на тока за всички процеси на отлагане (фиг. 7.4b), показвайки, че едновременното водородоотделяне в този разтвор е потиснато почти напълно. Пикът на неизвестната фаза е най-добре изразен

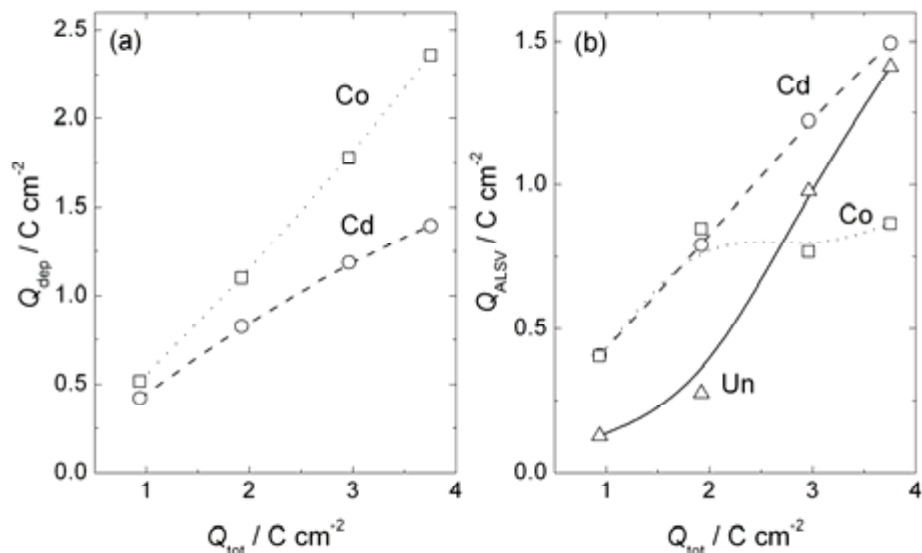
при определен състав на разтвора ($0,02 \text{ M Cd}^{2+} + 0,2 \text{ M Co}^{2+} + 0,2 \text{ M H}_3\text{BO}_3$), и определен потенциал ($-1,5 \text{ V}$) – фиг. 7.5.



Фиг. 7.5. Анодни поляризационни криви, получени при $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$ и $\text{RPM} = 0$ в електролит, съдържащ 1 M NaCl ($\text{pH } 2$) за покрития, получени при потенциал $-1,5 \text{ V}$ при различно количество електричество $14,8 \text{ C cm}^{-2}$ (1), $10,7 \text{ C cm}^{-2}$ (2) и $6,7 \text{ C cm}^{-2}$ (3) в електролит, съдържащ $0,02 \text{ M CdSO}_4 + 0,2 \text{ M CoSO}_4 + 0,2 \text{ M H}_3\text{BO}_3$ и $\text{RPM} = 1000$.

Изчисленото количество електричество за Cd и Co, получено при използване данните за граничния дифузионен ток и отлагане на Co като $Q_{\text{Co}} = Q_{\text{tot}} - Q_{\text{Cd}}$, за резултатите, показани на фиг. 7.4b, е представено на фиг. 7.6a. Чрез интегриране на площта под съответните пикове на анодната поляризационна крива на фиг. 7.6b, са получени количеството електричество за разтваряне на Cd, Co и на неизвестната фаза (Un). Тези количества електричества, като функция на Q_{tot} са представени на фиг. 7.6b.

Очевидно е, че количеството на неизвестната фаза рязко се увеличава с увеличаване на приложния потенциал за отлагане на сплавта ($-1,3 \text{ V}$), докато количеството на Co се увеличава при $Q_{\text{tot}} \leq 2 \text{ C cm}^{-2}$, достигайки граничната си стойност при $0,8 \text{ C cm}^{-2}$ при високи стойности на Q_{tot} . Имайки предвид тези резултати е очевидно, че неизвестната фаза, регистрирана в електроотложената сплав не може да бъде описана като интерметалното съединение $\text{Cd}_{23}\text{Co}_3$ [5], т.к. съдържа по-големи количества Co отколкото Cd и пикът ѝ е по-близо то този на разтваряне на Co [1].



Фиг. 7.6. (а) Количеството електричество при отлагането за Cd и Co като функция на общото количество електричество за сплавите, чиито анодни криви на разтваряне са представени на фигура 7.4b. (б) Количество електричество за разтваряне за Cd, Co и неизвестната фаза (Un) като функция на общото количество електричество на сплавите, чиито криви на разтваряне са представени на фиг. 7.6b.

Тъй като няма данни в литературата относно евентуални фази, които могат да бъдат регистрирани в системата Cd-Co, което ѝ да е рентгеново изследване би било само информативно.

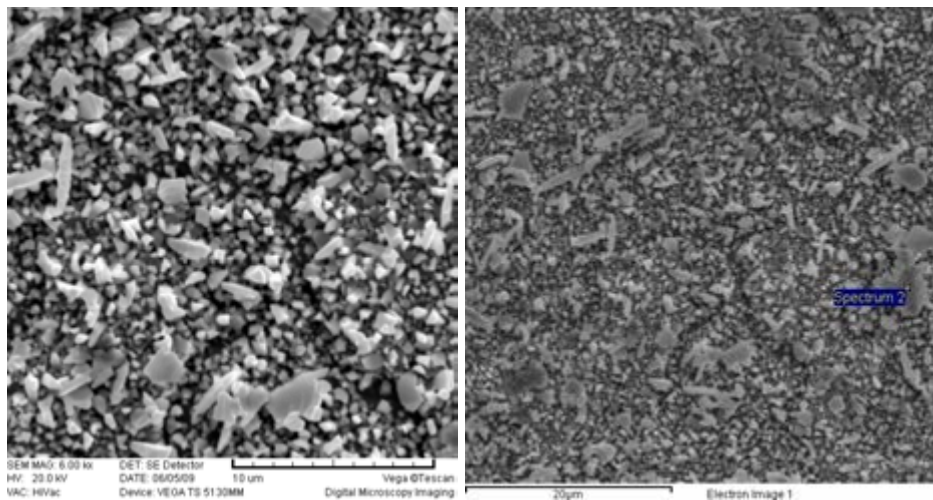
Дебелината на електроотложено Cd-Co сплавно покритие върху дисковия електрод може да бъде изчислено от уравнението:

$$d_{\text{all}} = \frac{1}{S\rho_{\text{all}}F} \left(\frac{M_{\text{Cd}}Q_{\text{Cd}}}{z_{\text{Cd}}} + \frac{M_{\text{Co}}Q_{\text{Co}}}{z_{\text{Co}}} \right) \quad (7.1)$$

където: d_{all} – дебелината на сплавното покритие; S – площта на електрода; ρ_{all} – плътност на сплавните покрития (т.к. плътността на двата метала е много близка, използвано е едно средно значение за тяхното изчисление); F – константа на Фарадей; M_{Cd} – атомно тегло на кадмия; M_{Co} – атомно тегло на кобалта; Q_{Cd} – количеството електричество, използвано за отлагане на Cd; Q_{Co} – количеството електричество, използвано за отлагане на Co; z_{Cd} – броят електрони, за редукцията на Cd; z_{Co} – броят електрони за отлагането на Co.

Чрез използване на общото количество електричество, представено на фиг. 7.6 изглежда, че дебелината на покритието линейно се увеличава от 1,5 μm до 5,9 μm . За определяне на повърхностната морфология и EDS анализа бе отнोजен образец, с много по-голяма дебелина – приблизително 100 μm и приблизителен състав от 50 ат.% Cd – 50 ат. % Co (експериментът бе проведен в много по-голяма клетка с цел осигуряване на достатъчно количество от двата метални йона за отлагане на дебело покритие. Резулта-

тите от изследването на морфологията и елементния анализ на този образец са показани на фигури 7.7a и b. Както е видно от фигура 7.7a повърхността на образца е сравнително груба, с малки кристали (около 0,05 μm), които покриват цялата повърхност и по-големи кристали (не толкова на-гъсто, колкото по-малките) с размери около 2 μm .



Фиг. 7.7. (a) Електронно-микроскопско изображение на повърхността на сплав Cd-Co, отложена за дебелина приблизително 100 μm и състав от 50 ат.% Cd – 50 ат.% Co.
(b) EDAX анализ на цялата повърхност

По-големите кристали са типични за отлагането на Cd покритие [31-33]. Резултатите от EDAX анализите показват, че малките кристали имат много повече Co, докато големите кристали са почти чист Cd. Съставът на сплавта на цялата повърхност е приблизително 50 ат.% Cd и 50 ат.% Co.

7.3. Изводи

Сплавта Cd-Co може да бъде отложена с висока използваемост на тока (> 90%) от разтвор, съдържащ 0,2M борна киселина, ниска концентрация на кадмиев сулфат (0,01M и 0,02M) и висока концентрация на кобалтов сулфат (0,2M и 0,4M) при условия на конвективна дифузия (RPM = 1000).

Характеризирането на сплавта чрез анодна линейна волтамперометрия е осъществена в разтвор на 1 M NaCl при pH 2. В повечето случаи на анодните поляризационни криви се регистрират 3 пика – един, съответстващ за разтварянето на чистия Cd, един – за разтварянето на чистия Co и един, отговарящ за разтварянето на неизвестна фаза, формирана в системата Cd-Co (както бе споменато, фазова диаграма на сплавта е Cd-Co в литературата не може да бъде намерена). В зависимост от състава на сплавта и количеството Cd и Co в сплавта, неизвестната фаза може да преобладава в сплавта. Тази фаза е съставена от по-голямо количество Co, отколкото Cd.

7.4. Литература

- [1] M. Hansen, K. Anderko, Constitution of binary alloys, Mc Graw-Hill Book Company, Inc., New York, Toronto, London, 1958.
- [2] W. Köster, E. Hern, Z. Metallkunde 43 (1952) 333 -339
- [3] K. Lewkonja, Equilibria Between Liquid and Solid Zn-Rich Cobalt-Zinc Phases, Z. anorg. Chem. 59 (1908) 322 -324.
- [4] A. Westgren, W. Ekman, Arkiv kemi, Mineral. Geol. B10 (1930) 1,
- [5] F. Lihl, E. Buhl, Die legierungen des Kadmiums mit Kobalt, Eisen und Nickel, Z. Metallkunde 46 (1955) 787 - 792.
- [6] A. Knodler, Über den einfluss von zink und cadmium auf die elektrolytische abscheidung des kobalts und die bildung von kobalt-zink-und kobalt-cadmium-legierungen, Surf. Techn. 4 (1976) 441 - 448
- [7] A.J. Martin, A.M. Chaparro, L. Daza, Electrochemical quartz crystal microbalance study of the electrodeposition of Co, Pt and Pt-Co alloy, J. Power Sources 169 (2007) 65-69.
- [8] J.S. Santos, R. Matos, F. Trivinho-Strixino, E.C. Pereira, Effect of temperature on electrodeposition of Co in presence of boric acid, Electrochim. Acta 53 (2007) 644-650.
- [9] K.I. Popov, M.I. Čekerevac, Dendritic electrocrystallization of cadmium from acid sulphate solution II: The effect of the geometry of dendrite precursors on the shape of dendrites, Surf. Coat. Technol. 37 (1989) 435 – 439.
- [10] M.I. Čekerevac, K.I. Popov, Dendritic electrocrystallization of cadmium from acid sulphate solution II: The effect of overpotential, Surf. Coat. Technol. 37 (1989) 441-447
- [11] K.I. Popov, M.I. Čekerevac, L.N. Nikolić, The dendritic electrocrystallization of cadmium from the acid sulphate solution I: Granular cadmium substrate, Surf. Coat. Technol. 34 (1988) 219.

8. ЕЛЕКТРООТЛАГАНЕ НА СПЛАВ ИНДИЙ-КОБАЛТ

8.1. Електролити

Електроотложените сплавни In-Co покрития не са изучени много интензивно и на тази тематика, съгласно направената от нас литературна справка е посветена една статия – тази на Sadana и съавт. [1]. Авторите на тази статия изследват влиянието на плътността на тока върху катодната използваемост на тока и състава на сплавните покрития, получени от водни разтвори. Данни обаче за електродните процеси в посочената работа са оскъдни.

Наскоро е публикувано съобщение за силното влияние на малки количества индий добавени към един известен магнитен материал като кобалта [2]. Намаляването на високите стойности на коерцитивността, които могат да бъдат достигнати без да се губи магнитната плътност са асоциирани с индиево-богати фази. Високи стойности на коерцитивността също бяха регистрирани при наши предварителни изследвания на магнитните свойства на електроотложената сплав индий-кобалт.

Настоящото изследване е посветено на влиянието на условията на електролиза, включително при високоскоростно отлагане върху състава, структурата, морфологията и някои свойства на електроотложената сплав In-Co от цитратни електролити.

Разликата между стандартните електродни потенциали на индия и кобалта не е много голяма ($E^0_{(Co^{2+}/Co)} = -0,277$ V [3], $E^0_{(In^{3+}/In)} = -0,34$ V [4]) и съотлагането на двата метала може да се осъществи без допълнителното използване на силни комплексообразуватели. Въпреки това, бяха използвани комплексни съединения като цитрат и тартарат за получаване на компактни покрития (таблица 8.2).

Съгласно представената информация в таблица 8.1. би могло да се коментира, че най-вероятно индият не образува комплекси с цитратните йони, като за това е споменато и в няколко литературни източника [5-8]. Ако все пак комплекс на In^{3+} с цитратните аниони е възможен, то константата му на стабилност ще е много малка и поради това присъствието му в разтвора може да се пренебрегне. Възможността за образуване на $In(NH_4)^x$ комплекси може също да бъде отхвърлена в изследваната област от рН. $In(OH)_3(s)$ се утаява при рН стойност около 3,5, което определя горната граница за съществуване на бистри електролити за отлагане на индий.

Образуването на $Co(OH)_2(s)$, $[CoOH^+]$ и $[Co(NH_3)_x]$ частици, не е включено в изчисленията, тъй като тяхното съществуване е възможно само в алкална среда..

Таблица 8.1. Константи на устойчивост ($\log \beta$) на възможните комплекси в изследваните електролити

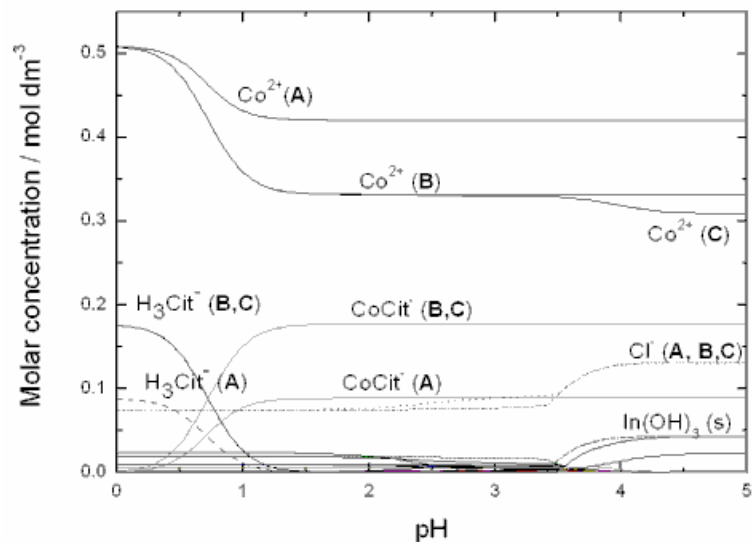
№.	Реакции	$\log \beta$
1.	$\text{Cit}^{3-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCit}^{2-}$	6.4
2.	$\text{Cit}^{3-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Cit}^-$	11.16
3.	$\text{Cit}^{3-} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{Cit}$	14.29
4.	$\text{Co}^{2+} + \text{HCit}^{2-} \rightleftharpoons \text{CoHCit}$	4.8
5.	$\text{Co}^{2+} + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{CoCit}^-$	12.5
6.	$\text{Co}^{2+} + \text{Tar}^{2-} \rightleftharpoons \text{CoTar}$	2.1
7.	$\text{Tar}^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HTar}^-$	4.37
8.	$\text{Tar}^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Tar}$	7.4
9.	$\text{In}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{InOH}^{2+} + \text{H}^+$	-3.54
10.	$\text{In}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{In}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	-7.82
11.	$\text{In}(\text{OH})_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{In}^{3+} + 3\text{OH}^-$	-33.9
12.	$\text{In}^{3+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{InCl}^{2+}$	1.42
13.	$\text{In}^{3+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{InCl}_2^+$	2.23
14.	$\text{In}^{3+} + 3\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{InCl}_3$	3.23
15.	$\text{In}^{3+} + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{InCit}$	6.18
16.	$\text{In}^{3+} + \text{Tar}^{2-} \rightleftharpoons \text{InTar}^+$	4.44
17.	$\text{In}^{3+} + 2\text{Tar}^{2-} \rightleftharpoons \text{InTar}_2^-$	8.46

Фигури 8.1 *a, b* показват концентрационната възможност за съществуване на йоните в електролитите А, В и С (таблица 8.2) в зависимост от рН на средата, изчислени с програмата HYSS [9].

Съставът на използваните електролити е представен на фигура 8.2

Таблица 8.2. Състав на електролити за отлагане на сплав индий-кобалт

Електролит	In като InCl_3 $\text{g dm}^{-3} / \text{mol dm}^{-3}$	Со като $\text{CoSO}_4 \cdot 7$ H_2O $\text{g dm}^{-3} / \text{mol dm}^{-3}$	$(\text{NH}_4)_2\text{HCitrate}$ /Merck/ $\text{g dm}^{-3} / \text{mol dm}^{-3}$	$\text{KNaTartrate/Merck/}$ $\text{g dm}^{-3} / \text{mol dm}^{-3}$
1	5/0.044	-	-	-
2	5/0.044	-	20/0.09	-
3	-	30/0.5	-	-
4	-	30/0.5	20/0.09	-
A	5/0.044	30/0.5	20/0.09	-
B	5/0.044	30/0.5	40/0.18	-
C	5/0.044	30/0.5	40/0.18	5/0.024

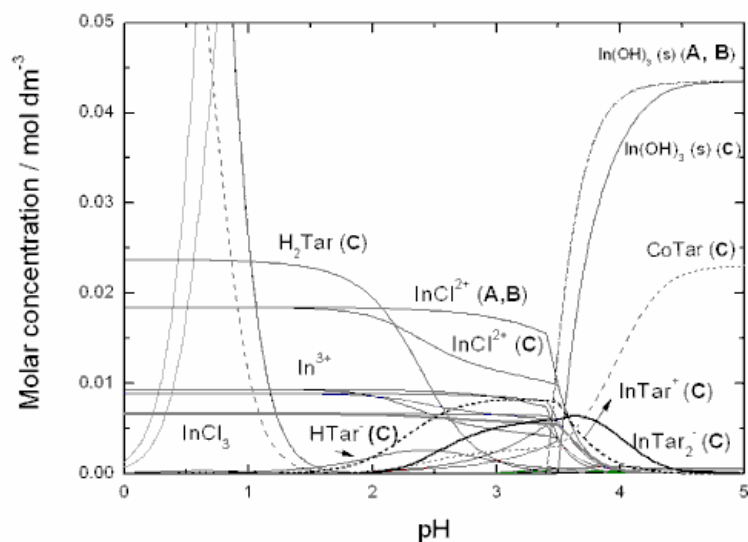


Фиг. 8.1а. Възможно разпределяне на йоните в електролитите А, В и С.

А – 0,044M In + 0,5M Co + 0,09M (NH₄)₂HCitrate

В – 0,044M In + 0,5M Co + 0,18M (NH₄)₂HCitrate

С – 0,044M In + 0,5M Co + 0,18M (NH₄)₂HCitrate + 0,024M KNaTartrate



Фиг. 8.1б. Част от фигура 8.1а в област на моларни концентрации 0-0,05 M

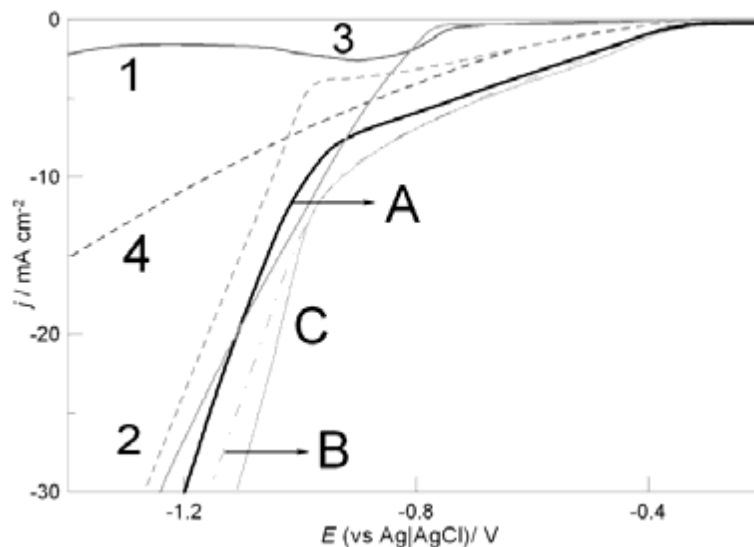
В цитрат-съдържащия електролит А, кобалтът образува два комплекса, CoCit^- и CoHCit^- ($\ll 0.05 \text{ M}$), но тъй като първия е много по-стабилен, той доминира в разтвора.

В електролит В, където концентрацията на ди-амониевия хидроген цитрат е вече 0,18 M възможните комплекси са също CoCit^- и CoHCit^- , с основно съдържание на CoCit^- около 0,18 M. В електролит С, след добавянето на калиево-натриев тартарат, в съответствие с HYSS изчисленията (фигура 8.1b), около 0,01 M от In-йони са свързани в InTar^+ комплекс и почти същото количество е свързано в InTar_2^- комплекс. Би могло да се очаква, че добавянето на калиево-натриев тартарат ще фаворизира електроотлага-

нето на кобалта благодарение на свързването на част от индиевите йони в тартаратен комплекс.

8.2. Електродни процеси

Образуването на различни комплекси в изследваните електролити в присъствие на тартаратни и цитратни йони резултира в промени в потенциала на отлагане на двата метала, по сравнение с отлагането от прости електролити.



Фиг. 8.2. Поляризационни криви, $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$, получени от електролити:

1 - $0,044 \text{ M In}$;

2 $0,044 \text{ M In} + 0,009 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{HCitrate}$

3 - $0,5 \text{ M Co}$

4 - $0,5 \text{ M Co} + 0,09 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{HCitrate}$

A - $0,044 \text{ M In} + 0,5 \text{ M Co} + 0,09 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{HCitrate}$

B - $0,044 \text{ M In} + 0,5 \text{ M Co} + 0,18 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{HCitrate}$

C - $0,044 \text{ M In} + 0,5 \text{ M Co} + 0,18 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{HCitrate} + 0,024 \text{ M KNaTartrate}$

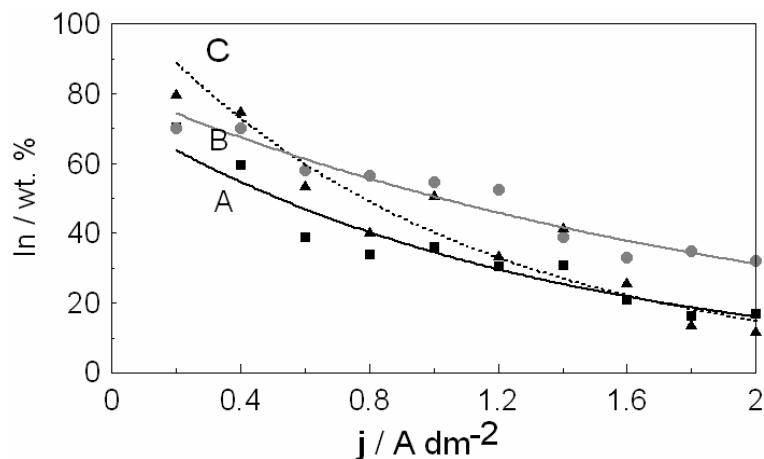
На фигура 8.2 са представени линейни поляризационни криви, получени в изследваните електролити. Криви 1 и 3 представляват отлагането на чистите метали от техните прости водни разтвори. Разликата в редукционните потенциали на двата метала е незначителна. В присъствие на ди-амониев хидроген цитрат (криви 2 и 4) електрохимичните реакции започват при по-положителни потенциали (около $-0,35 \text{ V}$). Разликата между потенциалите на отлагане на двата метала отново е незначителна.

Отлагането започва в електролитите А, В и С при потенциали около $-0,35 \text{ V}$. Катодните криви на сплавните електролити при ниски потенциали са с ход, подобен на тези в индиевите електролити. При по-високи плътности на тока (около $-1,0 \text{ V}$) ходът е подобен на този при отлагане на чистия кобалт. Увеличаването на концентрацията на цитратните йони (електролит В) води до увеличаване на скоростта на електрохимична-

та реакция, улеснявайки реакцията на водородоотделяне. Добавянето на тартаратните йони към електролит В, за да се получи електролит С не води до значителни промени в поляризационните криви.

8.3. Влияние условията на електролиза върху състава, външния вид и морфологията на сплав индий-кобалт

Фигура 8.3 показва връзката между съдържанието на индий в сплавта и плътността на тока. Индият се отлага преференциално във всичките 3 електролита, като в електролит С наличието на тартаратните йони инхибират отлагането на кобалт и покритията от този електролит са по-бедни на кобалт, отколкото покритията, получени от електролит В. Тези резултати кореспондират много добре с изчисленията за възможното разпределение на наличните комплекси в електролитите с програмата HYSS (фигура 8.1), както и с циклично-волтамперометричните изследвания (фигура 8.2).



Фиг. 8.3. Съдържание на индий в зависимост от плътността на тока в електролитите: А-■, В-●, С-▲.

А – 0,044M In + 0,5M Co + 0,09M (NH₄)₂HCitrat e

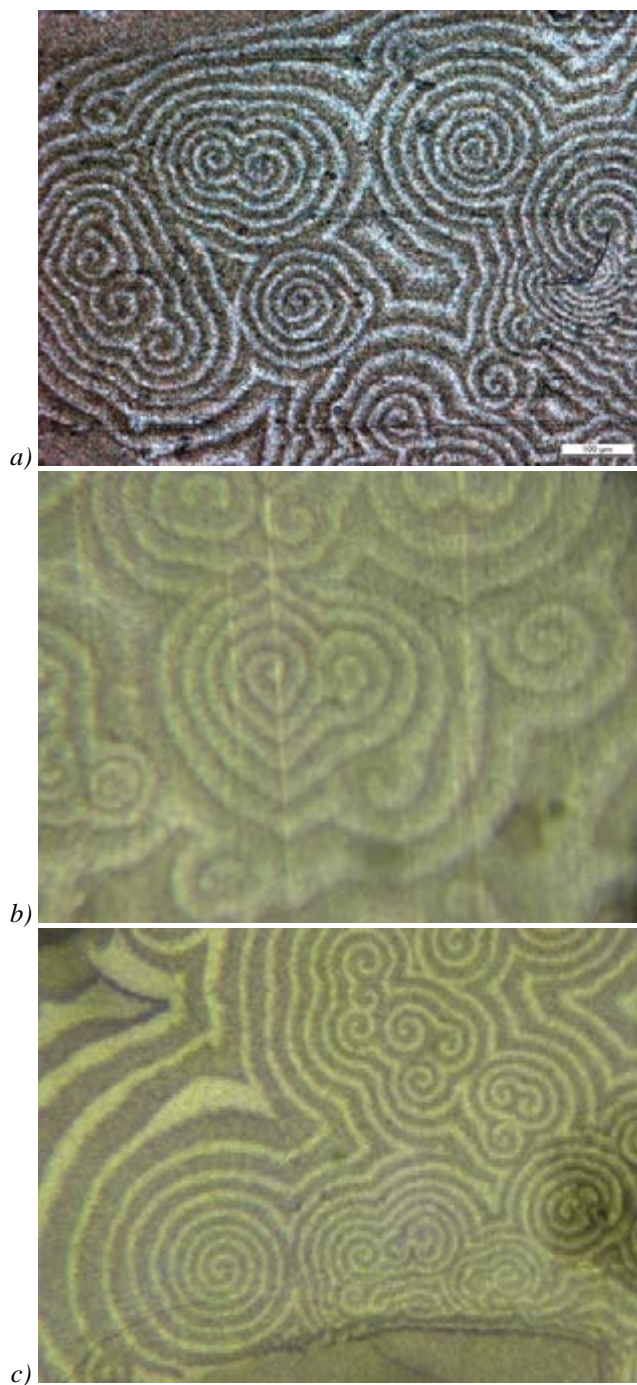
В – 0,044M In + 0,5M Co + 0,18M (NH₄)₂HCitrate

С – 0,044M In + 0,5M Co + 0,18M (NH₄)₂HCitrate + 0,024M KNaTartrate

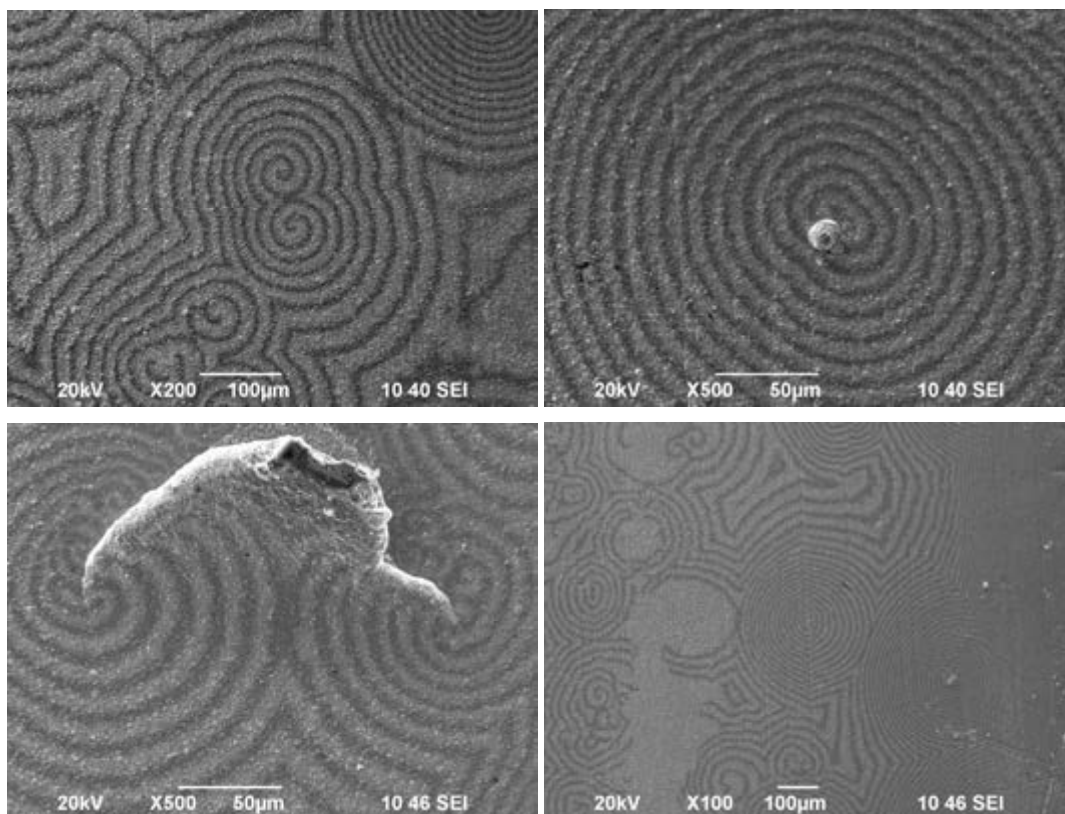
8.3.1. Явления на самоорганизация при електроотложена сплав индий-кобалт

При ниски плътности на тока (до 0,5 A dm⁻²) покритията са светло-сиви и матови. Този външен вид съответства на съдържание на индий около 70 тегл. %. Увеличената плътност на тока води до видима хетерогенност на повърхността на покритието. Покритията със съдържание на индий 60-30 тегл. % могат да бъдат получени от трите изследвани електролита в областта от плътности на тока от 0,6 до 1,2 A dm⁻². Скоростта на отлагане на сплавните покрития е между 0,05 и 0,15 μm min⁻¹, в зависимост от приложената плътност на тока. Когато съдържанието на индия е от 50 до 30 тегл. % различните участъци на електродната повърхност са покрити с периодични пространствен-

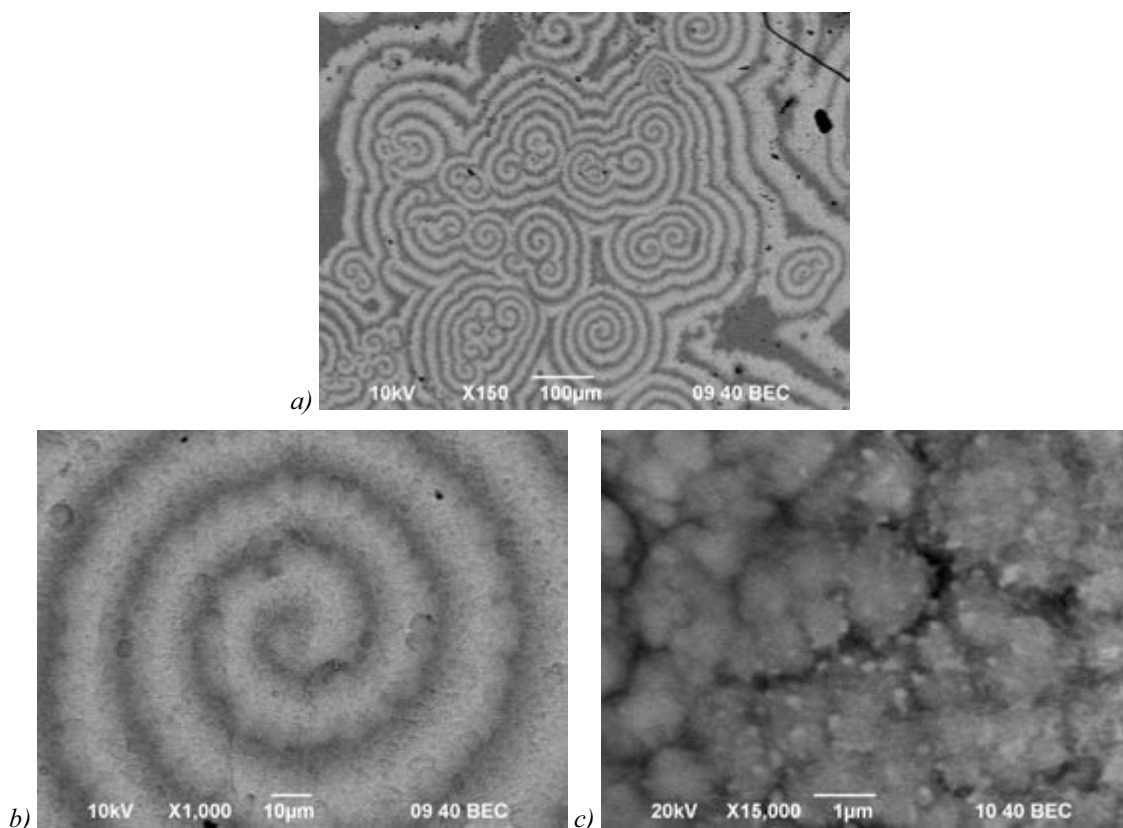
но-времеви структури във формата на мишени, вълни и спирали. Това съдържание може да бъде достигнато при плътности на тока от 0,9 до 1,2 A dm⁻². Оптични изображения на част от електродите, покрити със структури са показани на фигура 8.4a, а електронно-микроскопските – на фигура 8.4b. Структури могат да се наблюдават при електроотлагане от трите електролита (А, В и С), с малки разлики в използваните плътности на тока.



Фиг. 8.4а. Оптични изображения на покрития, получени при плътност на тока 0,8- 1,2 A dm⁻² от електролит А (а), В (b) и С (c), време на отлагане – 30 минути.



Фиг. 8.4b. Електронно-микроскопски изображения на електроотложени покрития от сплав индий – кобалт, показани на фиг. 8.4a.



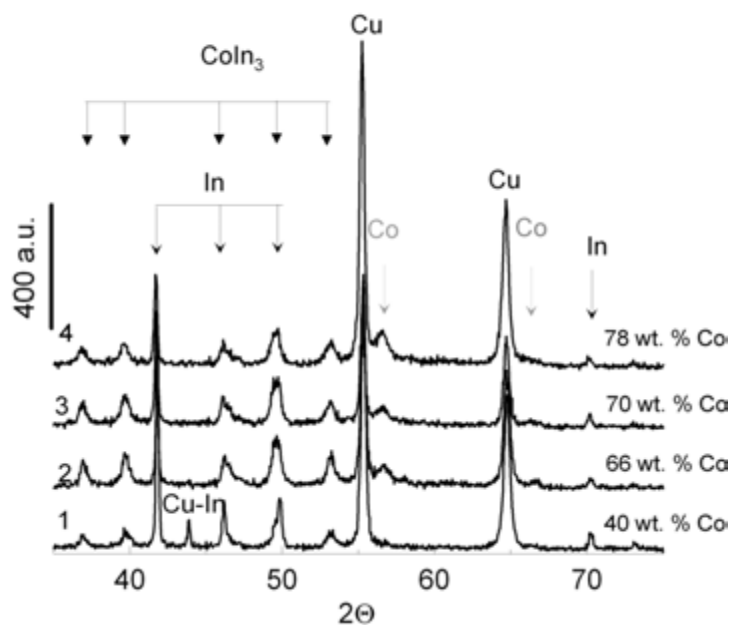
Фиг. 8.5 a,b. Електронно-микроскопско изображение на сплав In-Co, получена при $1,2 \text{ A dm}^{-2}$ от електролит С при различно увеличение c) лява и дясна зона на спиралите, показани на фигура 8.5b

Морфологията на едно такова покритие, при различни увеличения е показано на фигура 8.5а-с. Елементният анализ показва, че съдържанието на индий в различните тъмни и светли зони не се различава много и се променя от 38 до 32 тегл %. В режим на обратно отразени електрони се установява, че светлите участъци са по-дрезнозърнести от тези в по-тъмните зони. (фигура 8.5с). Както бе споменато в глава 4.3. много вероятно обяснение е, че вълновите фронтове се движат със сравнително високи скорости, така, че дебелината на образуваните тъмни и светли слоеве при електроотлагането е сравнително по-малка от дълбочината на проникване на електронния лъч при ЕДАХ анализа. Като резултат лъчът преминава през няколко светли и тъмни слоеве и поради това съдържанието на индий в двете зони е практически еднакъв.

8.4. Фазов състав на покрития индий-кобалт

Дифрактограмите на покритията, получени при електроотлагане от електролит А при различни плътности на тока са представени на фигура 8.6. Дифрактограмите са снети в диапазона на 2θ – от 20 до 120°, но за по-добра визуализация е представен запис в областта от 35-75°. Рефлексите на In (PDF 03-065-9292, тетрагонална кристална решетка, с параметри на клетката $a = 3.253 \text{ \AA}$, $b = 4.9455 \text{ \AA}$) и на фазата CoIn_3 (PDF 03-65-5582, тетрагонална решетка, с параметри на кристалната решетка $a = 6.829 \text{ \AA}$ и $c = 3.547 \text{ \AA}$) са регистрирани във всички получени дифрактограми.

При ниски плътности на тока ($0,4 \text{ A dm}^{-2}$, крива 1) освен рефлексите на In и CoIn_3 фазите се регистрират и малки рефлекси на фазата CuIn . Рефлексите на Co (PDF 01-089-7093, хексагонална решетка, с параметри на клетката $a = 8.288 \text{ \AA}$ и $c = 10.543 \text{ \AA}$) се появяват тогава, когато съдържанието на кобалт в покритията достигне повече от 40 тегл. %. Някои рефлекси на медта (в случая подложката) също могат да се регистрират (дебелината на покритията е около 1,5 – 3 μm). В съответствие с фазовата диаграма [10], както и факта, че изследваните покрития с периодични пространствено-времеви структури съдържат около 30-40 тегл. % индий може да се предположи, че едната от фазите, формираща структурите е фазата CoIn_3 . За да се определи втората фаза, която няма как да е чист индий, съгласно предишни изследвания [11], е необходимо да се извършат допълнителни рентгеноструктурни изследвания. Необходимо е да се отбележи, че покрития с периодични пространствено-времеви структури не се променят дори след няколко часа нагряване при 250 °C. Тази температура е много по-висока от температурата на топене на индия.



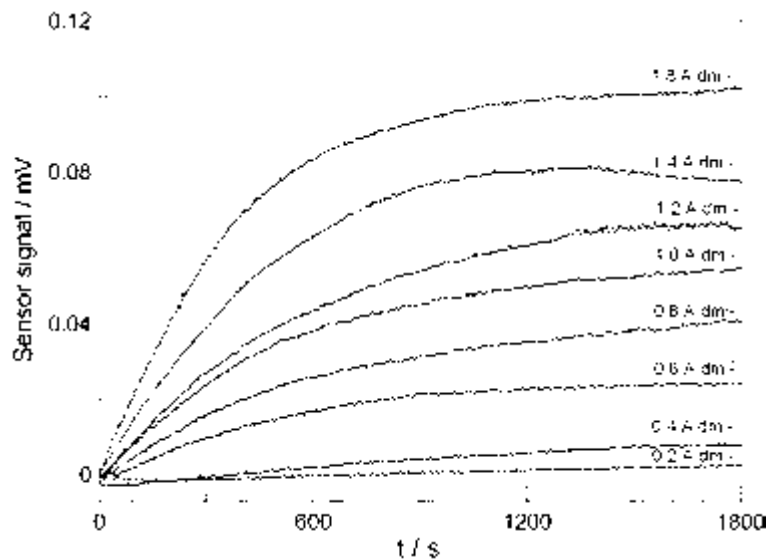
Фиг. 8.6. Дифрактограми на покрития, получени от електролит А, при следните плътност на тока и време на отлагане: 1 – $0,4 \text{ A dm}^{-2}$, 50 min; 2 – $0,8 \text{ A dm}^{-2}$, 25 min; 3 – $1,2 \text{ A dm}^{-2}$, 17 min; 4 – $1,6 \text{ A dm}^{-2}$, 13 min

При високи плътности на тока покритията са полублестящи и напукани, вероятно поради високи вътрешни напрежения.

8.5. Свойства на сплавните покрития

Вътрешни напрежения

Измерванията на вътрешните напрежения са представени на фигура 8.7, което показва зависимостта на сензорния сигнал в апарат на Stalzer при електроотлагане (вж. гл. 3). Освен данни за вътрешните напрежения на електроотложения индий от цианиден електролит (вж. 4.5) в литературата няма други данни за вътрешните напрежения на индиевите електроотложени покрития. Типично стойностите на вътрешните напрежения за чист индий са много ниски. Приносът на кобалта към знака и стойността на вътрешните напрежения на сплавните покрития вероятно е по-голям по сравнение с този на индия, защото кобалтът има относително високи напрежения, съгласно Сотирова и съавт. [12]. Увеличаването на сензорния сигнал при къси времена на отлагане е свързано с увеличаване на дебелината на покритията и с влияние на кобалта в сплавното покритие. При по-продължително отлагане промяната на сензорния сигнал не е толкова бърза и се достига плато, вероятно поради напукване на покритието.

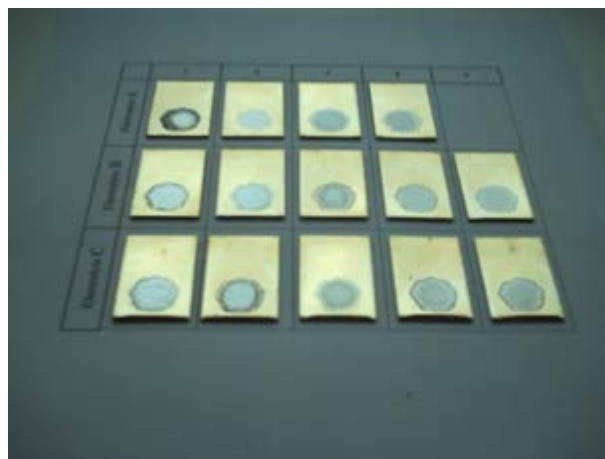


Фиг. 8.7. Промяната на сензорния сигнал с времето, при измерване на вътрешни напрежения на покрития получени от електролит С

Високоскоростно отлагане

С цел увеличаване на скоростта на отлагане (при приложените плътности на тока е около $0,1 \mu\text{m min}^{-1}$), сплавта бе получена в условията на подобрен масопренос, при условия на високоскоростно отлагане. Експериментите са осъществени в Jet-клетка с плътност на тока от 10 до 50 A dm^{-2} .

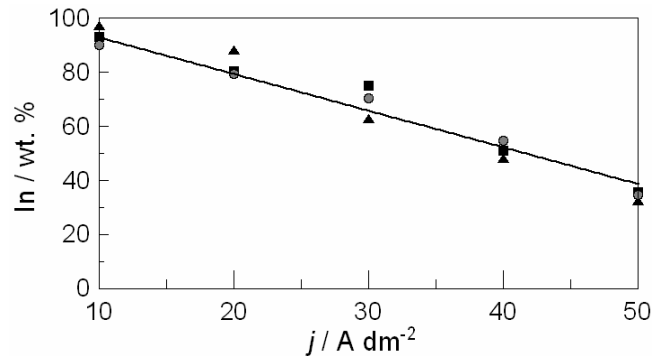
Оптичните изображения на електродите с получените покрития от електролити А, В и С са показани на фигура 8.8. Броят на колоните отговаря на приложените плътности на тока както следва: 1 – 10 A dm^{-2} , 2 – 20 A dm^{-2} , 3 – 30 A dm^{-2} , 4 – 40 A dm^{-2} и 5 – 50 A dm^{-2} . Получените покрития са светли, сиви и блестящи.



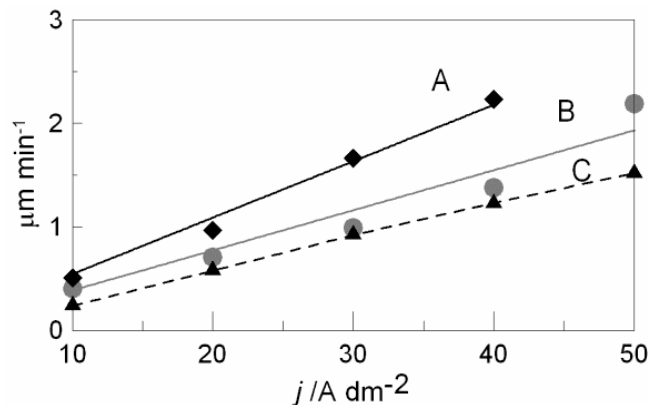
Фигура 8.8. Оптични изображения на покрития, получени в клетка за високоскоростно отлагане

При високо съдържание на кобалт в покритията, получени в клетка за високоскоростно отлагане от електролит А (плътност на тока по-висока от 30 A dm^{-2}) се наб-

людава лоша адхезия и напукване на покритията. Съдържанието на индий в получените покрития намалява почти линейно от 98 до 32 тегл. % индий в трите изследвани електролита (Фигура 8.9), т.е. подобреният масов транспорт фаворизира отлагането на индий.



Фиг. 8.9. Съдържанието на индий в сплавното покритие в зависимост от плътността на тока при условия на високоскоростно отлагане от електролити А- ■, В-●, С- ▲.

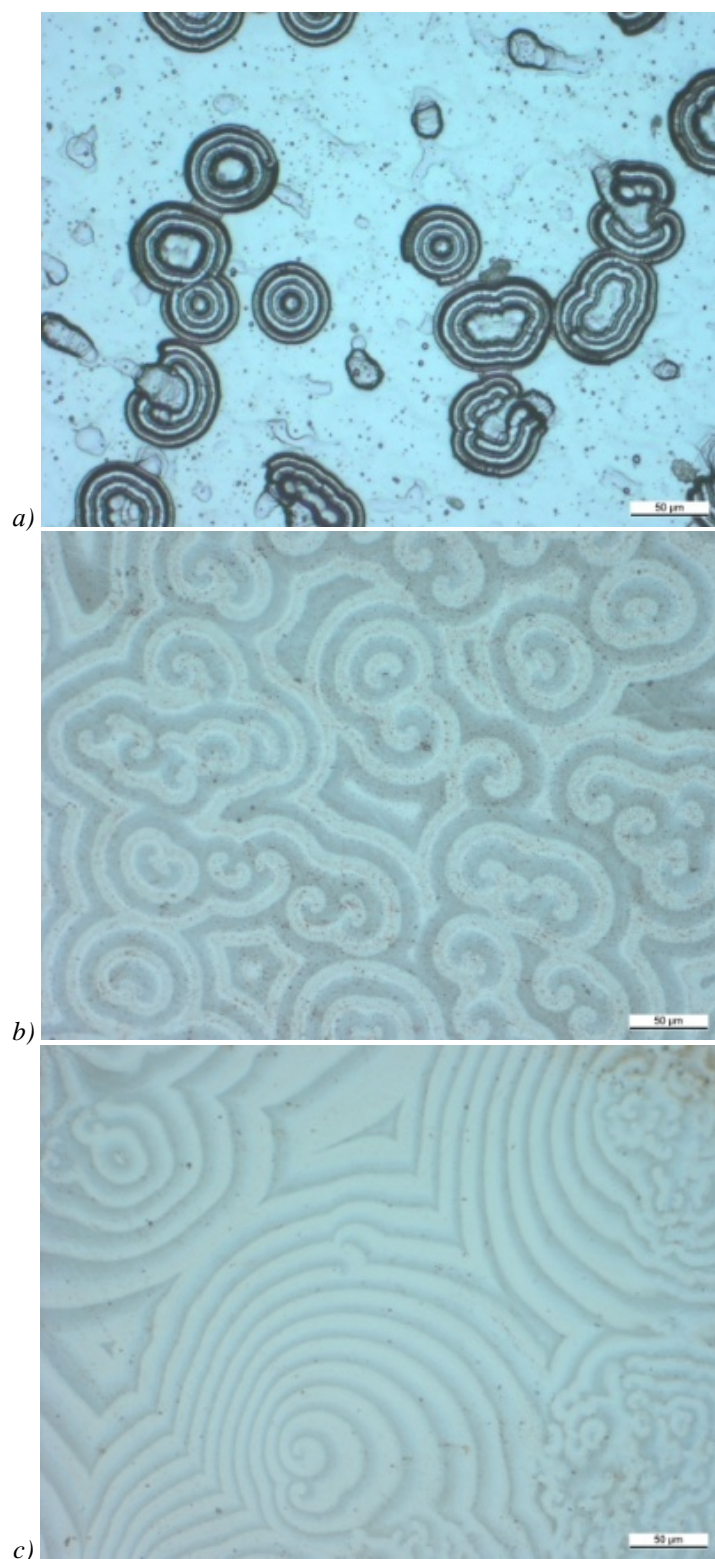


Фиг. 8.10. Скорост на отлагане на сплав Co-In в зависимост от плътността на тока при високоскоростно отлагане. Електролити А- ■, В-●, С- ▲

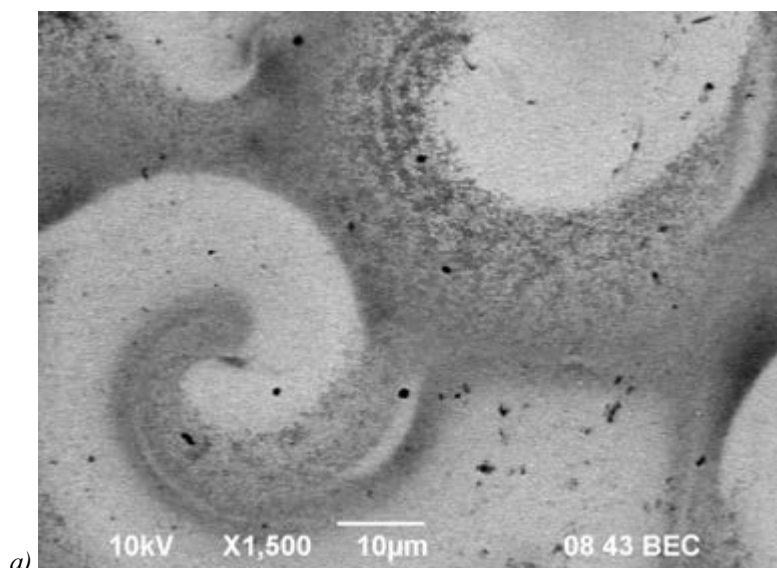
Фигура 8. 10 показва зависимостта между скоростта на отлагане и плътността на тока, при условия на високоскоростно отлагане. Високоскоростното отлагане води до увеличаване скоростта на отлагане повече от 10 пъти по сравнение с процеса на отлагане в спокоен електролит [13-15]. Най-ефективно е отлагането в електролит А, но в потясна област на плътности на тока.

Микроскопското изследване на покритията, получени при условия на високоскоростно отлагане показват структурообразуване на повърхността на електрода (фигура 8.11 а-с). SEM изображенията на образците, показани на фигура 8.11b,c са представени на фигура 8.12. EDAX анализът показва съдържание на индий около 70-75 тегл. % In в различните участъци на наблюдаваните структури, което много по-добре кореспондира с дифрактограмите, представени на фиг. 8.6. Дебелината на образците е 1 μm и

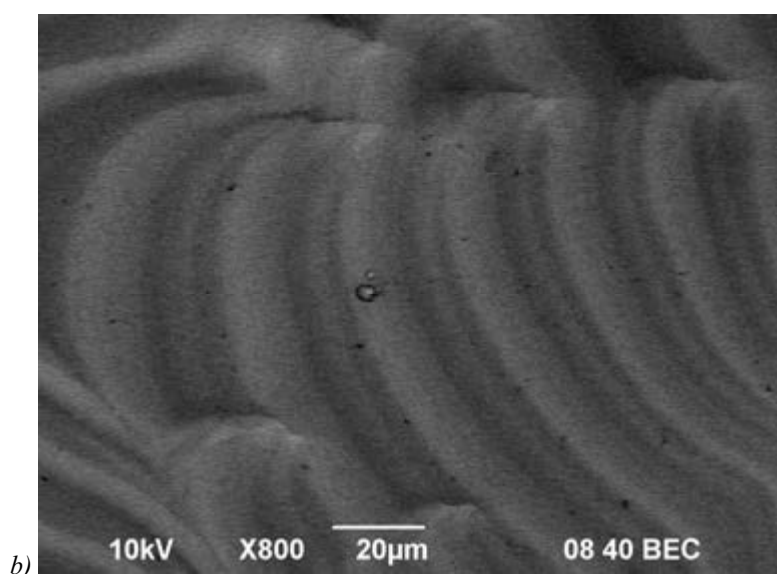
структурите покриват почти цялата повърхност на покритието. Разнообразието на структурите е много голямо – спирали, мишени, вълни в различни мащаби могат да се видят на повърхността на катодите при високоскоростното отлагане.



Фиг. 8.11. Оптични изображения покрития, получени в електролити при плътности на тока и време на отлагане както следва: (a) в електролит А – 30 A dm^{-2} ; 90 сек; (b) в електролит В – 40 A dm^{-2} , 72 сек; (c) в електролит С- 50 A dm^{-2} , 60 сек



Фиг. 8.12a. Електронно-микроскопско изображение на покритие, представено на фигура 8.11b



Фиг. 8.12b. Електронно-микроскопско изображение на покритие, представено на фигура 8.11c

Както бе показано и в други глави на настоящото изследване, структурите на повърхността на електрода възникват при определена нестабилност. Те се образуват, когато решетката на основния метал е наситена с атомите на легиращия метал и излишъка на последния води до образуване на нова, по-богата на този елемент фаза. Хетерогенните покрития се получават в случай на хаотично или подредено разпределяне на двете фази. Хидродинамичните условия играят важна роля в образуването на периодични пространствено времеви структури. При подобрен масов транспорт при висока скорост на подаване на електролита структури могат да се образуват при висока плътност на тока, при подобен фазов състав на сплавта.

8.6. Изводи

Индий и кобалт могат успешно да бъдат съотложени от кисели цитратни електролити, като съдържанието на индий в покритието е между 20 и 80 тегл. %.

При високо съдържание на индий могат да бъдат получени многофазни покрития с периодични пространствено-времеви структури на повърхността. За пръв път са получени структури от безсребърен нецианиден електролит със сравнително прост състав.

Фазовият състав на покритията с индий-кобалт показва наличието на фазите на чистите метали и на фазата In_3Co .

Периодични пространствено времеви структури са наблюдавани при условия на високоскоростно отлагане и подобрен масов транспорт при значително по-високи плътности на тока.

8.7 Литература

- [1] Y. N. Sadana, A. E. Keskinen, and M. Guindon, Electrodeposition of alloys III. Electrodeposition and x-ray structure of cobalt-indium alloys (initial studies), *Electrodep. Surface Treatments*, 3 (1975) 149-157.
- [2] A. M. Gabay and G. C. Hadjipanayis, Phases and phase equilibria in cobalt-rich Pr-Co-In alloys for permanent magnets, *J. Alloys Compd.*, 500 (2010) 161-166.
- [3] N. Maki and N. Tanaka, *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, in: J. A. Bard (Ed.), *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, Marcel Dekker Inc., New York, 1975.
- [4] V. V. Losev and A. I. Molodov, Indium, in: J. A. Bard (Ed.), *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1976, pp. 1-32.
- [5] M. Frier, J. Ellis, and M. Aslam, *J. Clin. Pharm. therapeutics*, 21 (1996) 149-153.
- [6] B. Mohammad, A. M. Ure, and D. Littlejohn, *J. Anal. Atomic Spectrometry*, 8 (1993) 325-331.
- [7] S. A. Wood and I. M. Samson, *Ore Geology Reviews*, 28 (2006) 57-102.
- [8] S. Lacroix, *Annales de chimie*, 4 (1949) 5-83.
- [9] L. Alderighi, P. Gans, A. Ienco, D. Peters, A. Sabatini, and A. Vacca, Hyperquad simulation and speciation (HySS): a utility program for the investigation of equilibria involving soluble and partially soluble species, *Coord. Chem. Review*, 184 (1999) 311-318.
- [10] Liakishev, N. P. *Diagrammy sostojanija dvojnih metallicheskih sistem*. 1, 37-38. 1997. Moskva, Mashinostroenie.
- [11] I. Kristev and M. Nikolova, Structural effects during the electrodeposition of silver-antimony alloys from ferrocyanide-thiocyanate electrolytes, *J. Appl. Electrochem.*, 16 (1986) 875-878.
- [12] G. Sotirova, S. Sarnev, and S. Armyanov, Evolution of the included hydrogen, internal stress, microhardness and microstructure of electrodeposited cobalt, *Electrochim. Acta*,

- 34 (1989) 1237-1242.
- [13] C. J. Raub, Jet plating. Laboratory simulation and control, *Trans. Inst. Met. Finish.*, 68 (1990) 115-117.
- [14] M. De Vogelaere, V. Sommer, H. Springborn, and U. Michelsen-Mohammadein, High-speed plating for electronic applications, *Electrochim. Acta*, 47 (2001) 109-116.
- [15] G. Qiao, T. Jing, N. Wang, Y. Gao, X. Zhao, J. Zhou, and W. Wang, Effect of current density on microstructure and properties of bulk nanocrystalline Ni-Co alloys prepared by JED, *J. Electrochem. Soc.*, 153 (2006) C305-C308.

ПРИНОСИ

Обобщени са резултатите от системните изследвания на електрохимичните процеси при отлагането на двойни сплави от металите сребро, индий, кадмий и кобалт, възникването на неустойчивости и произтичащите свойства на получените покрития.

При системите, в които фазовата диаграма показва интерметални съединения е установена възможността за наблюдаване на явления на самоорганизация (периодични пространствено-времеви структури) на повърхността на електрода.

Електроотложена сплав сребро – индий

1. Предложена е процедура за създаване на бистър и стабилен алкален електролит на цианидна основа за отлагане на индий с висока катодна използваемост на тока. Определени са необходимите за това минимални молни съотношения на цианида и хидроксида към индия (най-малко 5:1, респ. 10:1). Получените бистри индиеви цианидни и цианидно–хидроксидни електролити позволяват отлагане на компактни, хомогенни, матови, светли покрития със значително повишена катодна използваемост на тока, оставаща постоянна при продължителна експлоатация.

2. Наблюдавано и описано е явлението на самоорганизация при отлагането на сплав сребро-индий от цианидни електролити. Установена е връзката между съотношението на концентрациите на двата метала в електролита и плътността на тока, при която е възможно възпроизводимо получаване и наблюдаване на явленията на самоорганизация при галваностатични условия. Както в спокоен електролит, така и в условия на принудителна конвекция.

3. Фазовият състав на електроотложените сребърно–индиеви сплавни покрития е охарактеризиран както с рентгенова дифракция, така и чрез анодна линейна сканираща волтаметрия, като е намерен подходящ за това електролит – 12 M LiCl. Резултатите са съпоставени с тези, получени със сканираща електронна микроскопия. Постигнато е изключително добро съответствие между резултатите от използваната техника и рентгеновите изследвания. Предположено е, че покритията с периодично–пространствено времеви структури се състоят от α -фазата и една от фазите на сплавната система с малко индиево съдържание, такива като Ag_4In или Ag_3In .

Електроотложена сплав сребро-кобалт

4. Показана е възможност за отлагане на сплавни покрития сребро-кобалт със

съдържание до 70 тегл.% от модифициран цианидно-пирофосфатен електролит с добавяне на диамониев оксалат. Установено е влиянието на съотложения кобалт върху свойствата на сплавните покрития като вътрешни напрежения, контактно съпротивление, сили на осъществяване на контакт „щифт-букса”, микрограпавост и микротвърдост.

5. Установено е наличието на магнитосъпротивление (4%) в галваностатично отложени сребърно-кобалтови тънки филми, със съдържание на кобалт 20 тегл.%.

Електроотложена сплав сребро–кадмий

6. За първи път е наблюдавано и описано явлението на самоорганизация при отлагането на сребърно-кадмиева сплав от цианидни електролити. Идентифицирани са фазите, от които са съставени периодичните пространствено–времеви структури. Те са формирани от чист кадмий и много добре ориентирана фаза Cd_3Ag . Периодични пространствено времеви структури са наблюдавани при условия на високоскоростно отлагане и подобрен масопренос при високи плътности на тока.

7. Установено е, че осцилациите на тока при електроотлагането на кадмий от цианидни разтвори се характеризират с две области на потенциалите – област на пасивност, и област на по-отрицателни потенциали, където се наблюдава интензивно водородоотделяне.

Електроотложена сплав кобалт–кадмий

8. Установено е съществуването на неизвестна интерметална фаза в електроотложени покрития от сплав кадмий–кобалт. Тази неизвестна фаза се формира основно от кобалт, но с определено съдържание на кадмий. Сплавната система кадмий-кобалт е една от малкото двойни метални системи, за които не е построена фазова диаграма на състоянието. Електроотложената сплав е охарактеризирана чрез анодна линейна волтамперометрия. Установено е, че сплавта може да бъде отложена с висока катодна използваемост на тока (> 90%) и е възможно получаването на сплавни покрития с различни съотношения на двата метала в тях.

Електроотложена сплав индий-кобалт

9. За първи път е наблюдавано и описано явлението на самоорганизация при отлагането на сплав индий-кобалт от цитратни електролити. Това явление се наблюдава за пръв път в несребърна сплавна система от нецианидни електролити. Определени са условията на получаване на периодични пространствено-времеви структури на повърхността на електрода. Периодични пространствено времеви структури са наблюдавани при условия на високоскоростно отлагане и подобрен масопренос при високи плътности на тока.

