

Българска Академия на Науките  
**Институт по Физикохимия „Академик Ростислав Каишев“**

Мартин Любенов Георгиев

ЕЛЕКТРОХИМИЧНО ПОЛУЧАВАНЕ И СВОЙСТВА НА СПЛАВНИ  
ПОКРИТИЯ НА ИНДИЙ СЪС ЗЛАТО И ПАЛАДИЙ

**АВТОРЕФЕРАТ**

на дисертация

за

ПРИСЪЖДАНЕ НА ОБРАЗОВАТЕЛНАТА И НАУЧНА СТЕПЕН  
„ДОКТОР“

Докторска програма

**Електрохимия** (вкл. Химически източници на ток)

по направление 4.2. Химически науки

**Научен ръководител:** доц. дхн Цветина Доброволска

**Научен консултант:** проф. дхн Иван Кръстев

**Научно жури:** проф. д-р Николай Божков  
проф. дхн Райчо Райчев  
проф. дхн Иван Кръстев  
доц. д-р Любомир Петков  
доц. д-р Людмил Лютов

София, 2019

Благодаря на научните си ръководители **доц. дхн. Цветина Доброволска** и **проф. дхн. Иван Кръстев** за помощта, която ми оказаха при изработването на настоящия труд

Дисертационният труд е написан на 101 страници и съдържа IX глави, 39 фигури, 16 таблици и 218 цитирани литературни източници. Номерата на фигурите, таблиците и цитираната литература в автореферата съвпадат с тези в дисертацията.

Защитата на дисертационния труд ще се състои на 24 октомври 2019 г. в аудиторията на БАН, ул. Акад. Г. Бончев, бл. 11, 2<sup>PH</sup> етаж, на открито заседание на Научното жури.

Материалите, във връзка с предстоящата защита, са на разположение на интересуващите се в канцеларията на Институт по физикохимия, стая 402.

## Въведение

Индият е метал със сребристо бял цвят открит през 1863 г. по спектрални данни от Фердинанд Райх и Хиеронимус Теодор Рихтер при провеждане на изследвания върху сфалеритни руди за съдържание на талий в Минното училище във Фрайберг, Германия. Получил е името си поради най-характерната, оцветена в индигово синьо (от лат. indicum), ивица в емисионния му спектър [1]. Прави впечатление много ниската му твърдост (1,2 по скалата на Моос) и висока пластичност – той е няколко пъти по-мек от златото и може да се драска с нокът. Чистият метален индий е устойчив и не потъмнява на въздуха.

Първоначалната област на промишлено използване на индий е изготвянето на лагери за авиационни двигатели по време на Втората световна война, дължащо се на неговите изключителни трибологични свойства. Поради тези му свойства индийт намира широко приложение като покритие понастоящем и в машиностроенето при изработката на различни видове лагери. След това производството му постепенно се увеличава, тъй като се откриват нови области на приложение – в полупроводниковата техника за получаването на съединения тип  $A^{III}B^V$  и техни твърди разтвори, в радиотехниката и електрониката – за изготвянето на контакти, предпазители, термоограничители, сигнални устройства, в атомната техника – за приготвянето на индикатори на неутрони.

Нискотемпературните сплави на индия, се използват за припои. Сплавите му с галия и калая се използват за спояване на изделия от кварц, слюда, стъкла, керамики.

Понастоящем по-голямата част от световния добив на индий (~ 65 %) се използва като индиево-калаен-оксид в производството на плоски и сензорни екрани.

Добавянето на индий към много сплави повишава тяхната твърдост, пластичност, съпротивление на износване и корозия. Сплавите на индия с благородните метали се използват в ювелирната индустрия. Съединенията му с паладия се характеризират с различен цвят, който преминава от сив към светло-жълт → жълт → златист → лилав → сиво-лилав. В зависимост от съдържанието на индий, цветът на сплавта Au-In може да бъде бял или син.

Изследванията върху електрохимичното отлагане на сплавта датират от края на седемдесетте и началото на осемдесетте години на XX век, като повечето от тях са провеждани в амонячни електролити [181-189]. Установено е, че съдържанието на индий в сплавта, отлагана при импулсен ток достига до 40 тегл. %, а при постоянен – 25-30 тегл. %.

Индият е един от елементите, които се използват за получаването на сплави на т.нар. бяло злато. Сплавите от бяло злато първоначално са разработени да заместят платината в ювелирната индустрия като обков за изделията със скъпоценни камъни и по специално на тези с диаманти [161].

Според Archibald и Sanderson [193] белите покрития от сплав злато-индий може да заместят родиевите, използвани за защита на сребърни изделия от потъмняване, като белият цвят на сплавта се дължи на образуването на интерметалното съединение AuIn.

Друг характерен цвят, който може да се получи в системата злато-индий, е синият (оттам и наименованието синьо злато). Цветът се дължи на образуването на интерметалното съединение  $\text{AuIn}_2$  [162].

Klotz [22] предлага метод за получаването на покрития от синьо злато върху сребърни изделия от сплав злато-индий, който се състои в електрохимично отлагане на двата метала поотделно с последвана термична обработка. Покритията от злато и индий се нанасят с дебелини в съотношение  $\text{Au} : \text{In} = 1 : 2$ . За да се избегне взаимодействието на индий със среброто, първо се нанася златното покритие. Термичната обработка се провежда при  $160\text{ }^\circ\text{C}$  в продължение на 140 часа, при което въз основа на реакционно-дифузионен механизъм се образува съединението  $\text{AuIn}_2$ . Този метод позволява получаването на покрития с дебелина до  $50\text{ }\mu\text{m}$ . За получаването на по-дебели покрития е необходимо върху сребърното изделие да се нанесе предварително слой (от родий или никел), който да действа като дифузионна бариера и да възпрепятства взаимодействието на индия със среброто. В случай на златно изделие, индият може да се нанесе директно върху него.

Според проведената литературна справка, понастоящем не е разработен електролит, който да позволява директното отлагане на сини сплавни покрития от злато-индий.

## **V. Цел и задачи**

### **Цел на изследването**

1. Да се намерят електролити и условия на отлагане на сплави на индия със злато и паладий, позволяващи получаването на компактни покрития с цел изследване на тяхната структура и свойства.
2. Да се изследва възможността за получаване на многофазни хетерогенни покрития, при които да се намерят условия за поява на явления на самоорганизация и формиране на периодични пространствено-временни структури по повърхността на електрода.

### **Поставени задачи**

1. Оптимизиране на условията за получаване на галванични покрития от сплав злато-индий от различни електролити. Изследване елементния, фазовия състав, повърхностната морфология, външния вид и някои свойства на получените сплавни покрития. Намиране на условия за получаване на цветни покрития от изследваната сплав. Намиране на условия за получаване на периодично структурирани покрития.
2. Оптимизиране на условията за получаване на покрития от сплав паладий-индий от различни електролити. Изследване елементния, фазовия състав, повърхностната морфология, външния вид и някои свойства на получените сплавни покрития. Намиране на условия за получаване на периодично структурирани покрития.

## VI. Експериментална техника

Съставът на изследваните електролити за електрохимично отлагане на сплав Au-In и Pd-In е показан съответно в таблици 11 и 12. За приготвянето им са използвани химически вещества с чистота pro analysi и дестилирана вода.

**Таблица 11.** Състав на изследваните електролити за електрохимично отлагане на сплав Au-In

Използвана сол	Състав на електролита, g/l		
	Цианиден	Глицинов	Ацетатно-цитратен
Au като $\text{KAu}(\text{CN})_2$	4	1	1
In като $\text{InCl}_3$	11	6	6
KCN	45		
Глицин		40	
D(+) глюкоза	20		
$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$			90
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		40	
Лимонена киселина			14
Оцетна киселина			до pH
<i>Условия на отлагане</i>			
pH	~9-10	4-5	6-7
$i, \text{A/dm}^2$	0,2-2,0	0,2-0,8	0,2-2,0

Изследванията са проведени в стъклена три-електродна клетка с обем  $100 \text{ cm}^3$  при стайна температура, без разбъркване на електролита. Електродните процеси при отлагането на сплавните покрития са изследвани с циклична волтаперометрия. За работни електроди са използвани Au и Pt пластини съответно с площ  $0,36$  и  $1 \text{ cm}^2$ , а за противоелектрод – две Pt пластини, всяка с площ от  $4 \text{ cm}^2$ . За сравнителен електрод е използван сребърно-хлориден електрод  $\text{Ag} | \text{AgCl}, \text{Cl}^-$  със стандартен потенциал в наситен разтвор на хлорни йони  $E_{\text{Ag}|\text{AgCl}} = 0,197 \text{ V}$ . Преди всяко изследване чистотата на работните електроди е тествана електрохимично в разтвор на  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ . Волт-амперните зависимости са получени при скорости на сканиране на потенциала  $20 \text{ mV/s}$ .

Сплавните покрития са отлагани в галваностатичен режим върху подложки от медни и месингови пластини с площ от 4 cm<sup>2</sup>. Същите се подлагат на предварителна подготовка, включваща катодно електрохимично обезмасляване в продължение на 1 минута при температура 60 °C в електролит със състав NaOH – 20 g/l, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> – 20 g/l и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 20 g/l и декапиране в 10 процентен разтвор на сярна киселина.

Експериментите са проведени с компютърно управляем потенциостат-галваностат, на Princeton Applied Research, Model 273 A, чрез софтуер PowerSuite при стайна температура.

**Таблица 12.** Състав на изследваните електролити за електрохимично отлагане на сплав Pd-In

Използвана сол	Състав на електролита, g/l	
	слабо-кисел	алкален
Pd като Palluna 460	3	3
In като InCl <sub>3</sub>	1	9
Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ·5,5H <sub>2</sub> O	10	136
NH <sub>4</sub> Cl	10	53
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	53
NH <sub>4</sub> OH	-	до pH
<i>Условия на отлагане</i>		
pH	5-6	~ 9
i, A/dm <sup>2</sup>	0,1-0,3	0,1-0,3

Съставът и дебелината на отложените покрития са определени чрез рентгенов флуоресцентен анализ с апарат Fischerscope X-RAY HDAL с ускоряващо напрежение 50 keV и никелов филтър.

Фазовият състав на покритията е определен с рентгенова дифракция с апарат PANalytical Empyrean с многоканален детектор (Pixel 3D) при използване на Cu-Kα-лъчение (45 kV, 40 mA) в областта от 2θ-ъгли между 20 и 115°, със стъпка на сканиране от 0,01° за 20 s.

Локалният елементен състав на повърхността и в обема на отложените покрития е изследван с рентгенов микроанализ с електронен микроскоп JEOL JSM 6390.

Повърхностната морфология на покритията е изследвана чрез сканираща електронна микроскопия със същия апарат, както и с оптическа микроскопия с микроскоп Neophot 2 на Carl Zeiss Jena.

Микрогравовостта на покритията е измервана с апарат Perthometer на фирмата Perthen.

Механичните свойства на покритията са определени чрез нано-индентация, използвайки Nano Indenter G200 (Keysight Technologies, USA), оборудван с тристранна диамантена пирамида на Berkovich. Върху всяка проба е извършвана серия от по 25 измервания. Използван е индентационен метод предложен от Дачева и съавтори [194]. Получени са кривите на разпределение на натоварването и чрез метода на апроксимиране на Oliver & Pharr [195] са изчислени две механични характеристики на подложката и на изследваните покрития – индентационна твърдост ( $H_{IT}$ ) и индентационен модул ( $E_{IT}$ ).

## **VII. Експериментални резултати**

### **1. Електрохимично отлагане на сплав злато-индий**

#### **1.1. Цианиден електролит**

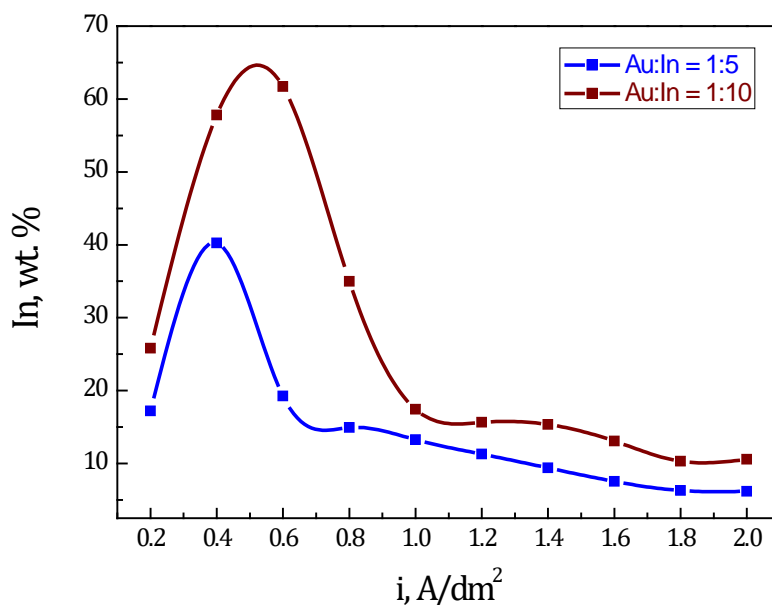
В раздел IV беше споменато, че в алкална среда индиевите йони образуват трудно разтворими хидроксида, което е едно от основните затруднения при приготвянето и работата на алкални електролити за отлагане на индий и неговите сплави [177, 196, 197]. Проблемът съществува и при използването на цианидни електролити. Емпирично установено е, че утаяването на индия в цианидните електролити се предотвратява при добавянето на D(+)-Glucose [19, 48, 197]. От Доброволска [178] е предложена и подробно описана процедура за приготвяне на стабилни и устойчиви във времето при съхранение и експлоатация електролити за отлагане на индий. Установени са няколко ключови елемента при приготвянето на електролита: молното отношение на йоните  $CN^- : In^{3+}$  не трябва да бъде по-малко от 5 : 1 и цианидната сол трябва да се добавя наведнъж към водния разтвор на индиевата сол. На базата на изследвания с ядрено-магнитен резонанс е показано, че в подобен електролит се образува комплекс на индия с разпадни продукти от глюкозата, на което се дължи и разтворимостта на индия в електролита [48]. Имайки предвид използването на калиево-златен цианид като източник на злато, при прилагането на описаната от Доброволска [178] процедура, е възможно да се състави стабилен бистър цианиден електролит за отлагането на сплав злато-индий.

На фигура 1 е показано как се променя съдържанието на индий в покрития, получени при електрохимично отлагане на Au-In от алкален цианиден електролит, в зависимост от плътността на тока. От получената зависимост може да се приеме, че при ниските плътности на тока съдържанието на индий в покритията преминава през максимум. И наистина, ако молното съотношение на двата метала в електролита се



повиши два пъти спрямо концентрацията на индий (фигура 1, червената крива), зависимостта се запазва същата, като се променя само стойността на максимума.

Покритията, получени в тази област при по-високо молно съотношение на металите (фигура 1, червената крива), са със синкав отенък като върху повърхността им се забелязват следи от водород, който видимо се отделя при отлагането на сплавта. При по-високите плътности на тока ( $\geq 1,0 \text{ A/dm}^2$ ) покритията са сиви на цвят, видимо без следи от водород, но с все по-ниско съдържание на индий, както се вижда от зависимостта (фиг. 1).

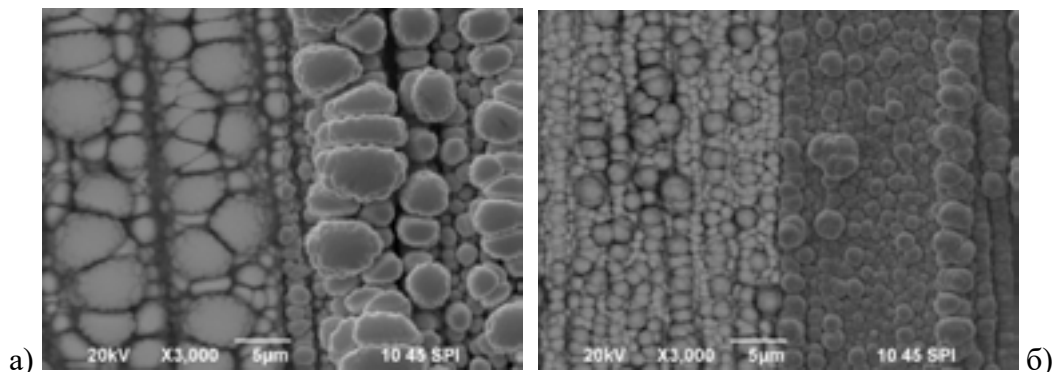


**Фигура 1.** Изменение на съдържанието на индий в покритията, получени от алкален цианиден електролит, при различно молно съотношение на двата метала, в зависимост от плътността на тока

Покритията, отложени от електролит със състав посочен в таблица 11, с максимално съдържание на индий  $\sim 30\text{-}40$  тегл. % In (фигура 1, синята крива), са сивобели на цвят, докато при по-ниско съдържание на индий ( $\leq 15$  тегл. %) са златисти. Добрият външен вид на покритията позволява тяхното по-нататъшно изследване и фазово охарактеризиране. Катодната използваемост на тока при отлагане от този електролит се понижава с увеличаването на плътността на тока от 39 % (при  $0,2 \text{ A/dm}^2$ ) до 7 % (при  $1,8 \text{ A/dm}^2$ ).

Тази ниска катодна използваемост на тока е неочаквана, имайки предвид че в алкалните цианидни електролити златото се отлага с относително висока използваемост на тока. Вероятна причина за това е влиянието на съотлагането на индия, за който е известно, че от цианидни електролити се отлага с ниска катодна използваемост на тока [48].

На фигура 2 са представени изображения, получени при изследване на повърхностната морфология, на покрития, отложени при различни плътности на тока, от електролит съдържащ двата метала в молно съотношение 1:5. Лявата част на изображенията е показана в режим на обратно отразени електрони, а дясната – в режим на вторично отразени електрони. Повърхността на отложените покрития има глобуларен характер, като с увеличението на плътността на тока (съответно с понижаване на съдържанието на индий в покритията) размерът на кристалитите намалява.



**Фигура 2.** SEM изображения на покрития от Au-In, получени от цианиден електролит

а)  $i = 0,2 \text{ A/dm}^2$ , време на отлагане = 60 мин., 18 тегл. % In

б)  $i = 0,8 \text{ A/dm}^2$ , време на отлагане = 15 мин., 16 тегл. % In

На фигура 3 са показани резултатите от фазовия анализ на покрития, получени при различни плътности на тока.

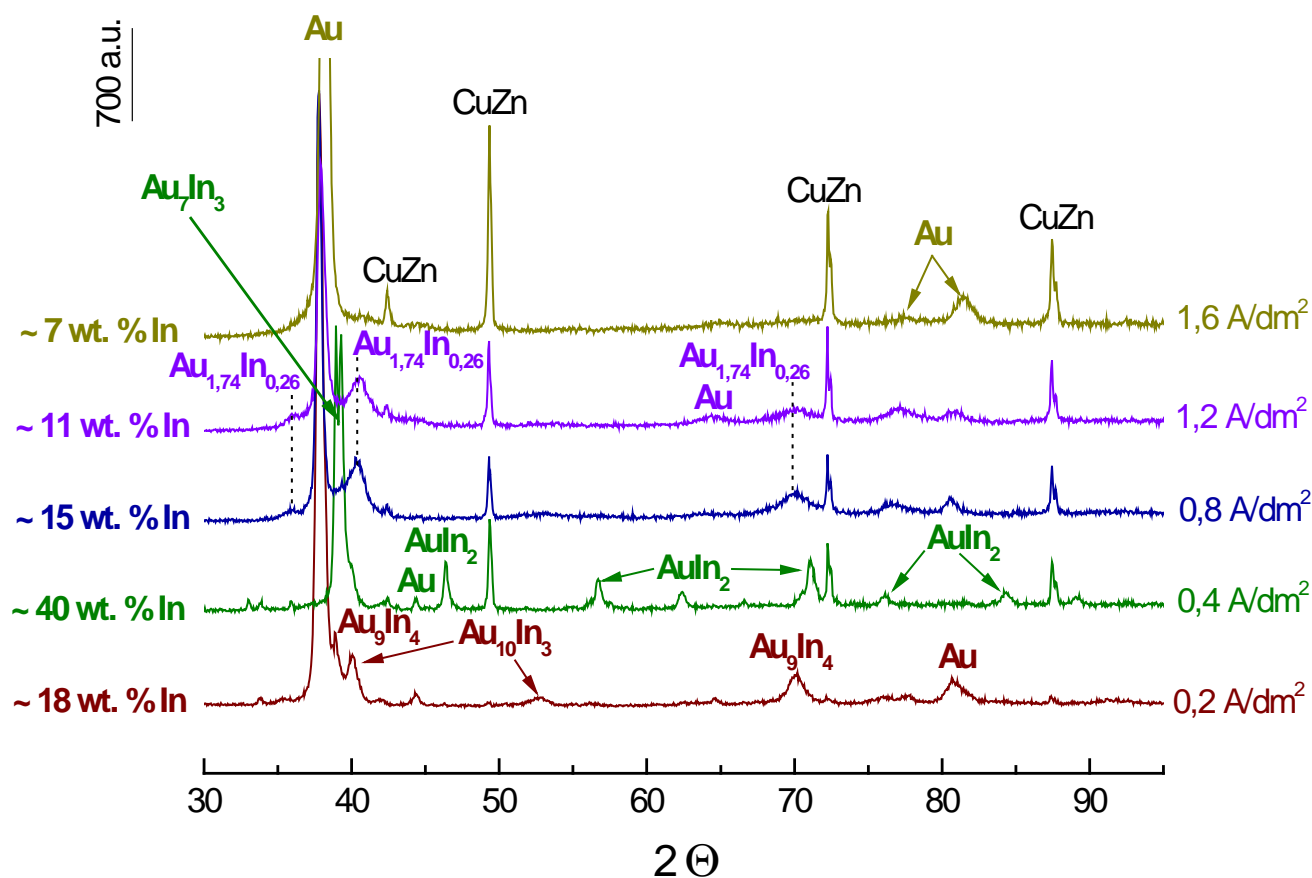
Характерна особеност при електрохимичното отлагане на сплави е, че в зависимост от условията на електролиза може да се образуват сплави с фазов строеж съществено различаващ се от сплавите със същ химичен състав, но получени по термичен начин [198].

Съдържанието на индий в покритията, получени при плътности на тока  $0,2 \text{ A/dm}^2$ , е  $\sim 18$  тегл. %. Химичният им състав, съгласно диаграмата на състояние на системата Au-In, представена на фигура 4 [199], попада в областта на хомогенност на фазата  $\gamma'$ . Както се вижда на дифрактограмата (фигура 3), покритията се хетерогенни – регистрирани са фазите  $\text{Au}_9\text{In}_4$ ,  $\text{Au}_{10}\text{In}_3$  и  $\alpha$ -фазата на златото.

При плътност на тока  $0,4 \text{ A/dm}^2$ , химичният състав на покритието ( $\sim 40$  тегл. % In), съгласно фазовата диаграма (фигура 4), попада в областта на хомогенност на фазата  $\text{AuIn}_2$ . Рентгенографският анализ показва, че по-голямата част от обема на покритието е зает от фазата  $\text{Au}_7\text{In}_3$  (95,9 %), докато фазата  $\text{AuIn}_2$  заема едва 4 %.

При плътности на тока между  $0,8$  и  $1,2 \text{ A/dm}^2$ , фазовият състав на покритията е сходен – регистрирани са  $\alpha$ -фазата на златото и фазата  $\text{Au}_{1,74}\text{In}_{0,26}$ . При по-високи плътности на тока ( $\geq 1,4 \text{ A/dm}^2$ ) е регистрирана само фазата на златото.

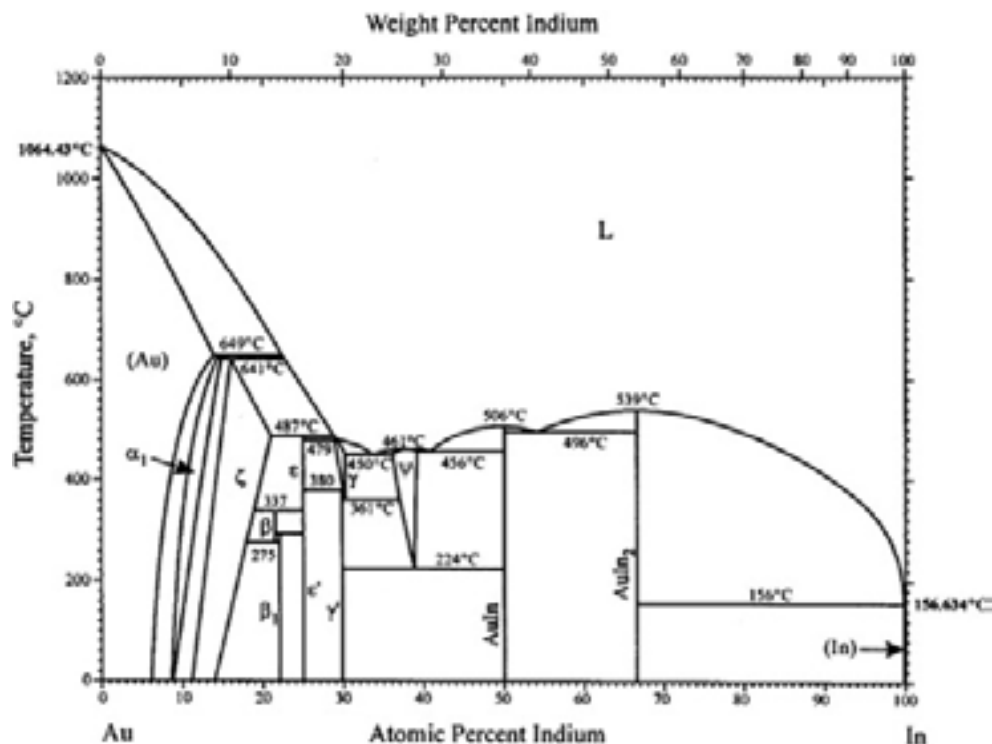
Освен това на дифрактограмите се забелязва, че рефлексите на подложката стават все по интензивни с повишаване на плътността на тока, което се дължи на по-ниската дебелина на покритията, свързана с понижена катодна използваемост на тока при тези условия. Пиковите на златото силно нарастват при тези условия поради намаляването на съдържанието на индий в покритията. Налага се изводът, че съотложеният индий е налице в покритието в показаните фази, като не е установено наличие на самостоятелна индиева фаза в тях.



**Фигура 3.** Фазов състав на покрития от Au-In, отложени при различни плътности на тока от цианиден електролит

Поради по-високото съдържание на индий в покритията (55-60 тегл. % In, в областта на ниските плътности на тока 0,4-0,6 A/dm<sup>2</sup>), което беше получено при по-високо молно съотношение на двата метала в електролита (виж фигура 1), когато съставът на

покритията попада в областта на хомогенност на фазата AuIn<sub>2</sub> (която е синя на цвят), изследванията с други електролити са провеждани при молно съотношение Au : In = 1 : 10.



**Фигура 4.** Диаграма на състоянието на системата злато-индий [199]

## 1.2. Глицинов електролит

С цел повишаване на съдържанието на индий в покритията са проведени изследвания за отлагането на сплавта от електролити със състав показан в таблица 13, като при тези изследвания електролит 1 е приет условно за основен. Амониевият сулфат е добавян от една страна като проводяща сол, а от друга страна е установено, че наличието на амониевы йони облекчава редукционния процес при електрохимичното отлагане не само на индий и неговите сплави [174, 175, 200], но и при отлагането на сплав мед-никел [201], а също и при отлагането на други метали като хром [202], молибден и волфрам [203, 204].

От основния електролит е възможно отлагането на сплавни покрития със съдържание на индий около 80-90 тегл. % още при ниски плътности на тока, обаче външният вид на покритията е незадоволителен и в процеса на електролиза електролитът губи своята стабилност.

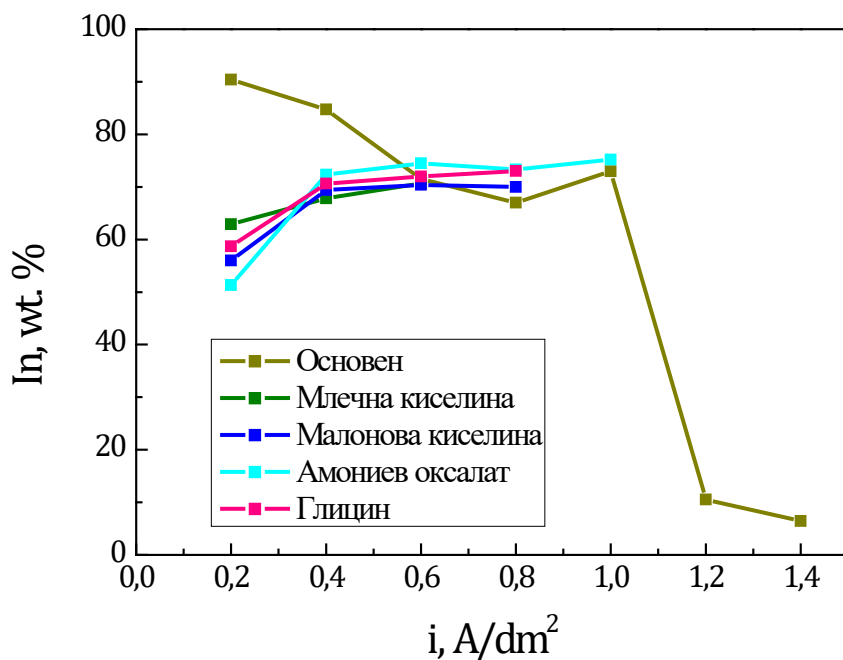
**Таблица 13.** Състав на изследваните електролити

Използвана сол	Състав на електролита, g/l				
	1 <sub>(основен)</sub>	2	3	4	5
Au като $\text{KAu}(\text{CN})_2$	1			1	
In като $\text{InCl}_3$	6			6	
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	40			40	
Млечна киселина		40			
Малонова киселина			40		
Амониев оксалат				40	
Глицин					40

Във връзка с това е изследвано влиянието на различни органични вещества, с различна склонност към образуване на комплексни съединения с индия, върху стабилността на електролита и качеството на получаваните покрития. Индият образува относително слаби комплексни съединения с млечна и малонова киселина с константи на устойчивост съответно  $pK = 3,68$  [47] и  $pK = 9,31$  [205], докато спрямо тях съединенията с оксалат и глицин са с по-високи константи на устойчивост, съответно  $pK = 14,7$  [47] и  $pK = 16,24$  [55].

На фигура 5 е показана зависимостта на изменението на елементния състав в покритията от плътността на тока, като рязкото понижаване на съдържанието на индий в покритията (при плътности на тока  $> 1,0 \text{ A/dm}^2$ ), получени от основния електролит, вероятно е свързано с неговата нестабилност. От фигурата се вижда, че при добавянето на който и да е от добавъчните компоненти, съдържанието на индий в покритията не се различава съществено. Обаче, покритията, получени от електролит с добавянето на глицин, са по-компактни, със значително по-добър външен вид и със силно изразена хетерогенност, както се вижда от оптичните изображения представени на фигура 6.

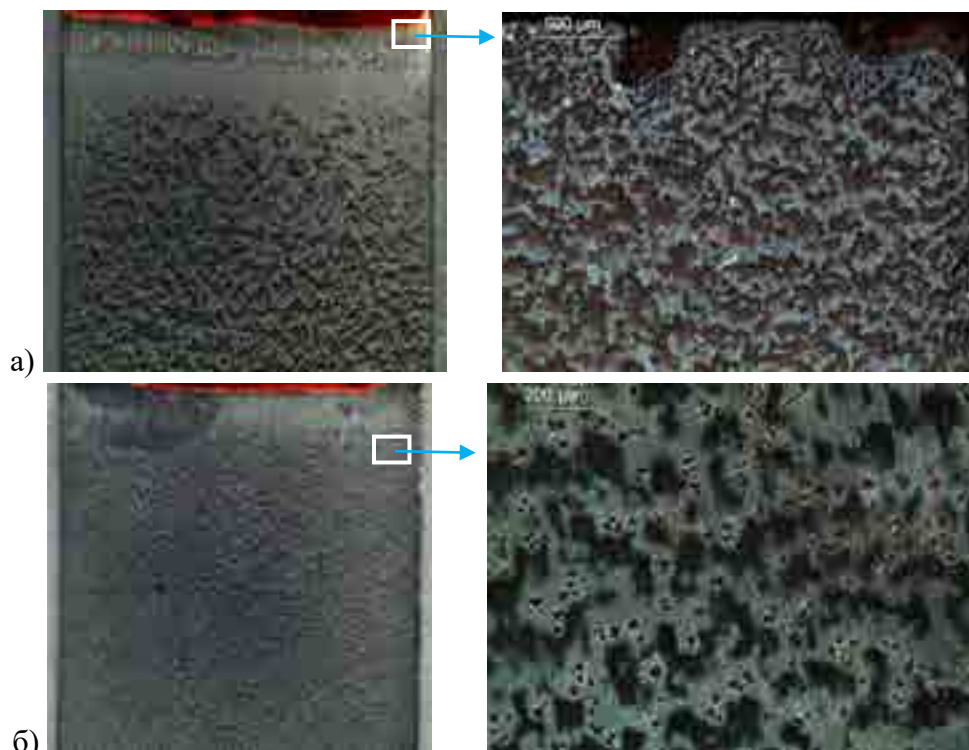
Интересно е да се отбележи, че съставът на покритията, получени след добавянето на която и да е от добавъчните соли, попада в областта на максимума на състава получен при електрохимичното отлагане на сплавта от цианиден електролит (фигура 1) при по-високото молно съотношение на металите  $\text{Au} : \text{In} = 1 : 10$ , което именно е причината за провеждане на изследванията при това молно съотношение в тези електролити.



**Фигура 5.** Изменение на съдържанието на индий в покритията, получени от електролити със състав посочен в таблица 3, в зависимост от плътността на тока

На оптичните изображения, показани на фигура 6, се забелязва, че покритията са хетерогенни като е налице известна подреденост на отделните зони по повърхността на покритията, която може да се разглежда като проява на самоорганизация в системата. Подобни явления на самоорганизация са наблюдавани при електрохимичното отлагане на други сплавни системи като In-Co [206], Ag-In [207], Ag-Sb [208] и др., където е регистрирано периодично подреждане на различни фази от сплавната система по повърхността на хетерогенното покритие.

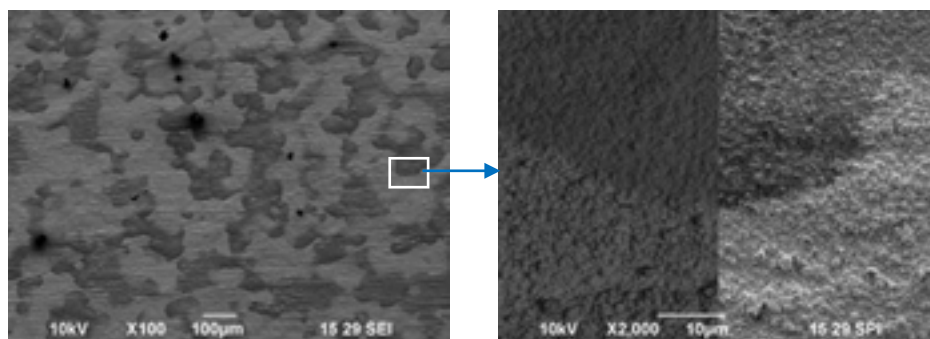
Изследването на повърхностната морфология на покритията (фигура 11) показва, че оптично различимите участъци са почти еднакви. Изследванията с рентгенов микроанализ показват, че разликата в елементният състав в светлите и тъмни участъци е незначителна, като съдържанието на индий е около 71 тегл. %. Подобно сходство в елементният състав на електрохимично отложени покрития, е характерно за сплавни системи, при които се реализират условия за проява на явленията на самоорганизация и разпространението на периодични структури (вълни) по повърхността на електрода [209]. В тези случаи фронтът на вълните се движи с достатъчно висока скорост, така че дебелината, на образуваните светли и тъмни слоеве по време на отлагането, е значително по-малка от дълбочината на проникване на електронния лъч при провеждането на EDAX анализите. В резултат на това лъчът прониква през няколко тъмни и светли слоя и определеното средно съдържание на индий в двете зони е почти едно и също.



**Фигура 6.** Оптични изображения на покрития от Au-In, отложени от глицинов електролит, (ширина на образците 1 cm)

a)  $i = 0,3 \text{ A/dm}^2$ , ~ 71 тегл. % In, ~ 3,2  $\mu\text{m}$ ;

б)  $i = 0,4 \text{ A/dm}^2$ , ~ 74 тегл. % In, ~ 2,6  $\mu\text{m}$



**Фигура 11.** Повърхностна морфология на покритие от Au-In,

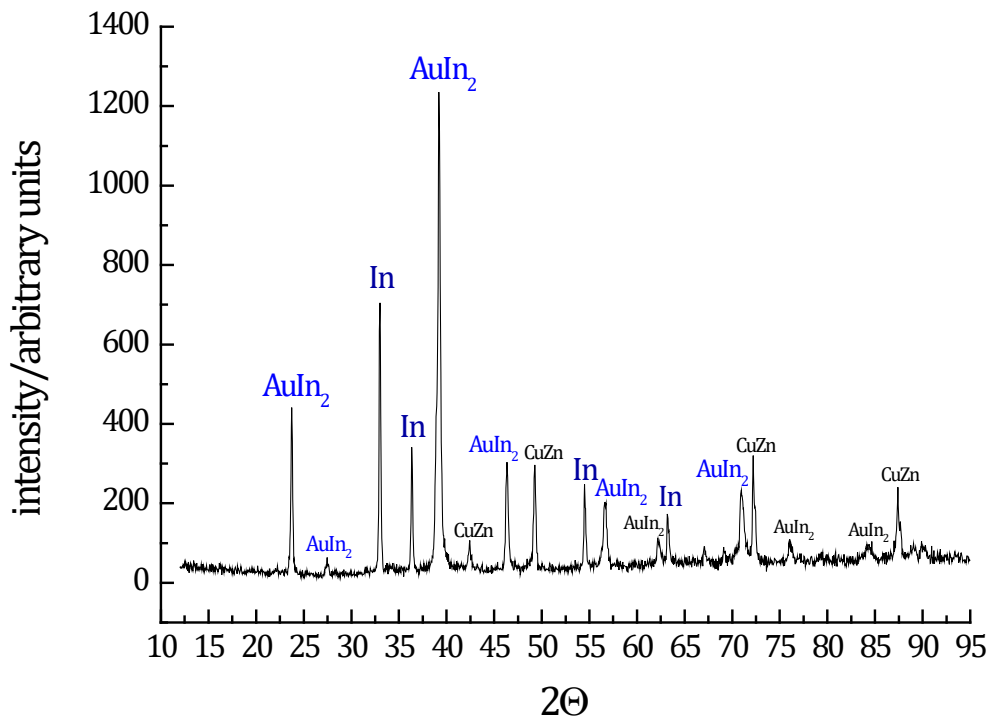
$i = 0,3 \text{ A/dm}^2$ ; ~ 73 тегл. % In; ~ 3,2  $\mu\text{m}$

Имайки предвид, че образуваните структури са оптически видими и с добър контраст, може да се направи извода, че наблюдаваната хетерогенност се дължи на наличието на различни фази от сплавната система в отложеното покритие, което обуслови провеждането на рентгенографски фазов анализ на отложените покрития.

Дифрактограмата на хетерогенни покрития (показана на фигура 12), върху които може да се забележи известно структурообразуване, показва наличието на фазите  $\text{AuIn}_2$  и

In, при което фазата на чистия индий има преимуществена ориентация на кристалитите (текстура) по направление (011).

Поради ниската дебелина на покритията в дифрактограмата се регистрират също и пикове, съответстващи на месинговата подложка.

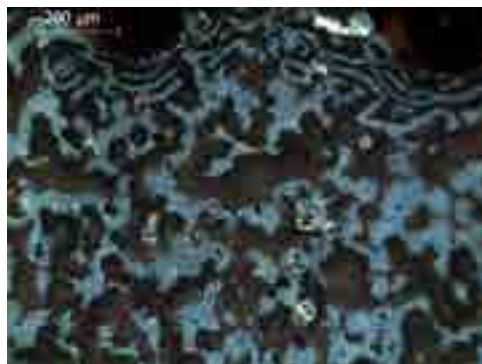


**Фигура 12.** Фазов състав на покритие от Au-In, получено от глицинов електролит  $i = 0,3 \text{ A/dm}^2$ ;  $\sim 73$  тегл. % In;  $\sim 3,2 \mu\text{m}$

Неотдавна бе направено заключението [209], че подобни структури може да се наблюдават в други сплавни системи, когато се реализират условия на отлагане на две фази с подобни кристални решетки. Обаче в системата Au-In случаят е различен – фазата AuIn<sub>2</sub> притежава кубична решетка, а тази на In е тетрагонална. Следователно представата за сходство на кристалните решетки, не е единствената причина за образуването на подобни структури.

Фактът, че в подобни покрития не са установени други фази освен AuIn<sub>2</sub> и In води до заключението, че наблюдаваните структури в тази система са съставени именно от тези две фази, като от черно-белите електронно-микроскопски изображения не може да се определи на кои фази респективно отговарят тъмните и светлите участъци от хетерогенното покритие. Известна представа може да се добие от цветните оптични изображения на повърхността (фигура 13), от които се вижда, че едната фаза (по-светлата) има синкав оттенък във видимата област на светлината, което би съответствало на фазата AuIn<sub>2</sub>.



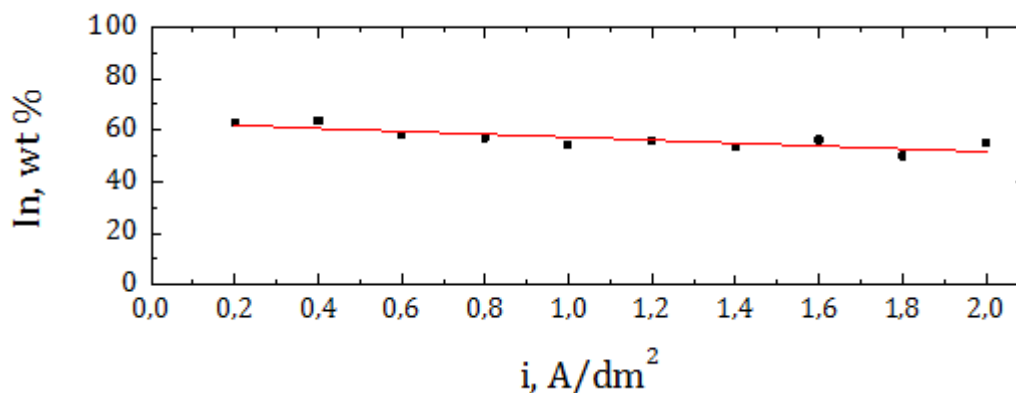


**Фигура 13.** Оптично-микроскопско изображение на хетерогенно покритие съставено от фазите  $\text{AuIn}_2$  и  $\text{In}$ ;  $i = 0,3 \text{ A/dm}^2$ ;  $\sim 73$  тегл. %  $\text{In}$ ;  $\sim 3,2 \mu\text{m}$

### 1.3. Ацетатно-цитратен електролит

Друга част от проведените изследвания са съсредоточени в намирането на електролит, от който да бъдат получени хомогенни сплавни покрития. Проведените предварителни изследвания в тази насока доведоха до формулирането на ацетатен електролит със състав показан в таблица 11.

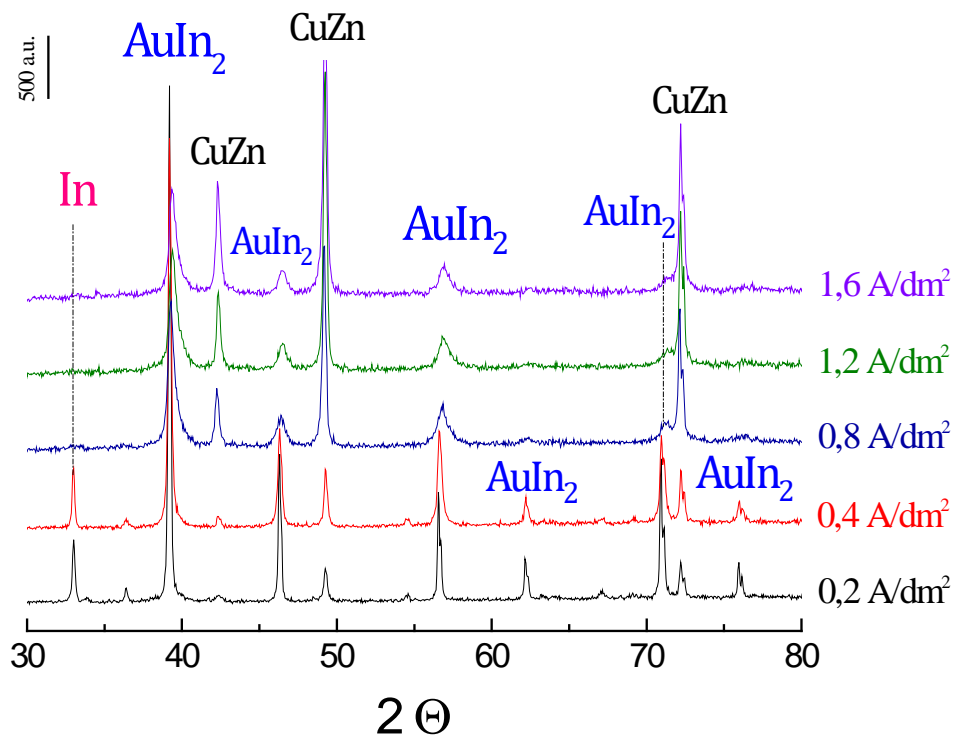
На фигура 16 е показано изменението на съдържанието на индий в покритията в зависимост от плътността на тока. Забелязва се, че съдържанието на индий, в изследвания интервал от плътности на тока, остава практически постоянно в границите от 50-65 тегл. %  $\text{In}$ . Покритията се характеризират с наситено син цвят, без блясък. Елементният състав на покритията попада в областта на хомогенност на фазата  $\text{AuIn}_2$ , както се вижда от диаграмата на състояние на системата  $\text{Au-In}$ , показана на фигура 4.



**Фигура 16.** Изменение на съдържанието на индий в покритията, получени от ацетатно цитратен електролит, в зависимост от плътността на тока

Резултатите от фазовия анализ на покритията от ацетатно-цитратния електролит (фигура 17) също показват, че синият цвят на покритията се дължи именно на образуването на фазата  $\text{AuIn}_2$ . На дифрактограмата се забелязва също, че при ниски

плътности на тока ( $\leq 0,4 \text{ A/dm}^2$ ) покритията са хетерогенни – регистрирани са и рефлексите на чиста индиева фаза.



**Фигура 17.** Фазов състав на покрития от Au-In, отложени при различни плътности на тока от ацетатно-цитратен електролит

За разлика от глициновия електролит, където се получават хетерогенни покрития от същите две фази, които при по-високи плътности на тока преминават в тъмни и прахообразни, от ацетатно-цитратния електролит при високи плътности на тока се получават хомогенни покрития със синкав оттенък съставени от фазата AuIn₂, които са с достатъчно високо съдържание на индий, което е сравнително постоянно в широк диапазон от плътности на тока.

Този син цвят на сплавните покрития формирани от един бял (индия) и един жълт метал (златото) представлява съществен интерес за бижутерийната промишленост, поради което се наложи изследването на някои техни физикомеханични характеристики. Покрития с този елементарен и фазов състав са получени за първи път електрохимично при тези изследвания, което е съществен принос на дисертационния труд.

### 1.3.1. Изследване на механичните свойства на покрития от Au-In, електрохимично отложени от ацетатно-цитратен електролит с, наноиндентационна техника

Направените литературни проучвания показват отсъствие на данни относно свойствата на покрития от сплавта злато-индий. Получените по електрохимичен начин сплавни покрития, от ацетатно-цитратен електролит, се характеризират със сравнително ниска дебелина (2,8-0,6  $\mu\text{m}$ ) и разнообразен елементен състав, като в някои случаи те са хетерогенни. Съществуват определени трудности при определяне на някои от механичните свойства на тези покрития, като например тяхната микротвърдост и износоустойчивост, свързани с тяхната малка дебелина и споменатата в някои литературни източници крехкост на някои от фазите на сплавната система [22] и по-специално на фазата  $\text{AuIn}_2$ , чието образуване бе доказано с рентгеноструктурен анализ. Поради тези причини изследването на механичните свойства на отложените покрития беше извършено с помощта на наноиндентационна техника [210-217], която е подходяща именно за такива тънки покрития. Използван беше апарат Nano Indentor G200 (Keysight Technologies, USA).

Изследвани са проби както от непокритата метална подложка, така и проби със покрития от чистите метали и сплавни покрития с различен процентен състав. Същите са предварително охарактеризирани с рентгенов флуоресцентен анализ по отношение на елементния състав и с рентгенов дифракционен анализ по отношение на техния фазов състав.

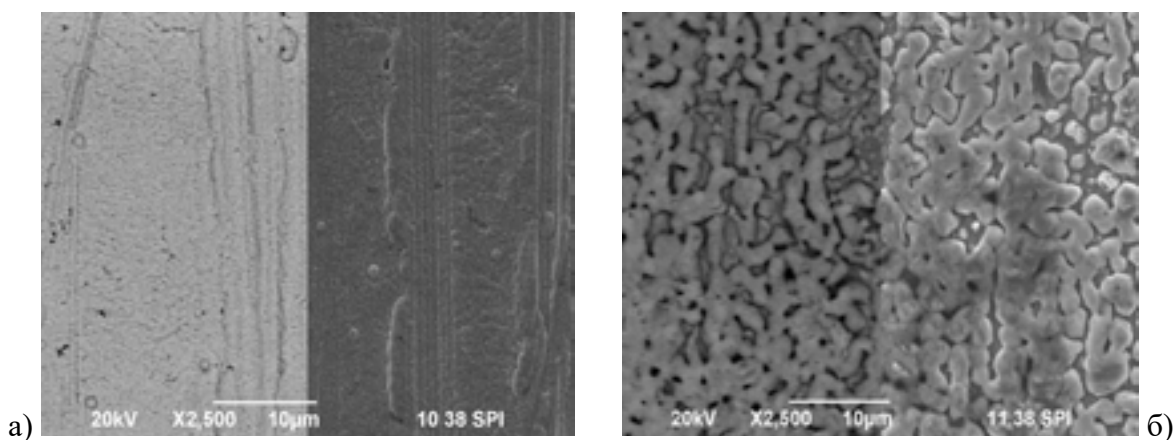
В таблица 14 са показани резултатите от анализите относно химичния състав, дебелината ( $\delta$ ) и микрограпавостта ( $R_z$  и  $R_a$ ) на сплавни покрития, получени от ацетатно-цитратен електролит, както и на месинговата пластина, върху която те са отлагани.

**Таблица 14.** Химичен състав, дебелина и стойности за грапавостта ( $R_z$  и  $R_a$ ) на покрития от Au-In

Проба	тегл. %		$\delta$ $\mu\text{m}$	$R_a$ $\mu\text{m}$	$R_z$ $\mu\text{m}$	i $\text{A/dm}^2$
	Au	In				
Месинг			300	1,61	9,13	
Au	100	-	0,64	1,13	4,77	1,0
Au-In	37,0	63,0	2,76	1,50	8,93	0,2
	44,0	56,0	1,42	1,15	5,00	0,6
	45,8	54,2	0,75	1,40	5,37	1,2
	50,6	49,4	0,56	1,14	4,90	1,8
In	-	100	0,49	1,18	3,83	1,0

Видно е, че както покритията от чисто злато, така и покритията от чист индий са много тънки и въпреки това се отличават с по-ниска грапавост от тази на месинговата подложка, което говори за известна изравняваща способност на електролитите за отлагане на двата метала поотделно. С намаляване на процентното съдържание на индия в сплавните покрития при повишаване на катодната плътност на тока се регистрират колебания в средната грапавост ( $R_a$ ) на покритията, вероятно свързани с локалната позиция на измерване, както и намаляване на средната дълбочина на неравностите ( $R_z$ ).

На фигура 18 е показана повърхностната морфология на покрития от чисто злато и чист индий, получени електрохимично от ацетатно-цитратен електролит в отсъствието на съответния сплавен елемент. Златното покритие е дребнозърнесто, плътно, гладко и еднородно, образувано от сфероиди с размер  $\sim 0,5-1,2 \mu\text{m}$  докато индиевото покритие е неравно, с не напълно коалесцирали сфероидални агломерати с размер  $\sim 1-10 \mu\text{m}$ .



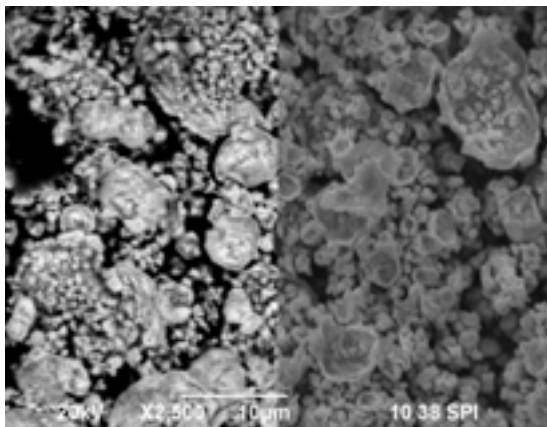
**Фигура 18.** Повърхностна морфология на електрохимично получени покрития от ацетатно-цитратен електролит на а) злато и б) индий

На фигура 19 е показано как се променя повърхностната морфология на сплавните покрития с увеличаване на плътността на тока (респективно понижаване на съдържанието на индий).

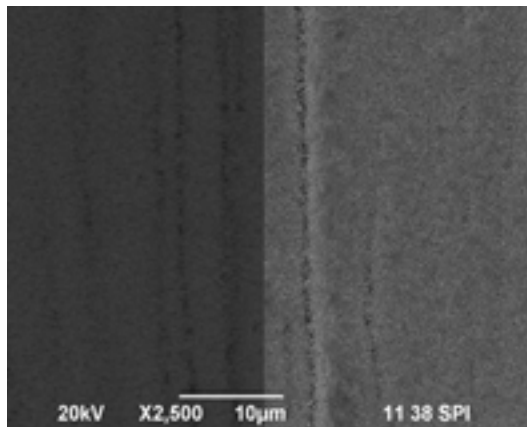
От изображенията се вижда, че при ниски плътности на тока и високо съдържание на индий в покритията ( $\geq 60$  тегл. %) морфологията и структурата им съществено се различават от тези получени при по-високи плътности на тока и по-ниско съдържание на индий. Причина за това (освен дебелината) вероятно е фазовата им хетерогенност (фигура 15), която, както бе установено, при ниски плътности на тока ( $\leq 0,4 \text{ A/dm}^2$ ) се дължи на присъствието на фазите на  $\text{In}$  и  $\text{AuIn}_2$ , докато при по-високи плътности на тока ( $\geq 0,6 \text{ A/dm}^2$ ), покритията са съставени единствено от фазата на  $\text{AuIn}_2$ .

На фигури 22 и 23 са показани зависимостите съответно на индентационната твърдост и индентационния модул (получени при натоварване  $1,15 \text{ mN}$ , за да може да се избегне влиянието на подложката) [194] от съдържанието на индий в покритията. Вижда

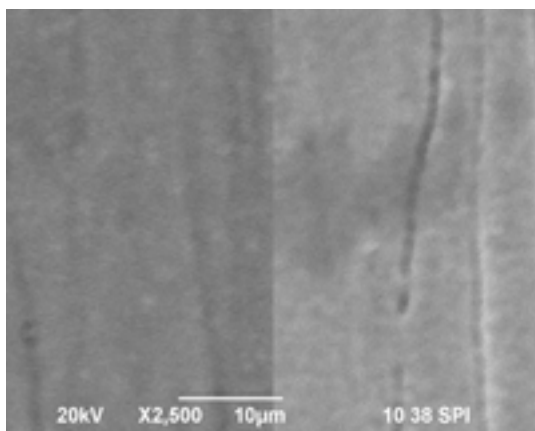
се, че индентационната твърдост, както и индентационният модул намаляват с увеличаване на съдържанието на индий в покритието. При съдържание на индий в покритията по-високо от ~55 тегл. %, твърдостта им значително се понижава (фигура 22), вероятно поради наличието на чиста индиева фаза в тях, които при тези условия са хетерогенни.



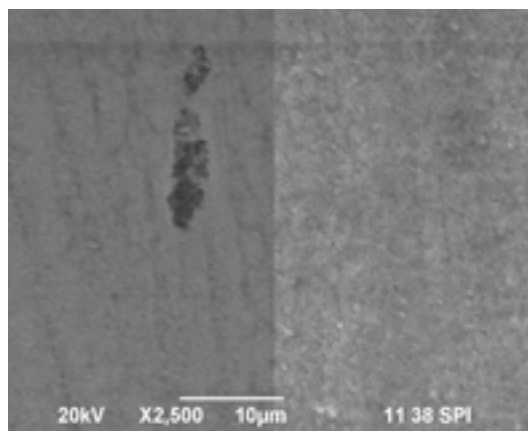
а) Au-In; 63 % In; 0,2 A/dm<sup>2</sup>;



б) Au-In; 56 % In; 0,6 A/dm<sup>2</sup>;



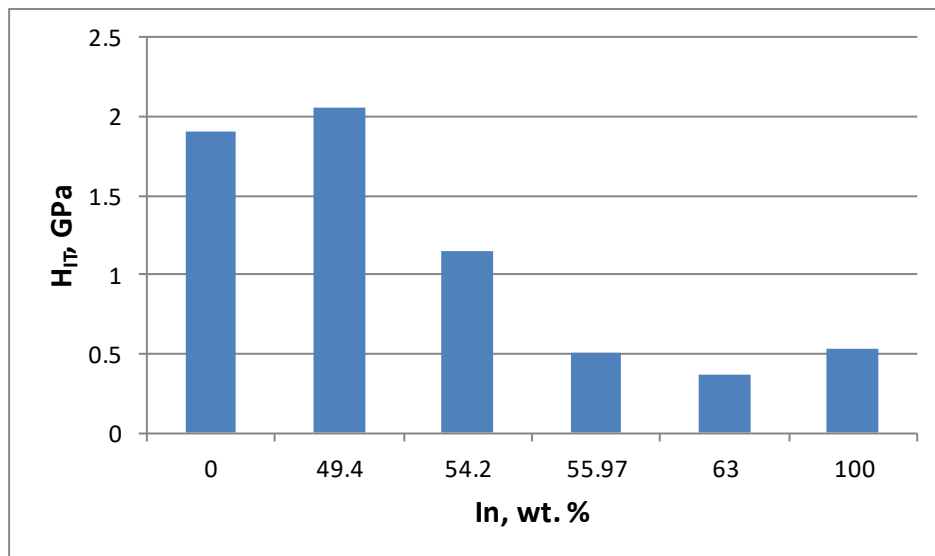
в) Au-In; 54,2 % In; 1,2 A/dm<sup>2</sup>;



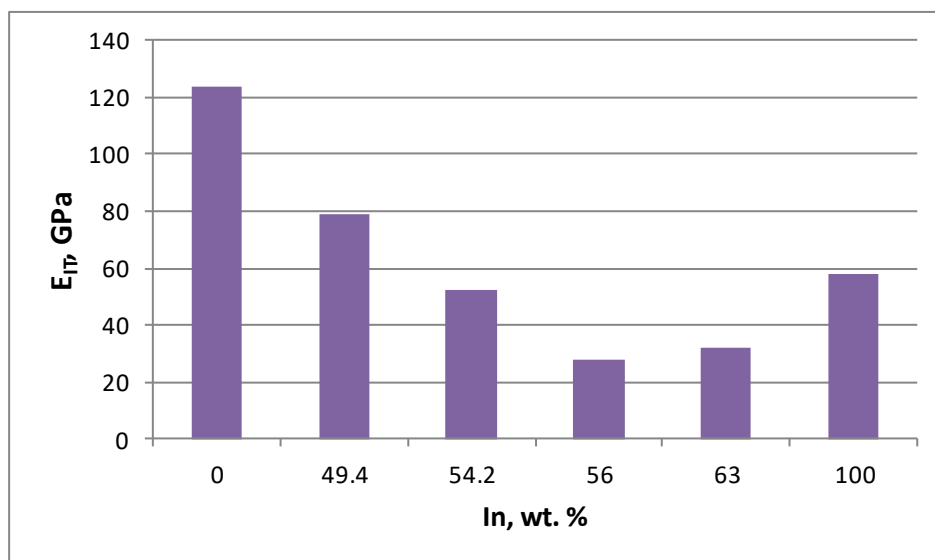
г) Au-In; 49,4 % In; 1,8 A/dm<sup>2</sup>;

**Фигура 19.** Повърхностна морфология на покрития от Au-In, получени при различни плътности на тока от ацетатно-цитратен електролит

От фигура 23 се вижда, че с увеличаване на съдържането на индий в покритията до 56 тегл. % модулът намалява, след което се наблюдава слабо повишаване при съдържание на 63 тегл. % In. Това отново се дължи на фазовата хетерогенност (AuIn<sub>2</sub> и In) на покритията, съдържащи над 60 тегл. % In. Ефектът на не регулярност е силно изразен, вероятно поради различните кристални решетки на двете фази: индийят е с тетрагонална решетка, докато фазата AuIn<sub>2</sub> е с кубична, вследствие на което точността на измерванията е ограничена.



**Фигура 22.** Зависимост на индентационната твърдост от съдържанието на индий (тегл. %) в сплавните покрития от Au-In



**Фигура 23.** Зависимост на индентационния модул от съдържанието на индий (тегл. %) в сплавните покрития от Au-In

В общи линии увеличението на съдържанието на индий в изследвания диапазон от концентрации води до получаването на по-меки и пластични (хетерогенни) покрития, за което свидетелства установеното понижаване на индентационната твърдост и индентационния модул на сплавните покрития. От направените изследвания биха могли да се направят изводи относно практическата приложимост на сплавните покрития.

## 2. Електрохимично отлагане на сплав паладий-индий

Електрохимичното отлагане на сплавта е изследвано в слабо-кисели и алкални амонячно-цитратни електролити със състав показан в таблица 12. За източник на паладиеви йони е използван търговски продукт Palluna 460 на фирма Umicore, Германия, в който паладият е свързан в амонячен комплекс  $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$ . В амонячните електролити за паладиране, обикновено се добавят амониеви соли с цел да се разшири работния интервал от плътности на тока, който в противен случай се разширява с увеличаването на концентрацията на метала в разтвора, и да се подобри проводимостта на електролита.

### 2.1. Алкален амонячно-цитратен електролит

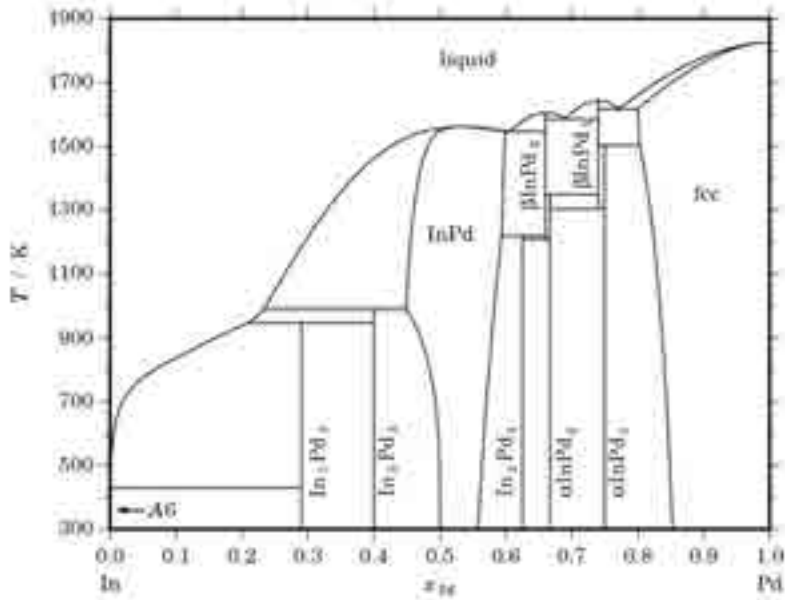
От алкален амонячно-цитратен електролит могат да бъдат отложени компактни покрития от сплавта в много тесен интервал от плътности на тока  $0,1-0,3 \text{ A/dm}^2$  със съдържание на индий  $\leq 20$  тегл. %. На външен вид покритията са сиви на цвят, без блясък. Съставът им (показан в таблица 15), както се вижда от диаграмата на състояние на системата паладий-индий [218], представена на фигура 24, попада в областта на хомогенност на  $\alpha$ -твърдия разтвор на индий в паладий.

**Таблица 15.** Химичен състав и дебелина на покритията получени при електрохимично отлагане на сплав Pd-In от алкален амонячно-цитратен електролит

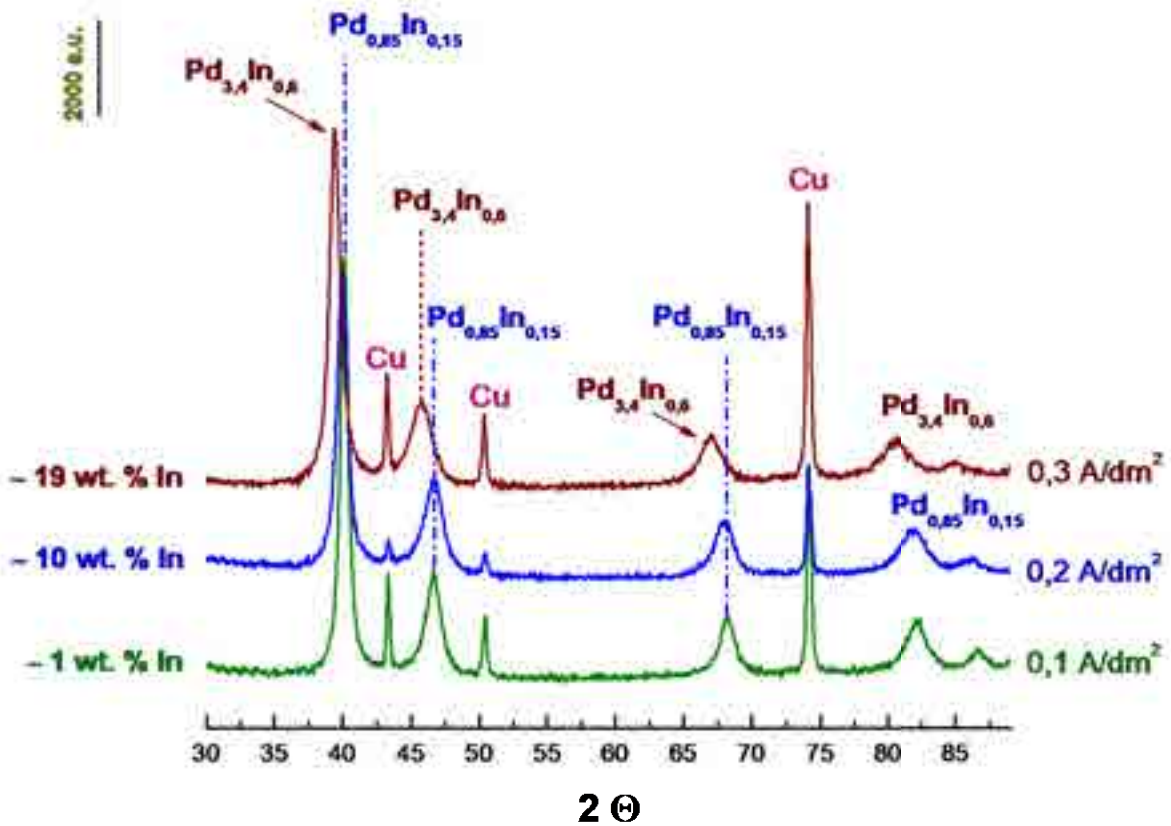
Плътност на тока $\text{A/dm}^2$	Състав на покритието, тегл. %		Дебелина на покритието, $\mu\text{m}$
	Pd	In	
0,1	99,18	0,82	2,72
0,2	89,54	10,46	3,82
0,3	80,74	19,26	3,05

Резултатите от фазовия анализ (показани на фигура 25) показват, че в изследвания интервал от плътности на тока, покритията са хомогенни. При съдържание на индий в тях  $\leq 10$  тегл. %, е регистрирана единствено фаза със състав  $Pd_{0,85}In_{0,15}$ , а при почти два пъти по-високо съдържание на индий е регистрирана отново само една фаза, но с различен състав –  $Pd_{3,4}In_{0,6}$ .

Повърхностната морфология на покритията е показана на фигура 26. От изображенията се вижда, че покритието със съдържание на индий  $\sim 10$  тегл. % (фигура 26, а) е по-плътно и еднородно, докато това с около два пъти по-високо съдържание на индий (фигура 26, б) е неплътно, по-дребнозърнесто и съставено от некоалесцирали агломерати.



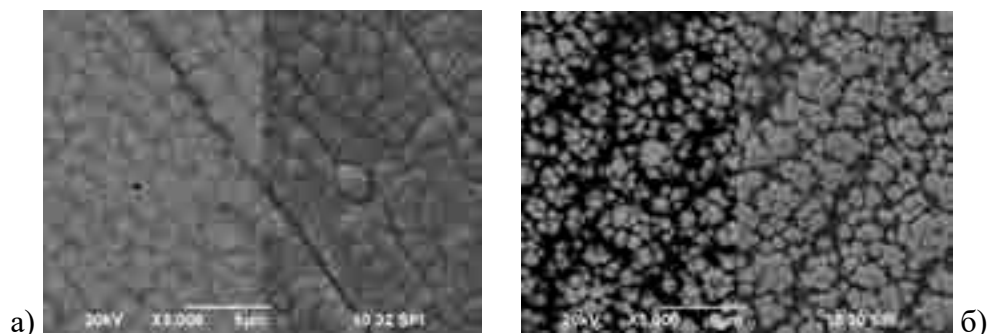
Фигура 24. Фазова диаграма на системата паладий-индий [218]



Фигура 25. Фазов състав на покрития от Pd-In, отложени при различни плътности на тока от алкален амонячно-цитратен електролит



При определени условия на отлагане обаче, покритията, получени при плътности на тока  $0,1-0,2 \text{ A/dm}^2$ , визуално са хетерогенни, което показва, че вероятно са съставени от различни фази. На оптичните изображения, показани на фигура 27, тази хетерогенност е видима, като се забелязва известна подреденост на отделните зони по повърхността на покритията, съдържащи 6-18 тегл. % In, която може да се разглежда като проява на самоорганизация в системата. Наблюдаваните тъмни и светли зони по повърхността на покритията, при определени условия с повишаване на плътността на тока преминават в периодични структури.

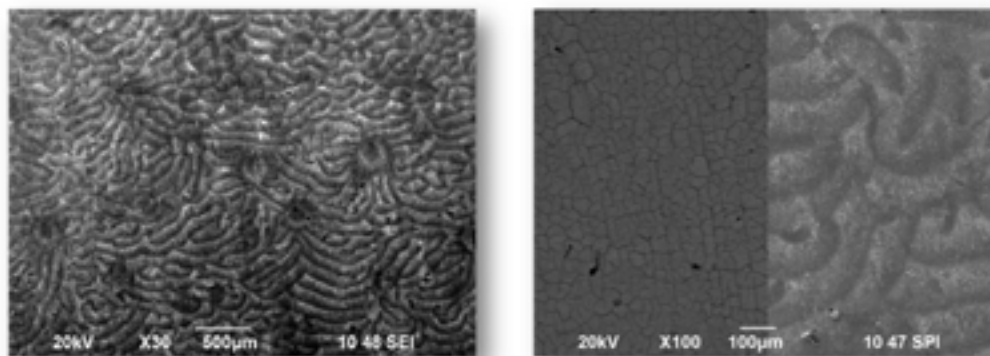


**Фигура 26.** Повърхностна морфология на покрития от Pd-In, отложени при различни плътности на тока от алкален амонячно-цитратен електролит  
 а)  $0,2 \text{ A/dm}^2$ ;  $\sim 10$  тегл. % In; б)  $0,3 \text{ A/dm}^2$ ;  $\sim 19$  тегл. % In



**Фигура 27.** Оптични изображения на сплав паладий-индий  
 а)  $i = 0,1 \text{ A/dm}^2$ ,  $\sim 16$  тегл. % In,  $\sim 4,3 \mu\text{m}$ ;  
 б)  $i = 0,2 \text{ A/dm}^2$ ,  $\sim 17$  тегл. % In,  $\sim 3,1 \mu\text{m}$   
 (ширина на образците – 1 cm)

Изследванията с рентгенов микроанализ показват, че разликата в елементният състав в светлите и тъмни участъци от повърхността е незначителна, като съдържанието на паладий е около 83 тегл. % (фигура 28). Подобно сходство в елементния състав на отделните участъци от повърхността на електрохимично отложени покрития, както споменахме, е характерно и за други сплавни системи, в които при процеса на електролиза се реализират условия за проява на явленията на самоорганизация [209].

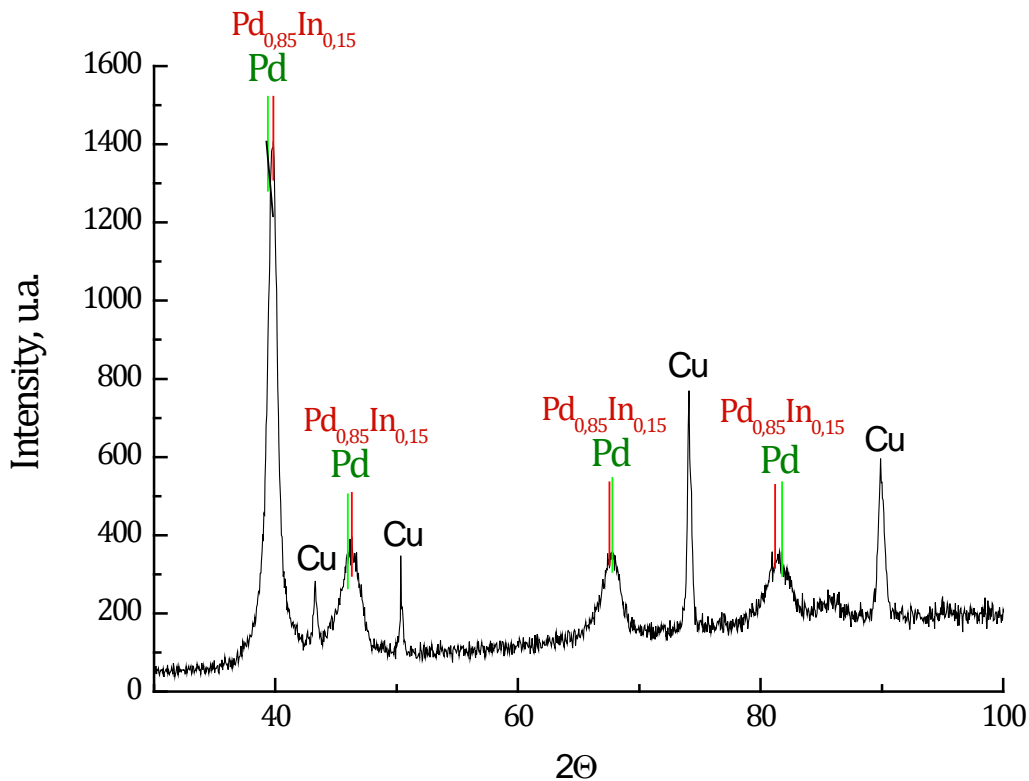


**Фигура 28.** Повърхностна морфология на покритие от паладий-индий  
 $i = 0,2 \text{ A/dm}^2$ ,  $\sim 17$  тегл. % In,  $\sim 3,1 \mu\text{m}$

От фигура 28 (в режим на обратно отразени електрони) се вижда, че покритията се характеризират с мрежа от микропукнатини. Възникването на вътрешни напрежения в случая може да бъде обяснено от гледна точка на водородната теория [101]. Според тази теория в покритието се включва водород, който може да образува хидрид с паладия, разпъвайки кристалната решетка. Както споменахме в раздел II.4, паладият може да образува с водорода термодинамично нестабилна  $\beta$ -фаза, чийто преход в термодинамично стабилната  $\alpha$ -фаза е свързан с отделяне на водород. Впоследствие, водородът дифундира навън, причинявайки свиване в обема на решетката, в резултат на което възникват вътрешни напрежения на опън, които достигайки определена стойност, причиняват напукване на покритието. В случай, че водородът не напусне покритието, а дифундира до благоприятни места в обема на решетката с образуването на газови джобове, се получават напрежения на натиск [101]. Определянето на вида на възникващите в случая напрежения е извън целите на настоящето изследване.

От представените изображения се вижда, че периодът на получените структури е около  $100 \mu\text{m}$  (фигура 28), което е от порядъка на периода на подобни структури получени при отлагане на сплави на индия със среброто [48].

Фазовият анализ на покритията (фигура 29) показва наличие на две фази – чист паладий (или алфа фаза) и фазата  $\text{Pd}_{0,85}\text{In}_{0,15}$ .



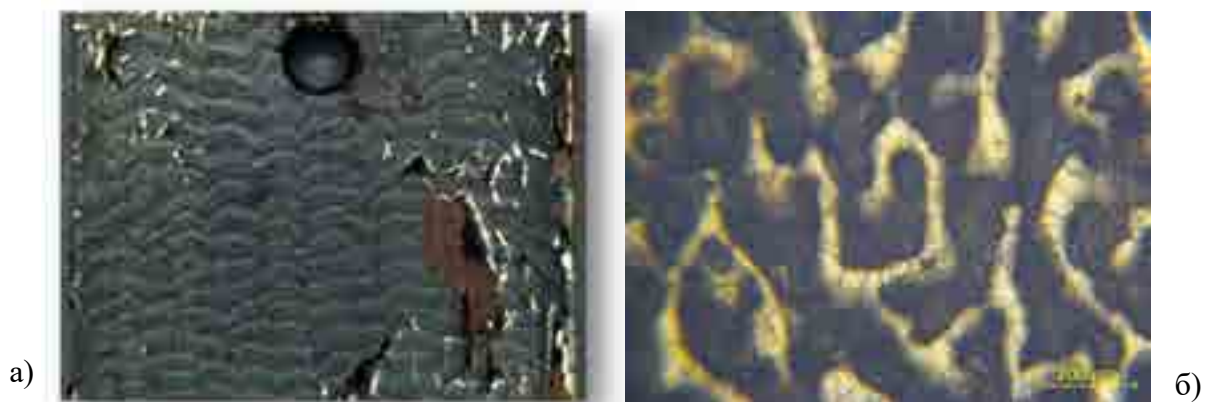
**Фигура 29.** Фазов състав на покритие от паладий-индий  
 $i = 0,2 \text{ A/dm}^2$ ,  $\sim 17$  тегл. % In,  $\sim 3,1 \mu\text{m}$

Пиковите на двете фази се припокриват в голяма степен, което затруднява тяхното регистриране. Наблюдаваните пикове на медта се дължат на рефлексии от подложката, поради малката дебелина на отложените покрития ( $1\text{-}3 \mu\text{m}$ ). Вероятно отделните зони на наблюдаваните периодични структури са съставени от тези две фази (чист паладий и фазата  $\text{Pd}_{0,85}\text{In}_{0,15}$ ).

## 2.2. Слабо-кисел амонячно-цитратен електролит

Емпирично беше установено, че при електрохимичното отлагане на сплавта от слабо кисели електролити ( $\text{pH} \sim 5\text{-}6$ ), при молно съотношение на металите  $\text{Pd} : \text{In} = 0,02 : 0,008$ , е възможно наблюдаването на периодични структури по повърхността на електрода (фигура 30), като в този случай се наблюдава неколkokратно изменение на периода на наблюдаваните структури.

Трябва да се отбележи обаче, че максималното съдържание на индий в покритията ( $\leq 20$  тегл. % In) както и работната плътност на тока ( $0,1\text{-}0,3 \text{ A/dm}^2$ ) остават непроменени, въпреки че общата концентрация на металите е три пъти по-ниска от тази в алкалния електролит (виж таблица 12).



**Фигура 30.** Оптични изображения на покрития от паладий-индий, отложени от слабо-кисел амонячно-цитратен електролит  
 а)  $0,1 \text{ A/dm}^2$ ;  $\sim 9$  тегл. % In; б)  $0,2 \text{ A/dm}^2$ ;  $\sim 14,9$  тегл. % In

Съществено влияние върху състава на сплавните покрития оказва концентрацията на амониевите соли в електролита. В отсъствието на амониевите соли съдържанието на индий в покритията е не повече от 5 тегл. %, докато при добавянето на  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (или  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) съдържанието на индий може да достигне до 9 тегл. %. Най-високо съдържание на индий в покритията ( $\leq 20$  тегл. % In) се постига в присъствието и на двете амониеве соли с оптимални концентрации посочени в таблица 12 с обща концентрация на амониеве йони около  $9 \text{ g/l}$ . При допълнително повишаване на концентрацията на  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , покритията са с високи вътрешни напрежения, с по-ниско съдържание на индий ( $\leq 6$  тегл. % In) и са видимо напукани.

### **2.2.1. Изследване на механичните свойства на покрития от Pd-In, електрохимично отложени от слабо-кисел амонячно-цитратен електролит, с наноиндентационна техника**

Получените резултати показват, че при електрохимичното отлагане на сплавта паладий-индий могат да бъдат получени хетерогенни покрития (със съдържание на индий  $\leq 20$  тегл. %), с фазов строеж съществено различаващ се от сплавите със същ химичен състав, но получени по термичен начин. Установено е, че увеличаването на съдържанието на индий в термичната сплав (до 6 ат. %) води до повишаване на физико-механичните й свойства (като твърдост, износоустойчивост, електрическо съпротивление) [20]. Поради това представляваше интерес да бъде изследвано влиянието на количеството индий включено в покритията, получени при електрохимичното отлагане на сплавта от слабо-кисел амонячно-цитратен електролит, върху някои от техните механични свойства.

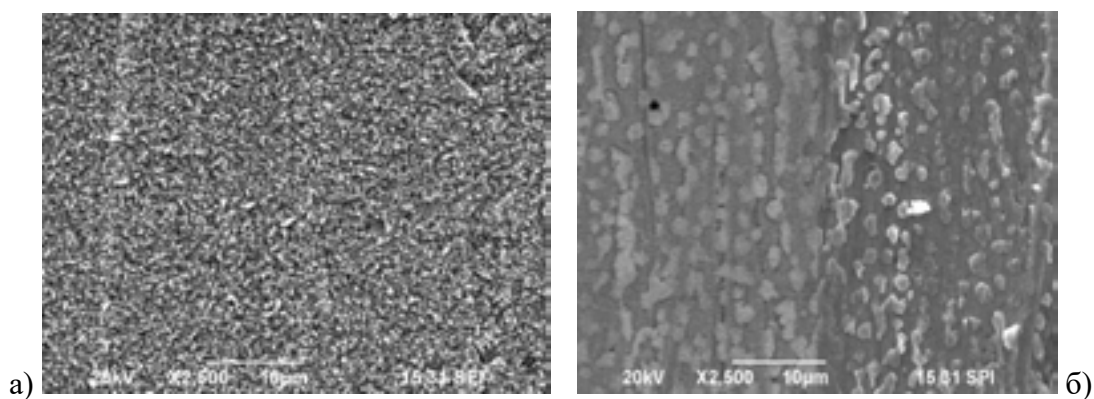
В таблица 16 са показани резултатите от рентгеновия флуоресцентен анализ относно елементния състав, дебелината и профилометрично определените стойности на

микро-грапавостта ( $R_a$  и  $R_z$ ), на получените сплавни покрития, както и на месинговата подложка върху която са отлагани.

**Таблица 16.** Химичен състав, дебелина и стойности за грапавостта ( $R_z$  и  $R_a$ ) на покрития от Pd-In

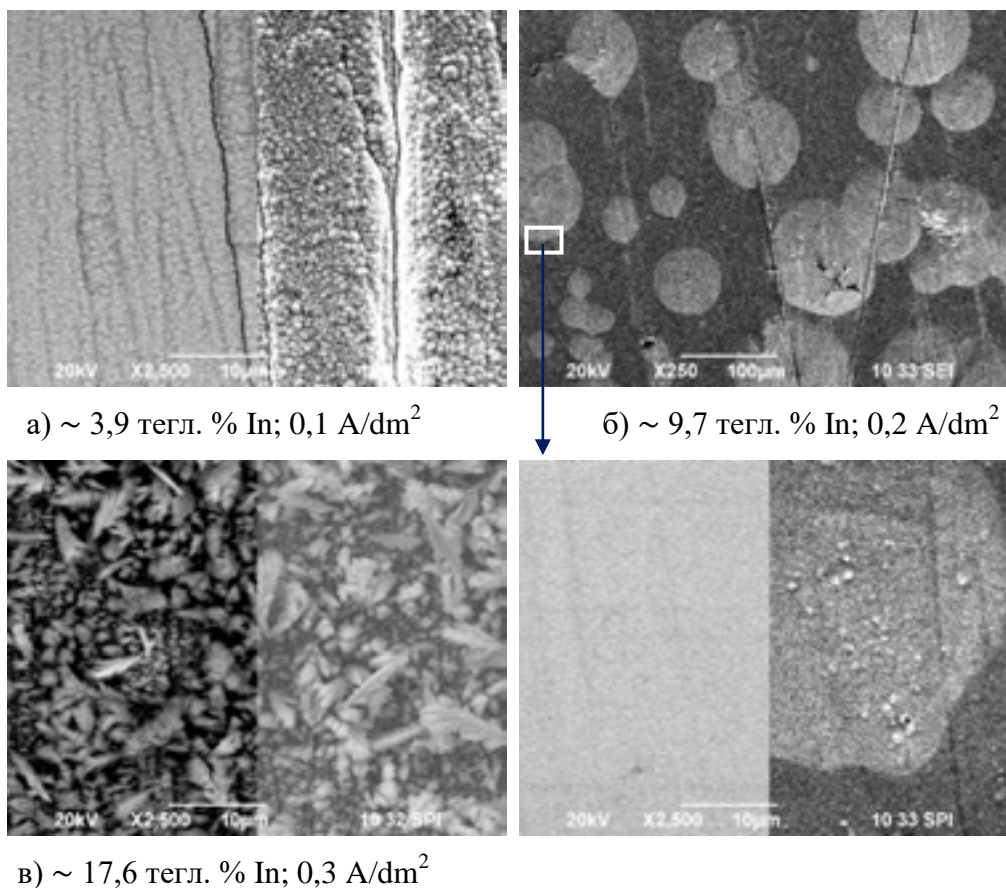
Проба	тегл. %		$\delta$ $\mu\text{m}$	$R_a$ $\mu\text{m}$	$R_z$ $\mu\text{m}$
	Pd	In			
Месинг			300	1,61	9,13
Pd	100	-	3,19	1,33	4,87
Pd-In	96,1	3,9	3,84	1,28	5,40
	90,3	9,7	3,11	1,76	12,67
	82,4	17,6	1,41	1,49	4,93
In	-	100	0,16	1,52	5,57

На фигура 34 е показана повърхностната морфология и структурата на покрития от чист паладий и чист индий получени електрохимично от слабо-кисел амонячно-цитратен електролит в отсъствието на съответния сплавен елемент. Вижда се, че паладиевото покритие (фигура 34, а) е равномерно и плътно, образувано от сфероидални и удължени кристалити с размери 0,2-1  $\mu\text{m}$ , докато индиевото покритие (фигура 34, б) е неравно и съставено от не коалесцирали агломерати с размери 1-3  $\mu\text{m}$ .



**Фигура 34.** Повърхностна морфология на покрития от а) паладий и б) индий получени при електрохимично отлагане от слабо-кисел амонячно-цитратен електролит

Влиянието на съдържанието на индий върху повърхностната морфология и структурата на сплавните покрития от Pd-In е представено на фигура 35.



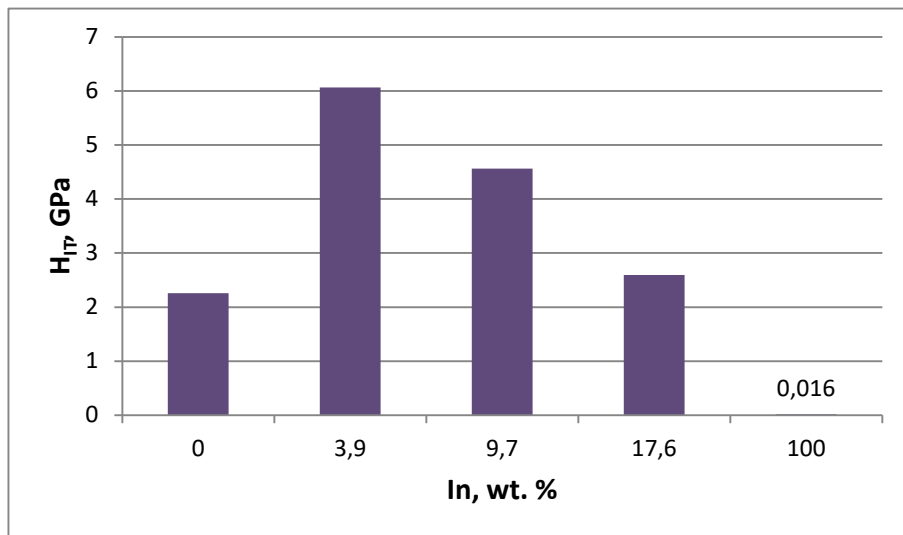
**Фигура 35.** Повърхностна морфология на покрития от Pd-In, получени при различни плътности на тока от слабо-кисле амонячно-цитратен електролит

На фигури 36 и 37 са показани зависимостите съответно на индентационната твърдост и индентационния модул от съдържанието на индий в покритията. Най-високи механични характеристики ( $H_{IT}$  и  $E_{IT}$ ) са получени при най-ниското съдържание на индий в покритията (~ 3,9 тегл. %). На фигура 34 се вижда, че индентационната твърдост на покритията намалява с повишаване на съдържанието на индий в тях.

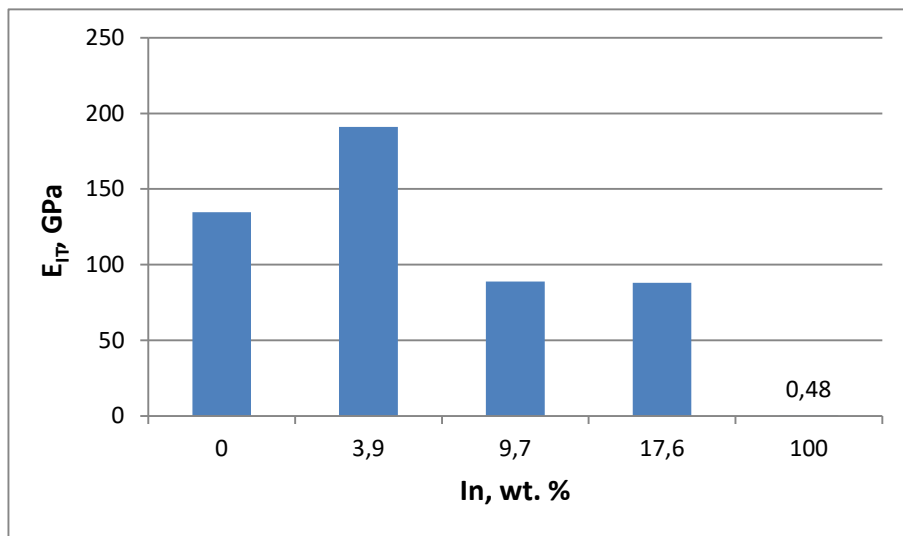
Установено е, че при електрохимично отлагане на сплав Pd-In (със държане на индий до 30 тегл. %) микротвърдостта на покритията се повишава с увеличаването на съдържанието на индий [182].

Възможно е понижаването на измерената индентационна твърдост в някои случаи да се дължи на установената фазова хетерогенност, която вероятно причинява изменения във вътрешните напрежения в покритията, които в значителна степен определят физико-механичните свойства на галваничните покрития. В повечето случаи те водят до напуквания на покритията, повишаване на тяхната порьозност и понижават тяхната защитна способност.

От фигура 37 се вижда, че изменението на индентационният модул, в зависимост от съдържанието на индий, се характеризира с подобна тенденция.



**Фигура 36.** Зависимост на индентационната твърдост от съдържанието на индий (тегл. %) в сплавните покрития от Pd-In



**Фигура 37.** Зависимост на индентационния модул от съдържанието на индий (тегл. %) в сплавните покрития от Pd-In

## VIII. Изводи

1. Изводи от проведените изследвания върху отлагането на покрития от сплав злато-индий
  - 1.1. От цианидни електролити за отлагане на сплав злато-индий е възможно получаването на сплавни покрития със съдържание на индий между 10-65 тегл. %.
  - 1.2. От кисели електролити за отлагане на сплав злато-индий се получават сплавни покрития със съдържание на индий 50-70 тегл. %.
  - 1.3. Най-добри резултати при отлагане на сплавта злато-индий са постигнати от ацетатно-цитратен електролит, позволяващ получаване на покрития със сравнително постоянен елементен състав (50-65 тегл. %) в широк диапазон от плътности на тока, от които е възможно получаването на еднофазни покрития от фазата  $AuIn_2$  със син цвят.
  - 1.4. Фазово хетерогенни покрития се получават от електролит на базата на глицин, където са наблюдавани начални етапи на формиране на пространствено-времеви периодични структури.
  - 1.5. Демонстрирано е изменението на някои физико-механични параметри на получените покрития в зависимост от техния елементен и фазов състав. Нано-индентационните твърдост и модул намаляват при повишено съдържание на индий в сплавта.
2. Изводи от проведените изследвания върху отлагането на покрития от сплав паладий-индий
  - 2.1. От предложените електролит се получават покрития от сплав паладий-индий със съдържание на индий в тях до 20 тегл. %.
  - 2.2. При високи съдържания на индий, получените покрития от слабо-кисели електролити са хетерогенни, съставени от различни фази, като  $Pd$ ,  $Pd_{0,85}In_{0,15}$ ,  $Pd_{3,4}In_{0,6}$ .
  - 2.3. При определени условия се регистрира появата на явления на самоорганизация и образуване на периодично пространствено-времеви структури. Същите се регистрират в два различни мащаба.
  - 2.4. Включването на индий в паладиевото покритие води до известно намаляване на някои от неговите физико-механични параметри – установено е намаляване на нано-индентационните твърдост и модул.



## **IX. Приноси**

1. Разработен е ацетатно-цитратен електролит за отлагане на сплав злато-индий, позволяващ получаване на покрития със сравнително постоянен елементен състав (50-65 тегл. % In) в широк диапазон от плътности на тока.
2. За първи път е показана възможността за образуване на периодични пространствено-времеви структури при електрохимично получаване на сплав злато-индий.
3. За първи път електрохимично са получени от един електролит покрития съставени от фазата  $AuIn_2$  със син цвят.
4. За първи път е показана възможността за образуване на периодични пространствено-времеви структури при електрохимично получаване на сплав паладий-индий.

**Списък на научните публикации по дисертацията:**

**Ts. Dobrovolska, I. Krastev, M. Georgiev;** *Electrodeposition of Indium and Indium Alloys*, Book Chapter, NOVA Science, 2015

**Ts. Dobrovolska, M. Georgiev, I. Krastev;** *Electrodeposition of gold-indium alloys*, Transactions of the Institute of Metal Finishing, vol. 93, № 6, 2015

**Ts. Dobrovolska, M. Georgiev, I. Krastev,** *Self-organisation phenomena during electrodeposition of palladium-indium alloys*, Transactions of the Institute of Metal Finishing, vol. 93, № 6, 2015

**S. Cherneva, R. Iankov, M. Georgiev, T. Dobrovolska, D. Stoychev;** *Investigation of the mechanical properties of electrochemically deposited Au-In alloy films using nano-indentation*, Materials and Technology, 50 (5), 2016

**G. Chalakova, M. Datcheva, R. Zaharieva, M. Georgiev, Ts. Dobrovolska, D. Stoychev;** *Nanomechanical Testing of Thin Composite Layers – Application to Pd-In Electrochemically Deposited Thin Films*, AIP Conference Proceedings, 1684, 2015

**Резултатите от дисертацията са докладвани на:**

6<sup>та</sup> Европейска конференция по кристален растеж (ЕСССГ), Ривиера, Варна, септември 2018 г., **Self-organization Phenomena and Pattern Formation during Electrodeposition of Alloys**, I. Krastev, Ts. Dobrovolska, V. Kostov, M. Georgiev

EAST Forum 2015, Lund, Sweden, 25–26th June, 2015, **Electrodeposition of gold-indium alloys**, I. Krastev, Ts. Dobrovolska, M. Georgiev

EAST Forum 2015, Lund, Sweden, 25–26th June, 2015 **Electrodeposition of palladium-indium alloys**, I. Krastev, Ts. Dobrovolska, M. Georgiev

10th International Workshop on Electrodeposited Nanostructures (EDNANO10), Oberwesel am Rhein, Germany” 20-22 март, 2014. **Electrodeposition of Palladium-Indium alloys**, M. Georgiev, I. Krastev and Ts. Dobrovolska

16<sup>th</sup> INTERNATIONAL CONFERENCE Materials, Methods and Technologies 2014, Елените, 11-14 юни 2014, **Електрохимично получаване на сплавни покрития на индий със злато и паладий**, М. Георгиев, Ив. Кръстев, Цв. Доброволска

Дисертационният труд е обсъден и насрочен за защита от **Колоквиума по Електрокристалзация и Галванични покрития** при ИФХ-БАН, състоял се на 16.07.2019 г.