

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

АВТОРЕФЕРАТ

на

ДИСЕРТАЦИЯ

за

ПРИСЪЖДАНЕ НА НАУЧНАТА СТЕПЕН

„ДОКТОР НА ХИМИЧЕСКИТЕ НАУКИ”

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

София, 2014

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 уникалната 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 волтамперометрия 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 волтамперометрия, 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-кобалт 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.

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 $\text{In}(\text{OH})_3$.

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 KOH могат да се получат тогава, когато:

- Към воден разтвор на индиева сол се добавя D(+)-Glucose. Ако разтворът не съдържа D(+)-Glucose, вследствие алкализирането му при добавянето на цианиди и/или цианиди и хидроксида, 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 порционна 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.

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 (Таблица 4/3). В резултат на проведените изследвания бе установено, че използването на тиоцианатен и йодиден комплекси, в огромно молно съотношение на комплексообразувателя към металните йони (10:1 за индий и 100:1 за сребро) позволяват получаването на стабилни 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
КОН /Ferak/	56	1

* взети са 51,78 g dm⁻³

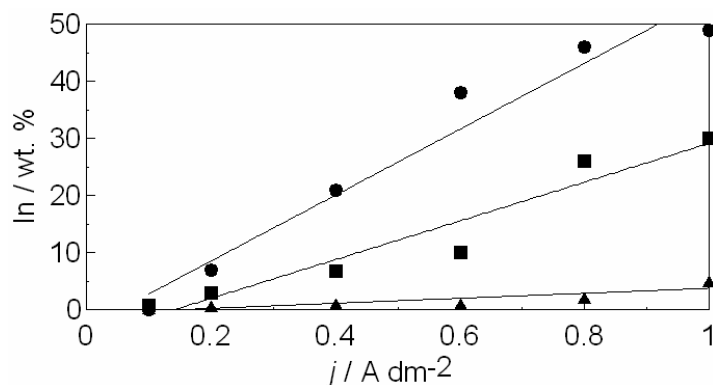
аблица 4.3. Състав на електролити за отлагане на сплав сребро-индий от нецианидни електролити

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

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): $0,2 \text{ M In} + 0,1 \text{ M D(+)-Glucose} + 1 \text{ M KCN}$; (●) + $0,04 \text{ M Ag}$, (■) + $0,08 \text{ M Ag}$, (▲) + $0,16 \text{ M Ag}$

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.

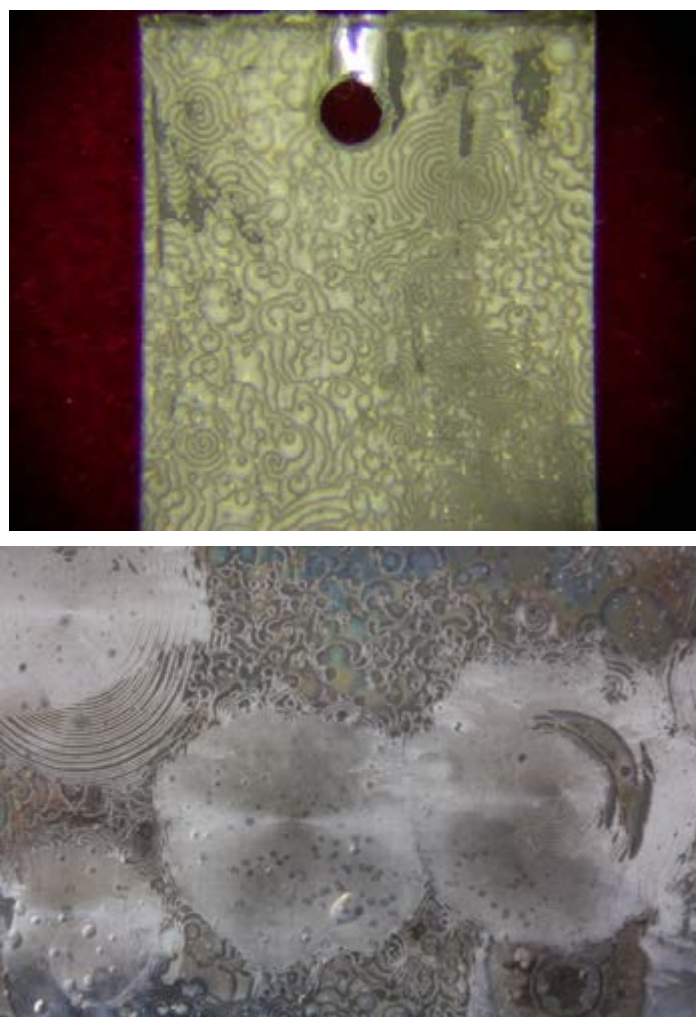
4.3.1.1. Явления на самоорганизация при електроотлагане на сплавни покрития сребро-индий от цианидни електролити

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.

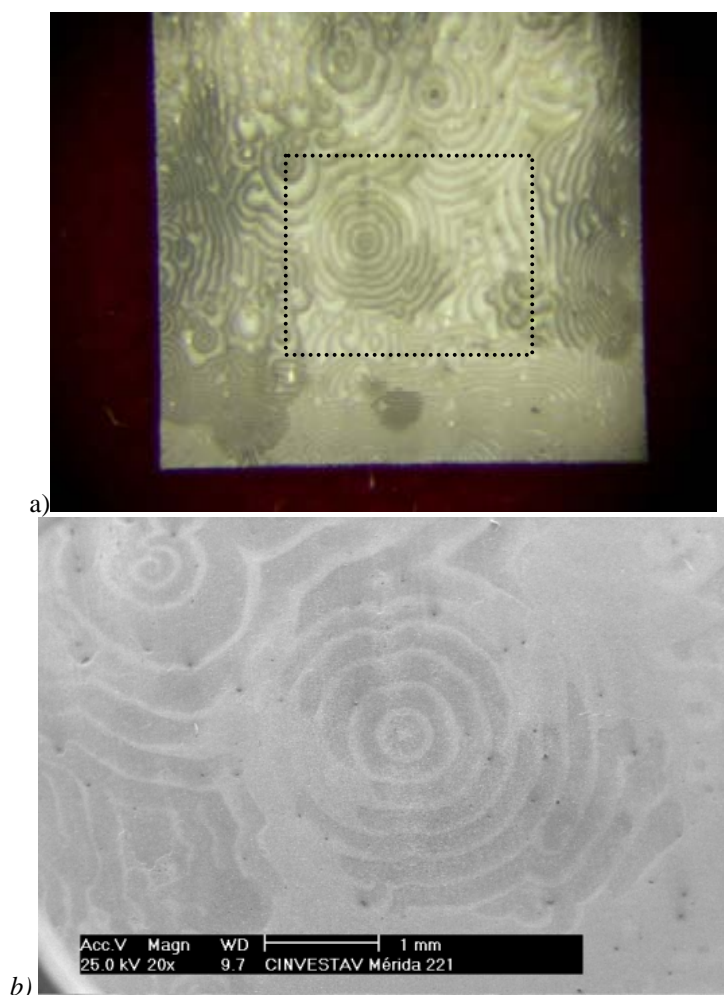
Структурите се наблюдават и след изваждане на електрода от електролита, ако електролизата е спряна преди това (фиг. 4.22). При съхранение на образците при стайни

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 ($4-5 \text{ deg s}^{-1}$) 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. Оптични 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



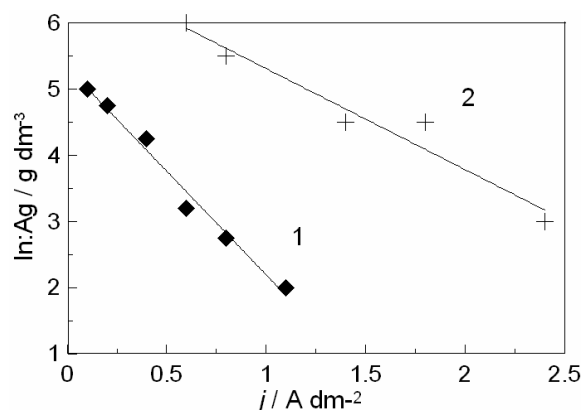
Фиг. 4.23. Изображения на повърхността на покритие електроотложено при $0,25 \text{ A dm}^{-2}$ в електролит: $0,1 \text{ M In} + 0,1 \text{ M D(+)-Glucose} + 0,25 \text{ M KCN} + 0,04 \text{ M Ag}$; време на отлагане 1,5 часа:
 а) Оптично, ширина на електрода 1 см; (b) електронно-микроскопско изображение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

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 модели-

ране 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].

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 явлениято показват, че при определени съотношения на двата метала в електролита (в изследваните концентрационни области на металите – вж. таблица 5.2) и при определени плътности на тока може веднага да се наблюдава появата на периодични пространствено-времеви структури без да е необходима 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.

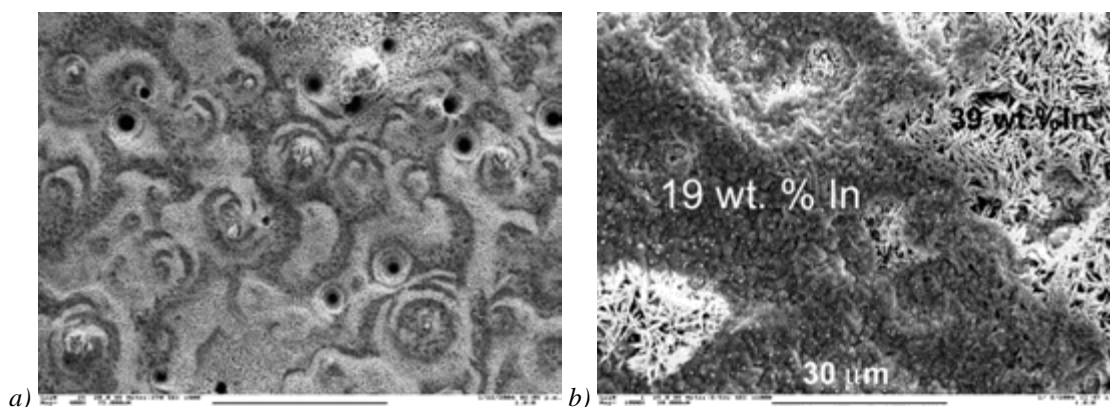


Фиг. 4. 37. Зависимост на съотношението между Ag и In в електролита и плътността на тока за възпроизводимо получаване на периодични пространствено-времеви структури, (права 1)– в електролит без разбъркване; (права 2) – при разбъркване на електролита, 50 rpm.

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 – $30 \mu\text{m}$.

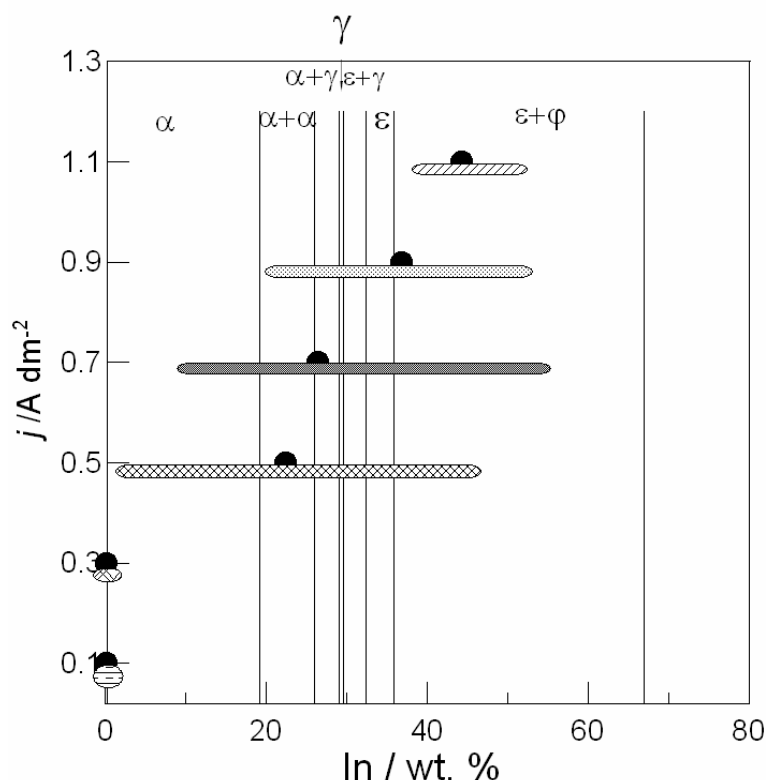
4.4. Фазов състав на електроотложени покрития сребро-индий

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].

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 съдържание 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.

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-времеви структури, наблюдавани при определени условия по повърхността на електрода.

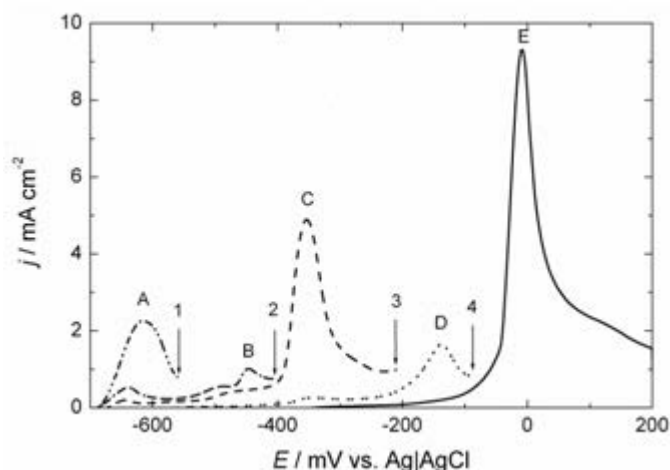
Затрудненията при определянето на локалния фазов състав в отделни участъци от покритието са свързани с мащаба на структурите, силната хетерогенност на покри-

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 електронно-микроскопски изследвания.

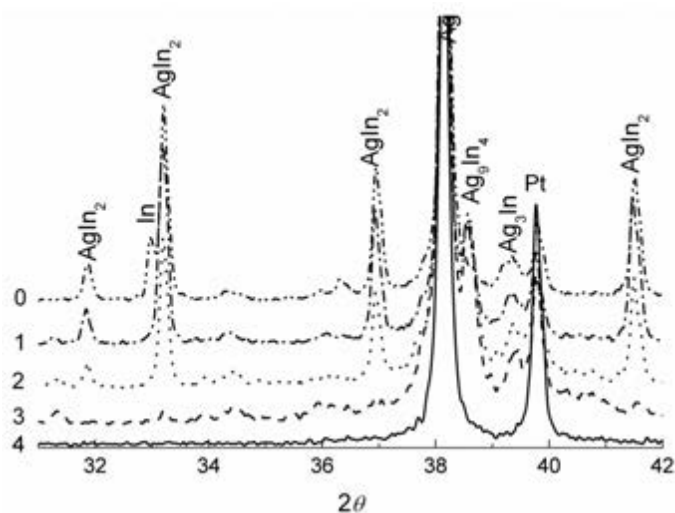
С цел да се идентифицират фазите, съответстващи на пиковете при разтварянето, бе проведен следния експеримент: сплавно покритие (достатъчно хетерогенно) бе отложено при 8 mA cm^{-2} и бе разтваряно така, че от начален потенциал -800 mV първо бе разтворена фазата до потенциалите, съответстващи на пик 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-

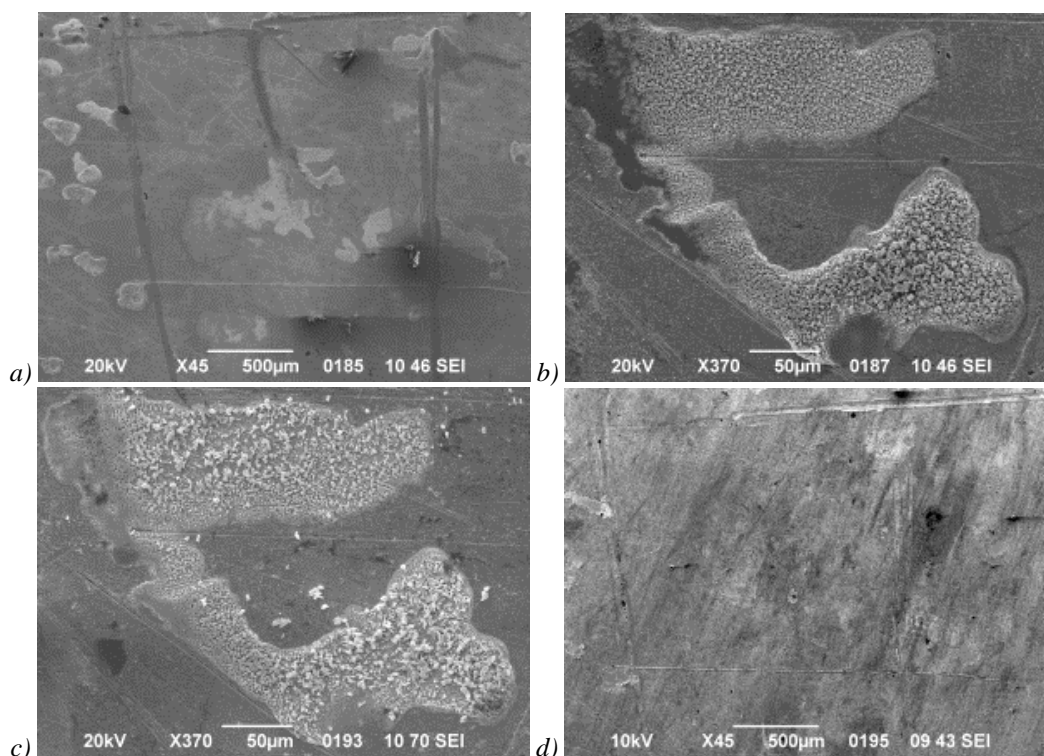
даван в процеса на разтваряне. Електронно-микроскопското изображение на този участък е представено на фигура 4.58a, а ЕДАХ анализът в този участък показва наличието на около 46 тегл. % индий. Морфологията на един характерен детайл от този участък е представена на фигура 4.58b. Върху повърхността на този 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 (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 хомо-

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

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. Плътни, компактни покрития се получават при по-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, съ-

държащ 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.

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.

В подбран електролит за разтваряне -12 М LiCl и 0,1 М HCl, при използване 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-времени 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 волтамперометрия.

При рентгенографски високотемпературни изследвания бе определено, че преди термотретирането в покритията с пространствено-времени структури се наблюдават фазите Ag , Ag_3In и In_4Ag_9 . Вследствие на термотретирането възниква новата фаза Ag_4In и над $500\text{ }^\circ\text{C}$ индий се окислява от наличния в камерата кислород до In_2O_3 . До $500\text{ }^\circ\text{C}$ пространствено-времените 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 образеца 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-времени структури.

5. ЕЛЕКТРООТЛАГАНЕ НА СПЛАВ СРЕБРО-КОБАЛТ

5.1. Електролити за отлагане на сплав сребро-кобалт. 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 образуването 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

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 (\circ), електролит 4 (\square), електролит 5 (\diamond), електролит 6 (\otimes).

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 среброто при електролит 2, както и разширеният диапазон от приложени плътности на тока води до отлагане на покрития със подобно 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.

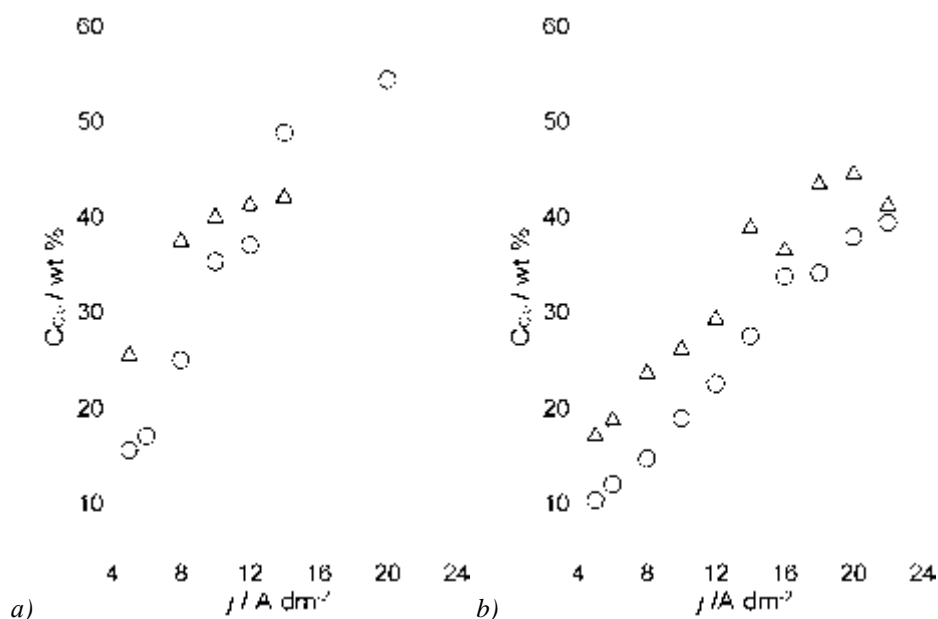
Скоростта на отлагане варира между 0,01 и 0,30 $\mu m\ min^{-1}$, като тази на електро-

лит 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.

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.



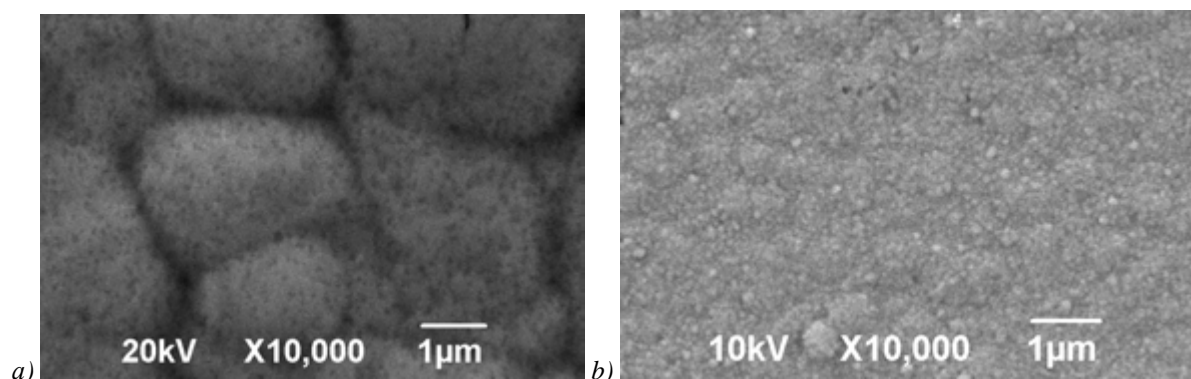
Фиг. 5.26. Влияние на плътността на тока върху процентното съдържание на кобалт в покритията от електролит 1 (Δ) и електролит 3 (\circ), при високоскоростно отлагане: (a) $200 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$; (b) $600 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$.

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).

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.

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 потенциални 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).

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

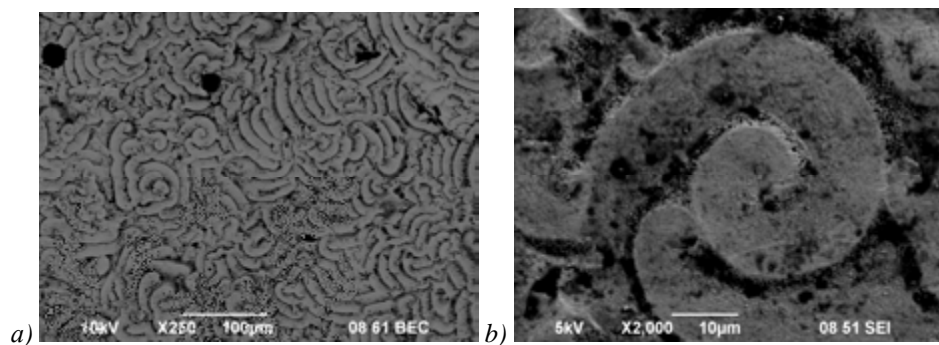
Състав на електролита	Концентрация	
	g dm ⁻³	mol dm ⁻³
Cd като CdSO ₄ ·8/3H ₂ O/Merck/	0-22	0-0,2
Ag като KAg(CN) ₂ /Degussa/	0 – 8	0 – 0,08
KCN /Merck/	0 – 65	0 – 1

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. Ин-

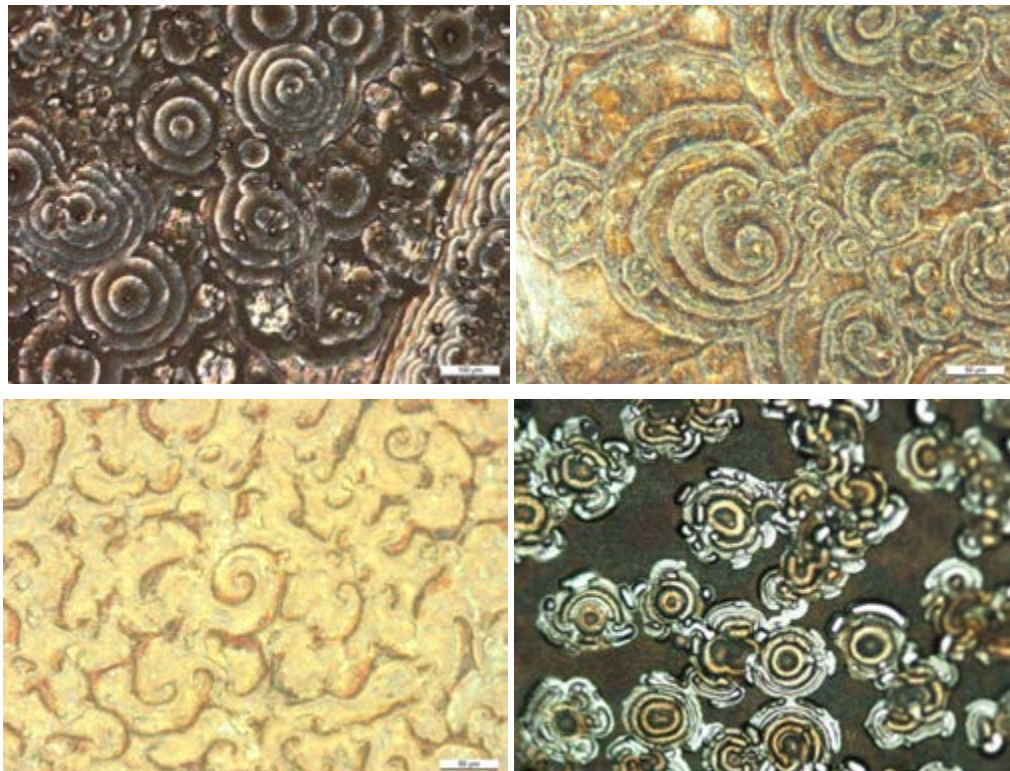
формация за комплексите на Cd и Ag в цианидните сплавни електролити информация е представена по-долу в настоящата глава.

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.



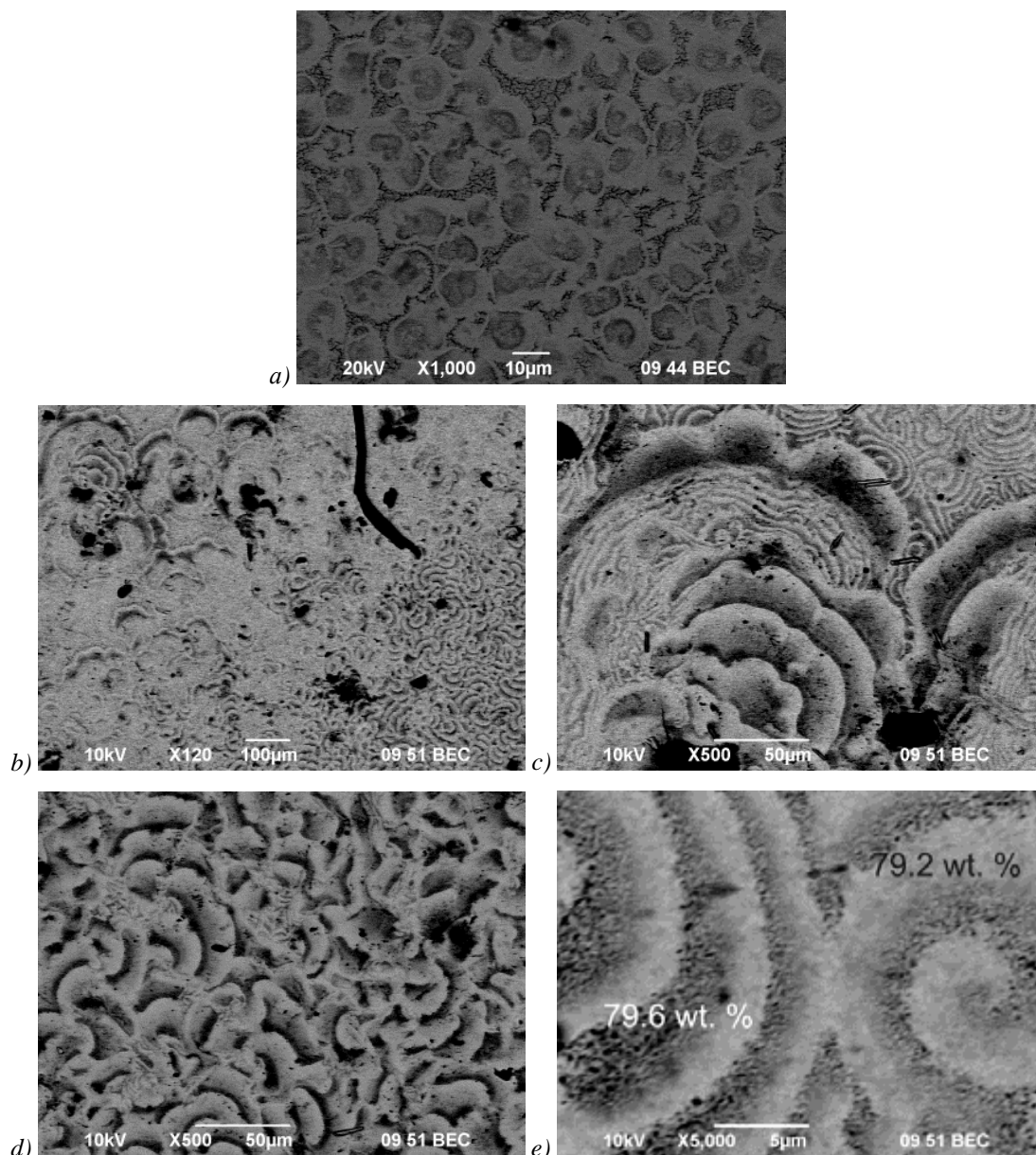
Фиг. 6.2. Електронно–микроскопски изображения на участък от фигура 6.1; (a) в режим на обратно отразени електрони, (b) в режим на вторични електрони

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



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 образца при 3 потенциала: при $-1,2\text{ V}$; $-1,5\text{ V}$ и $-1,8\text{ V}$ (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.



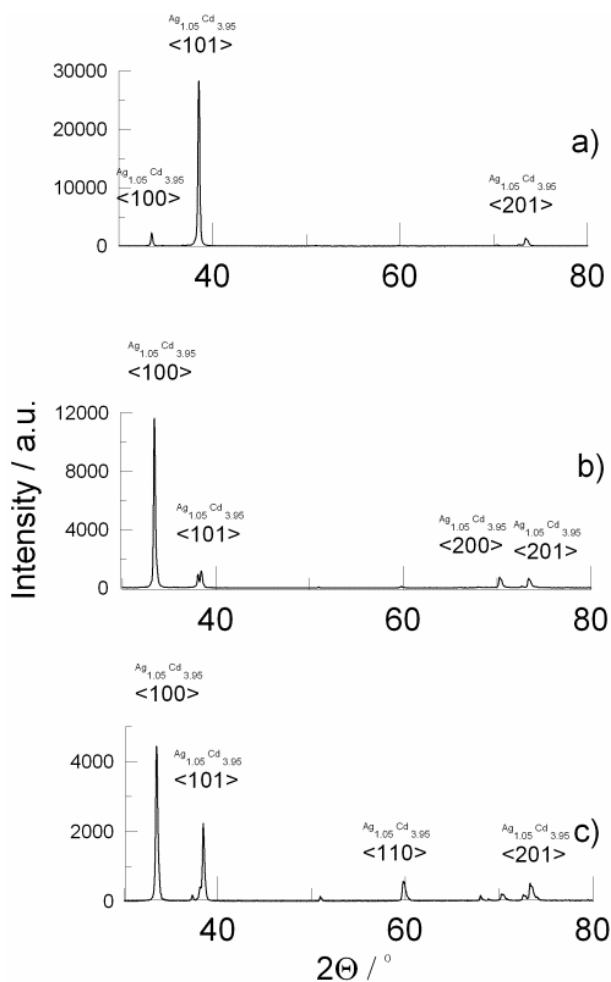
Фиг. 6.22. Електронно-микроскопски изображения на покритията, получени при различни потенциали: (a) $-1,2\text{ V}$; (b) $-1,5\text{ V}$; (c), (d) различни области от изображение на фиг. 6.22b; (e) част от област, представена на фигура 6.23c при различно увеличение.

Фигура 6.22a показва морфологията на покритие, получено при $-1,2\text{ V}$, при електроотлагането на сплавта Ag-Cd в изследвания електролит. Покритието съдържа около

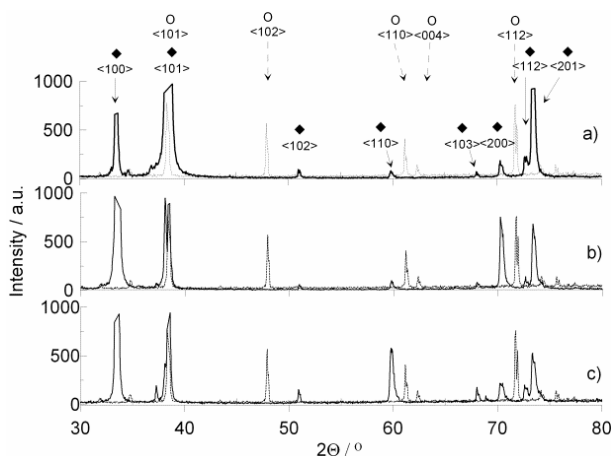
65 тегл. % Cd. Точки и детайли от не много добре оформени „мишени” се наблюдават на електродната повърхност.

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 (◆), 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 V най-интензивен е рефлексът, съответстващ на <101>-ориентация достигащ до 30 000 относителни единици (a.u.).

При следващите два образца най-силните рефлексии има ориентация <100> достигаща 12 000 единици за покрития, отложени при -1,5 V и 5 000 единици за покрития, отложени при -1,8 V.

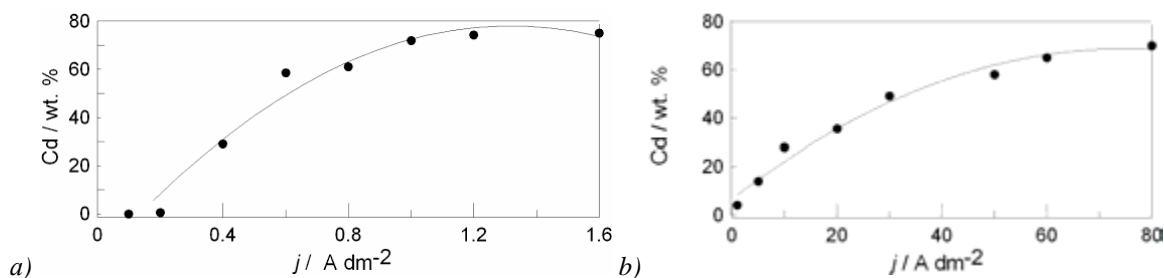
Възникналият при тази ситуация въпрос е дали наблюдаваните структури са образувани само от фазата $\text{Ag}_{1,05}\text{Cd}_{3,95}$ или от две фази – фазата на $\text{Ag}_{1,05}\text{Cd}_{3,95}$ и фазата на Cd, като пиковете им се препокриват ?

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 (a.u.), като е наложен и спектъра на покритие от чист кадмий, отложено при -1,5 V (пунктирна крива). Сравнението на дифрактограмите на кадмиевото покритие и всички спектри на сплавните покрития показват, че само кадмиевия пик би могъл да се появи на същата позиция <101> 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 <101> (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.

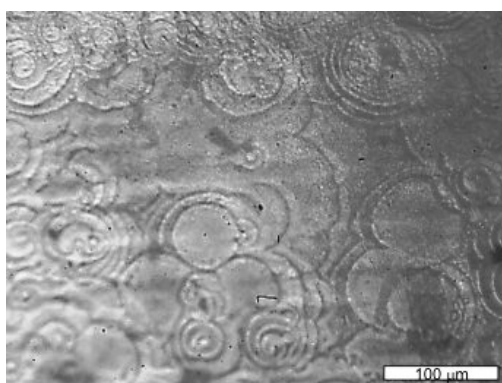
Изследването на текстурата бе осъществено по оста <101> на фазата $\text{Ag}_{1,05}\text{Cd}_{3,95}$

в трите образца, отложени при 1,2 V, -1,5 V и -1,8 V (виж фигури 6.23 и 6.24) и бе направен 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.

.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 $400 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$



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 $400 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ 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-времеви 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 линейна поляризация върху ротиращ дисков електрод. Осцилациите на потенциала, наблюдавани при галваностатични условия са най-вероятно резултат от определено алкализирание 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).

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.

7. ЕЛЕКТРООТЛАГАНЕ НА СПЛАВ КАДМИЙ-КОБАЛТ

7.1. Електролити за отлагане на сплав кадмий-кобалт

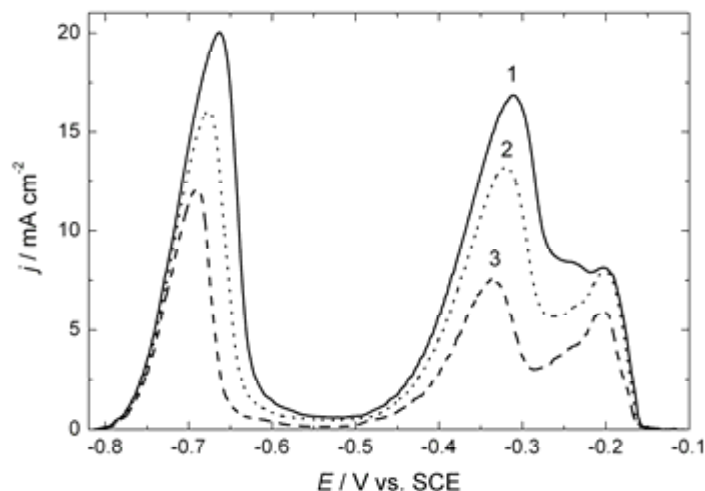
Съгласно литературните данни [1] са направени няколко опита да се получи фазова диаграма на системата Cd-Co и никой от тях не е успешен, поради невъзможността да се получат сплави с по-малко от 94 тегл.% и повече от 10 тегл.% Co [2]. В този случай стопилка с повече от 10 тегл.% Co при охлаждане показва 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 Cd₂₃Co₃ (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].

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

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 M Cd²⁺ + 0,2 M Co²⁺ + 0,2 M H₃BO₃), и определен потенциал (-1,5 V) – фиг. 7.5.



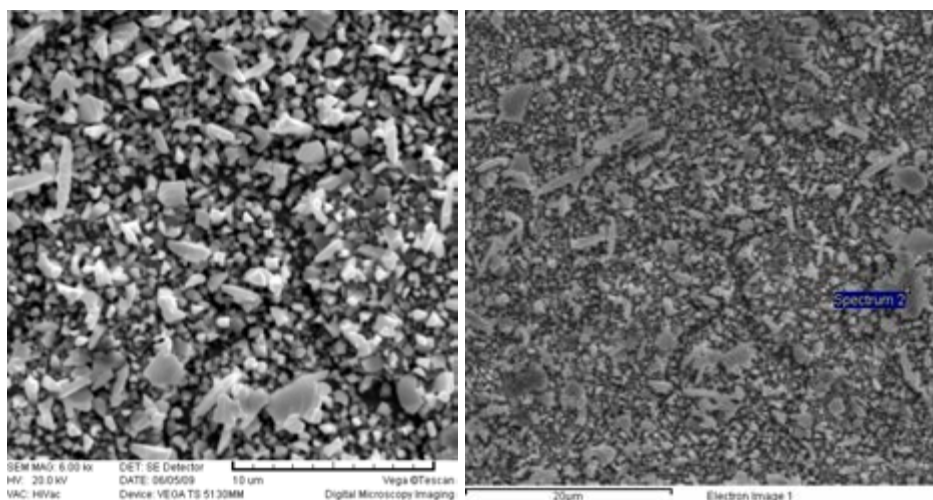
Фиг. 7.5. Анодни поляризационни криви, получени при $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$ и $\text{RPM} = 0$ в електролит, съдържащ 1 M NaCl ($\text{pH} 2$) за покрития, получени при потенциал $-1,5 \text{ V}$ при различно количество електричество $14,8 \text{ C cm}^{-2}$ (1), $10,7 \text{ C cm}^{-2}$ (2) и $6,7 \text{ C cm}^{-2}$ (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].

За определяне на повърхностната морфология и EDS анализа бе отнोजен образец, с много по-голяма дебелина – приблизително $100 \mu\text{m}$ 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. Резултатите 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 образеца е сравнително груба, с малки кристали (около $0,05 \mu\text{m}$), които покриват цялата повърх-

ност 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 волтаперометрия 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.

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.

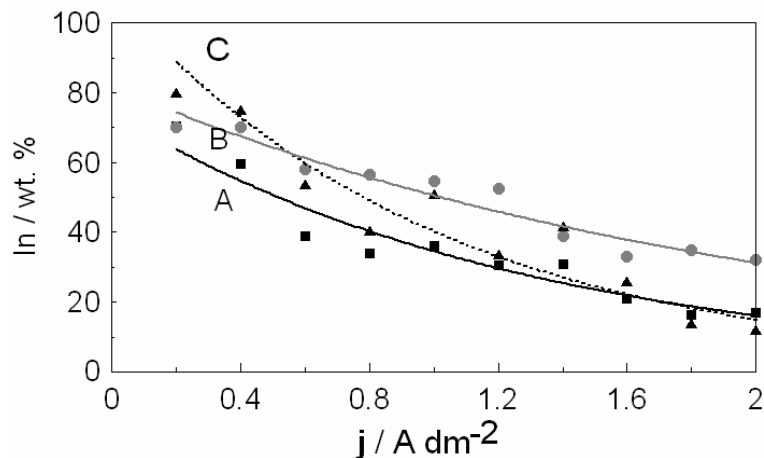
Таблица 8.2. Състав на електролити за отлагане на сплав индий-кобалт

Електролит	In като InCl_3 $\text{g dm}^{-3} / \text{mol dm}^{-3}$	Co като $\text{CoSO}_4 \cdot 7$ H_2O $\text{g dm}^{-3} / \text{mol dm}^{-3}$	$(\text{NH}_4)_2\text{HCitrate}$ /Merck/ $\text{g dm}^{-3} / \text{mol dm}^{-3}$	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

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 възможно-

то разпределение на наличните комплекси в електролитите с програмата NYSS (фигура 8.1), както и с циклично-волтаперометричните изследвания (фигура 8.2).



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

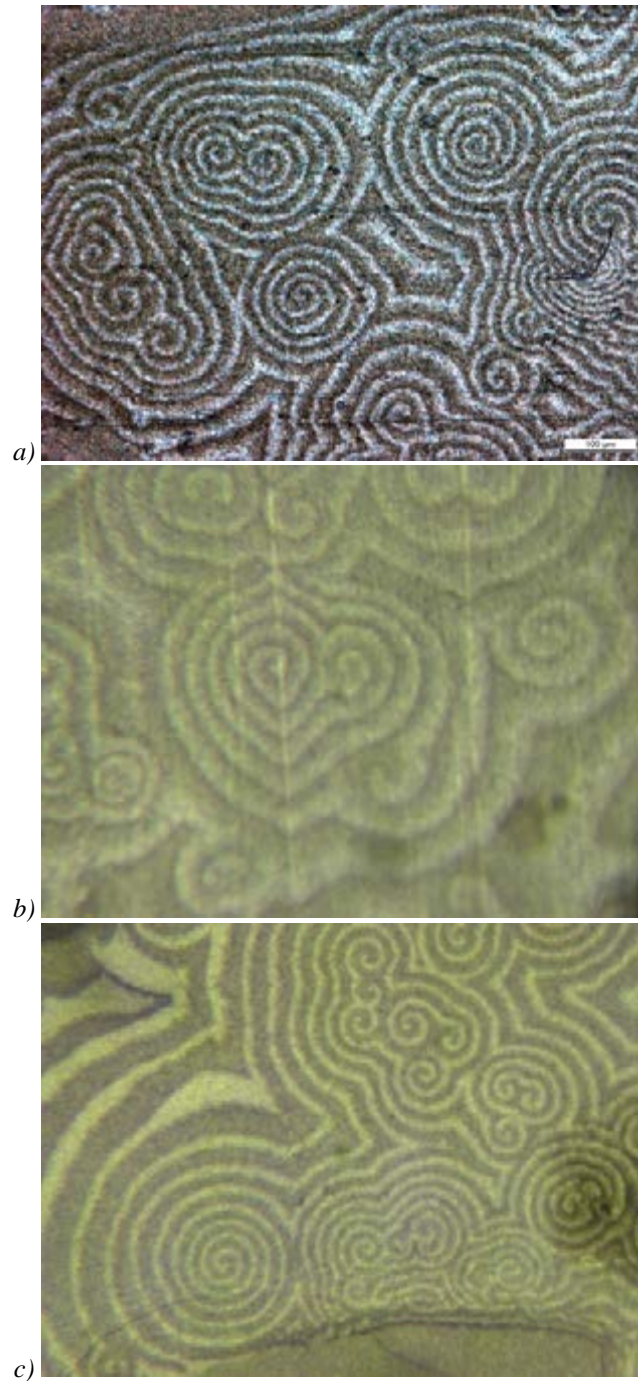
A – 0,044M In + 0,5M Co + 0,09M (NH₄)₂HCitrat e

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

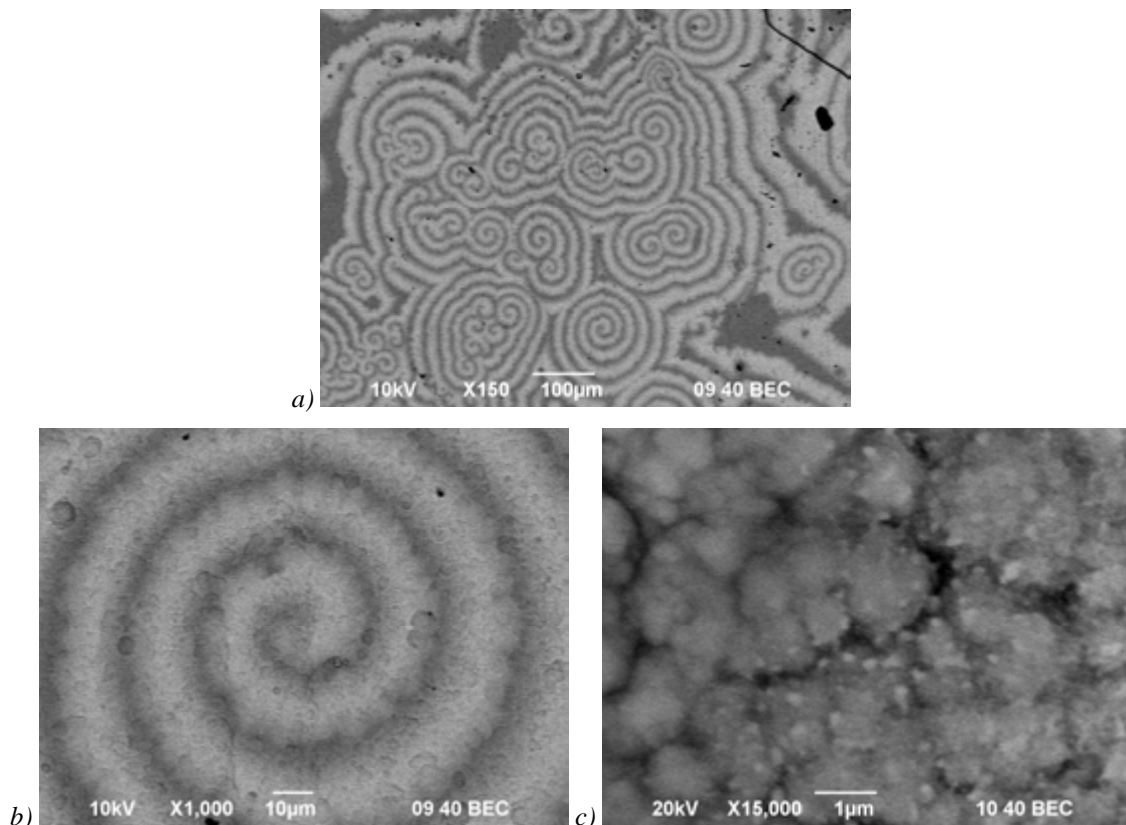
C – 0,044M In + 0,5M Co + 0,18M (NH₄)₂HCitrate + 0,024M KNaTartrate

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 пространствено-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. Оптически изображения на покрития, получени при плътност на тока 0,8- 1,2 А dm^{-2} от електролит А (а), В (b) и С (c), време на отлагане – 30 минути.



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 8.5*b*

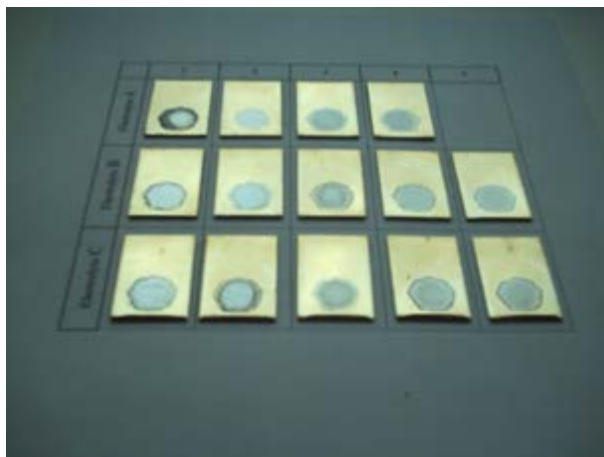
Морфологията на едно такова покритие, при различни увеличения е показано на фигура 8.5а-с. Елементният анализ показва, че съдържанието на индий в различните тъмни и светли зони не се различава много и се променя от 38 до 32 тегл %. В режим на обратно отразени електрони се установява, че светлите участъци са по-дребнозърнести 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.

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} .

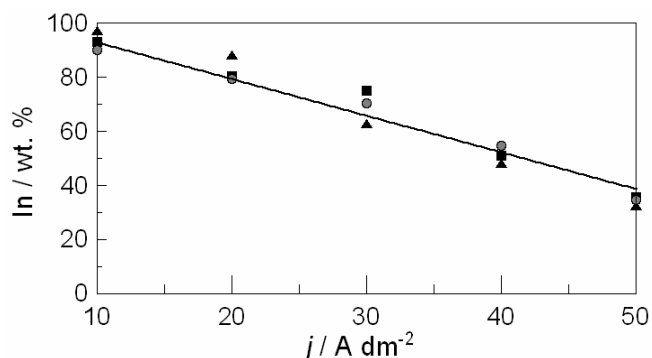
Оптичните изображения на електродите с получените покрития от електролити

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.

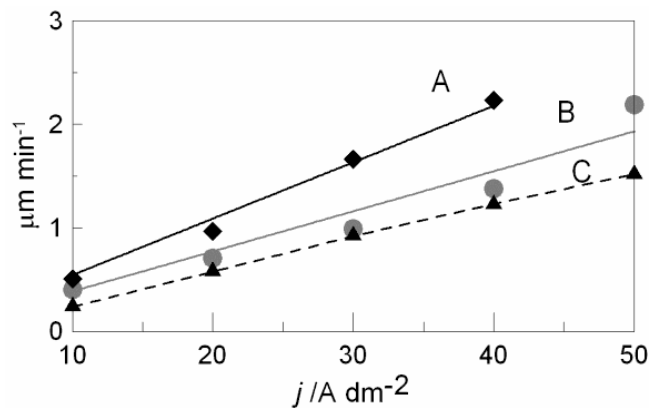


Фигура 8.8. Оптични изображения на покрития, получени в клетка за високоскоростно отлагане

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 наблюдава 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 – ▲.

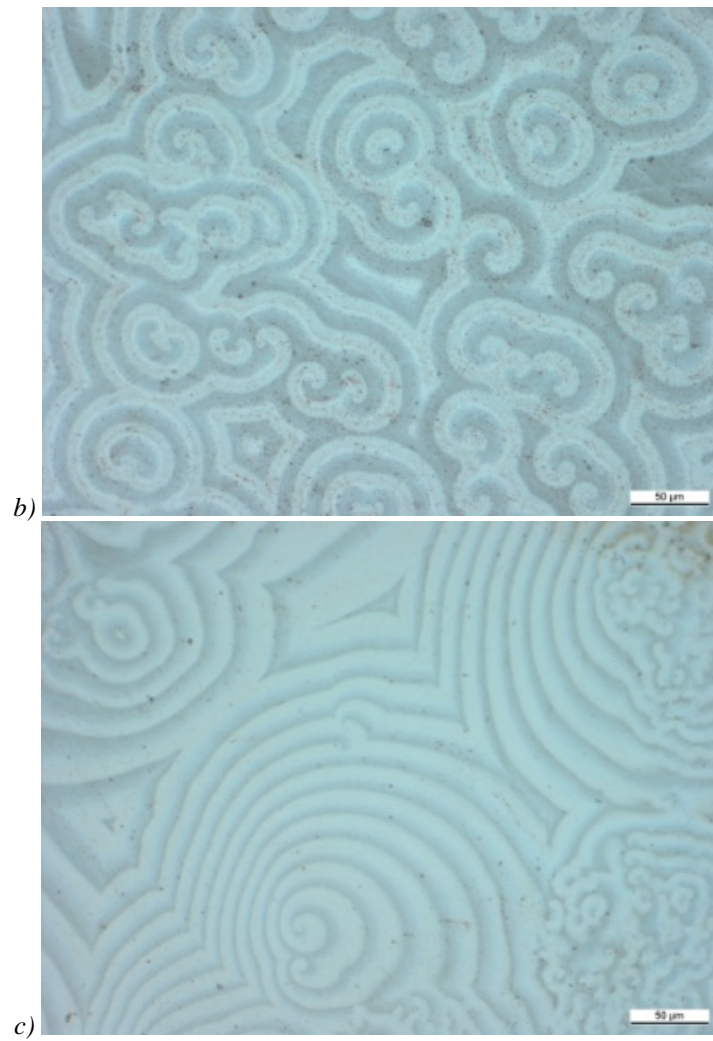


Фиг. 8.10. Скорост на отлагане на сплав Co-In в зависимост от плътността на тока при високоскоростно отлагане. Електролити А- ■, В-●, С – ▲

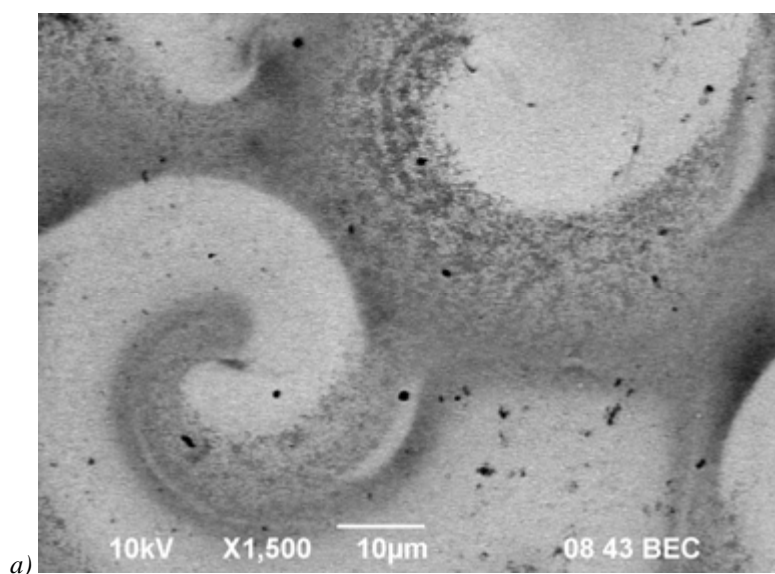
Фигура 8. 10 показва зависимостта между скоростта на отлагане и плътността на тока, при условия на високоскоростно отлагане. Високоскоростното отлагане води до увеличаване скоростта на отлагане повече от 10 пъти по сравнение с процеса на отлагане в спокоен електролит [13-15]. Най-ефективно е отлагането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

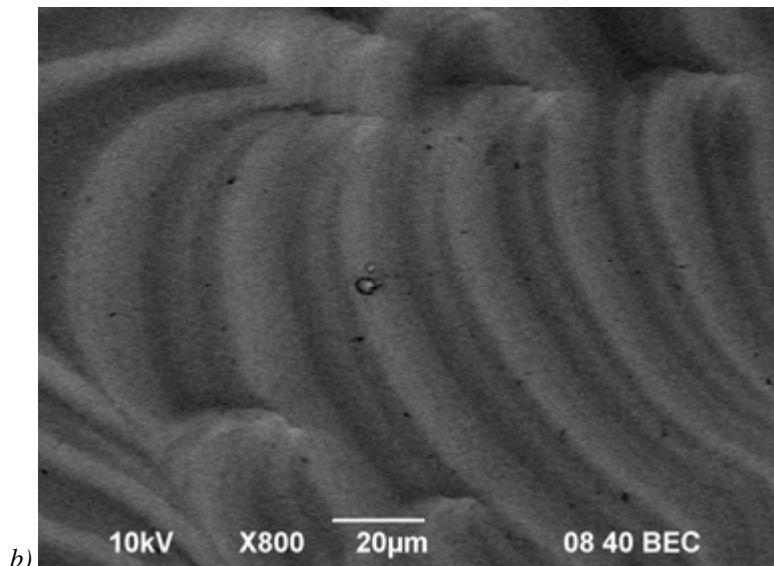




Фиг. 8.11. Оптични изображения покрития, получени в електролити при плътности на тока и време на отлагане както следва: (a) в електролит А – 30 A dm^{-2} ; 90 сек; (b) в електролит В – 40 A dm^{-2} , 72 сек; (c) в електролит С- 50 A dm^{-2} , 60 сек



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 мас-транспорт при значително по-високи плътности на тока.

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 волтаперометрия. 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.

Списък на научните публикации, включени в дисертацията:

Глава от книга

1. Ts. Dobrovolska and I. Krastev, Electrodeposition of silver-indium alloys, in: S. Kuai and J. Meng (Eds.), *Electrolysis: Theory, Types and Applications*, Nova Science Publishers, 2010, pp. 303-326.

Статии в списания с ISI импакт-фактор и SJR

1. Ts. Dobrovolska, I. Krastev, and A. Zielonka, Effect of the electrolyte composition on in and Ag-In alloy electrodeposition from cyanide electrolytes, *J. Appl. Electrochem.*, 35 (2005) 1245-1251 (IF 1.836)
2. Ts. Dobrovolska, L. Veleva, I. Krastev, and A. Zielonka, Composition and structure of silver-indium alloy coatings electrodeposited from cyanide electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005) C137-C142 (IF 2.59)
3. Ts. Dobrovolska, V. D. Jovic, B. M. Jovic, and I. Krastev, Phase identification in electrodeposited Ag-In alloys by ALSV technique, *J. Electroanal. Chem.*, 611 (2007) 232-240 (IF 2.67)
4. Ts. Dobrovolska, G. Beck, I. Krastev, and A. Zielonka, Phase composition of electrodeposited silver-indium alloys, *J. Solid State Electrochem.*, 12 (2008) 1461-1467 (IF 2.28)
5. T. Dobrovolska, I. Krastev, and A. Zielonka, Electrodeposition of silver-indium alloy from cyanide-hydroxide electrolytes, *Russ.J. Electrochem.*, 44 (2008) 676-682 (IF 0.5).
6. I. Krastev, Ts. Dobrovolska, R. Kowalik, P. Zabinski, and A. Zielonka, Properties of silver-indium alloys electrodeposited from cyanide electrolytes, *Electrochim Acta*, 54 (2009) 2515-2521 (IF 4.06)
7. B. M. Jovic, Ts. Dobrovolska, U. Lacnjevac, I. Krastev, and V. D. Jovic, Characterization of electrodeposited Cd-Co alloy coatings by anodic linear sweep voltammetry, *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 7565-7572 (IF 4.06)
8. Ts. Dobrovolska, I. Krastev, A. Zielonka, Pattern formation in electrodeposited silver-cadmium alloy, *ECS Transactions* 25 (2010) 1-9 (IF 0,23)
9. T. Dobrovolska, I. Krastev, B.M. Jovic, V.D. Jovic, G. Beck, U. Lacnjevac, A. Zielonka, Phase identification in electrodeposited Ag-Cd alloys by anodic linear sweep voltammetry and X-ray diffraction techniques, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 4344-4350 (IF 4.06)
10. T. Dobrovolska, D.A. Lopez-Sauri, L. Veleva, I. Krastev, Oscillations and spatio-temporal structures during electrodeposition of AgCd alloys, *Electrochim. Acta* 79 (2012) 162-169 (IF 4.06)
11. S. Nineva, T. Dobrovolska, I. Krastev, Properties of electrodeposited silver-cobalt coatings, *J. Appl. Electrochem.* 41 (2011) 1397-1406 (IF 1.75)

12. T.S. Dobrovolska, I. Krastev, P. Zabinski, R. Kowalik, A. Zielonka, Oscillations and self-organization phenomena during electrodeposition of silver-indium alloys. Experimental study, *Archives of Metallurgy and Materials* 56 (2011) 645-657 (**IF=0,5**)
13. N. Dimitrova, T. Dobrovolska, I. Krastev, Electrodeposition of silver-indium alloys from non-cyanide electrolytes, *Archives of Metallurgy and Materials* 58 (2013) 255-260 (**IF=0,7**)
14. I. Krastev, T. Dobrovolska, U. Lacnjevac, S. Nineva, Pattern formation during electrodeposition of indium-cobalt alloys, *Journal of Solid State Electrochemistry* 16 (2012) 3449-3456 (**IF=2,28**)
15. I. Krastev, T. Dobrovolska, Pattern formation during electrodeposition of alloys, *Journal of Solid State Electrochemistry* 17 (2013) 481-488, **IF=2,28**
16. L. Veleva, M.A. Estrella-Gutierrez, T. Dobrovolska, I. Krastev, Cobalt-indium alloys electrodeposition from citrate electrolyte and spatio-temporal patterns formation, *Revista Mexicana de Ingeniera Quimica* 12 (2013) 345-350, **IF=0,54**
17. M.A. Estrella-Gutierrez, Ts. Dobrovolska, L. Veleva, I. Krastev, Self - Organization Phenomena During Electrodeposition of Co-In Alloys, *ECS Transactions* 36 (1)(2011) 275-281, ISSN: 1938-6737 (**IF 0,229**)
18. D. A. López-Sauri, Ts. Dobrovolska, L. Veleva, M. A. Estrella-Gutiérrez, and I. Krastev, Self-Organization Phenomena During Electrodeposition of Ag-In Alloys, *ECS Transactions* 36 (1) (2011), 239-245, ISSN: 1938-6737 (**IF 0,229**).

В български списания с IF

1. Ts. Dobrovolska, R. Kowalik, P. Zabinski, and I. Krastev, Investigations of the surface morphology of electrodeposited Ag-In coatings by means of optical, scanning-electron and atomic-force microscopy, *Bulg. Chem. Commun.*, 40 (2008) 254-260 (**IF 0,28**).
2. S. Nineva, T. Dobrovolska, and I. Krastev, Electrodeposition of silver-cobalt coatings, *Bulg. Chem. Commun.*, 40 (2008) 248-253 (**IF 0,28**).
3. S.L. Nineva, T.V. Dobrovolska, I.N. Krastev, Electrodeposition of silver-cobalt coatings. Electrolytes, *Bulgarian Chemical Communications* 43 (2011) 88-95, **IF=0,28**
4. S.L. Nineva, T.V. Dobrovolska, I.N. Krastev, Electrodeposition of silver-cobalt coatings. The cyanide-pyrophosphate electrolyte, *Bulgarian Chemical Communications* 43 (2011) 96-104, **IF=0,28**

Статии в реферирани международни списания без ISI импакт-фактор

1. Ts. Dobrovolska, I. Krastev, and A. Zielonka, *Indium deposition from an alkaline solution - Part 1: Deposition from weakly-alkaline cyanide electrolytes*, *Galvanotechnik*, 95 (2004) 872-878.
2. Ts. Dobrovolska, I. Krastev, and A. Zielonka, *Electrodeposition of indium from alkaline electrolytes - Part 2: Cyclic voltammetric studies of indium electrodeposition from strongly alkaline cyanide electrolytes*, *Galvanotechnik*, 95 (2004) 1134-1141.
3. Ts. Dobrovolska, I. Krastev, P. Zabinski, R. Kowalik, A. Zielonka, *Electrodeposition of silver-indium alloys: An example of non-linear dynamic process*, *Journal of Applied Functional analysis* 6 (2011) 54-64
4. Ts. Dobrovolska, I. Krastev, A. Zielonka, *Formazione di strutture organizzate nelle leghe di argento: argento-cadmio*, *Galvanotecnica e nuove Firniture* 5 (2009): 287-289
5. S. Nineva, Ts. Dobrovolska, I. Krastev, *Electrodeposition of In-Sb, In-Co and Sb-Co alloys*, *Zastita Materijala LII-2* (2011) 80-84

Доклади, публикувани в сборници на трудове от международна конференция

1. S. Nineva, Ts. Dobrovolska, and I. Krastev, *Electrodeposition of silver-cobalt alloys from a single cyanide-pyrophosphate bath*, *Book of papers. Nanoscale Phenomena and Structures. NPS'08* (ed. Kashchiev, D.) Prof. M. Drinov Academic Publishing House M. Drinov, Sofia (2008), 257-261.
2. Ts. Dobrovolska, V. D. Jovic, B. M. Jovic, and I. Krastev, *Investigation of spatio-temporal structures in electrodeposited Ag-In alloy using anodic linear sweep voltammetry*, *Book of papers. Nanoscale Phenomena and Structures. NPS'08* (ed. Kashchiev, D.) Prof. M. Drinov Academic Publishing House M. Drinov, Sofia (2008), 257-261.
3. Ts. Dobrovolska, I. Krastev, and A. Zielonka, *Pattern Formation in Electrodeposited Silver-Cadmium Alloys*, *Imenauer University of technology 2009*, ISBN: 978-3-938843-45-1, 2009, pp. 236-243.

Резултатите, включени в дисертацията, са представени с устни

доклади на следните конференции:

1. Properties of Silver-Indium Alloys Electrodeposited from Cyanide Electrolytes, **EUROINTERFINISH 2007** “Nanotechnology and Innovative Coatings”, 18-19 October 2007, Athens, Greece, Abstracts, p. 21; I.Krastev, Ts. Dobrovolska, R. Kowalik, P. Zabinski and A. Zielonka

2. Investigations of the surface morphology of electrodeposited Ag – In coatings by means of optical, scanning – electron and atomic – force microscopy; **6th International Workshop on Electrodeposited Nanostructures (EDNANO)**, 27-28 November 2008, Berndorf, Austria , lecture in session 3; Ts. Dobrovolska, R. Kowalik, P. Zabinski and I. Krastev

3. Self-organization phenomena during electrodeposition of some silver alloys - 10-14 September 2008, Sofia, Bulgaria, **6th International Conference of the Chemical Societies of the South–East European countries, Science and Innovation**, Book of Abstracts p. 12; Ts. Dobrovolska and I. Krastev

4. Pattern formation in electrodeposited silver-cadmium alloys, **54 International Scientific Colloquium, TU Ilmenau, Germany**, 07-11 September 2009, “Information technology and electrical Engineering –Devices and systems, materials for the future”, Abstracts, ID-236; Ts. Dobrovolska, I. Krastev, A. Zielonka.

5. Pattern Formation during Electrodeposition of Some Silver Alloys, **216th, Electrochemical Society Meeting, Vienna, Austria** - 04 -09 October (2009); Abstract 2413, Ts. Dobrovolska, I. Krastev and A. Zielonka (поканен доклад)

6. Electrodeposition of silver – indium alloys: An example of non – linear dynamic processes **3rd International Interdisciplinary Chaos Symposium on CHAOS and Complex System**, Istanbul – Turkey, 21-24 May 2010; Ts. Dobrovolska, I. Krastev, P. Zabinski, R. Kowalik, A. Zielonka

7. Self-organized structure formation and phase identification in electrodeposited silver-cadmium, silver-indium and cobalt-indium alloys, **II International Congress “Engineering, Ecology and Materials in Processing Industry”**, 09-11.03.2011, Jahorina, Bosnia and Herzegovina; Ts. Dobrovolska, (пленарен доклад)

8. Phase Identification of Patterned Structures by ALSV and X-ray Techniques Workshop **NEW TRENDS IN ELECTROCHEMISTRY**, 25-28.08.2011, Merida, Mexico; Ts. Dobrovolska, (поканен доклад)

9. Self-organization phenomena during electrodeposition of some alloys **11th International Symposium on Electrochemical / Chemical reactivity of Metastable Materials** „Chemistry for Materials Science” 12-14 September 2012, Краков, Полша, Ts. Dobrovolska (Поканен доклад)

10. Self-organized structure formation and phase identification in electrodeposited silver-cadmium, silver-indium and cobalt-indium alloys, **II International Congress “Engineering,**

Ecology and Materials in Processing Industry”, 09-11.03.2011, Jahorina, Bosnia and Herzegovina; I. Krastev, Ts. Dobrovolska (пленарен доклад)

11. Self-organisation Phenomena during Electrodeposition of Indium-Cobalt Alloys, **EAST-MINDE FORUM**, 7-9 March, 2011, Vienna, Austria; Ivan Krastev and Ts. Dobrovolska.

12. Pattern Formation during Electrodeposition of Alloys, **INTERFINISH 2012, XVIII World Congress and Exhibition**, November 14-16, Milano, Italy; I. Krastev and Ts. Dobrovolska.

13. Self-organized Structure Formation and Phase Identification in Electrodeposited Ag-Cd, Ag-In and Co-In Alloys, **Софийски Електрохимични дни 2012**, 10-13 декември 2012; Ts. Dobrovolska and I. Krastev (поканен доклад).

14. Phase Identification of Patterned Structures by ALSV and X-ray Techniques, **NANO-COATINGS 2013**, 8-9 July, 2013, Milano, Италия; I. Krastev and Ts. Dobrovolska.

15. Self-organisation phenomena during electrodeposition of silver-indium alloys, 10th **International Workshop on Electrodeposited Nanostructures EDNANO 2014**, Oberwesel, Germany, 20-22 March, 2014, Ts. Dobrovolska

Д-р Цветина Доброволска е доцент в ИФХ-БАН, Изследванията, включени в дисертационния труд са проведени предимно в ИФХ-БАН. Някои от изследванията са проведени във Forschungsinstitut fuer Edelmetalle und Metallchemie, Schwaebisch Gmuend, Германия, AGH –Университет по наука и технологии – Краков, Полша, Институт по електроника – БАН и др.

Наукометрични показатели:

В дисертацията са включени 31 публикувани труда, от тях 1 глава от книга, 18 публикации в чуждестранни списания с импакт-фактор, 4 – в български списания с импакт-фактор, 5 - в реферирани списания без импакт-фактор, 3–доклади от международни конференции.