

БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ
ИНСТИТУТ ПО ФИЗИКОХИМИЯ „АКАДЕМИК РОСТИСЛАВ КАИШЕВ”

Светла Ленинова Нинева

**ЕЛЕКТРОХИМИЧНО ОТЛАГАНЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НА
ПОКРИТИЯ ОТ СПЛАВ СРЕБРО-КОБАЛТ**

АВТОРЕФЕРАТ

на дисертация

за

ПРИСЪЖДАНЕ НА ОБРАЗОВАТЕЛНАТА И НАУЧНА СТЕПЕН

„ДОКТОР”

01.05.14 – Електрохимия (вкл. химически източници на ток)

Научен ръководител: проф. дхн Иван Кръстев

Председател на НЖ: проф. дхн Иван Кръстев

Рецензенти: проф. дхн Стефан Армянов
проф. дхн Асен Гиргинов

Членове на НЖ: проф. дхн Райчо Райчев
доц. д-р Любомир Петков

София, 2011

Дисертационният труд е написан на 115 машинописни страници и съдържа 58 фигури, 9 таблици и 145 цитирани литературни източника. Номерата на фигурите, таблиците и литературните източници в автореферата съвпадат с тези в дисертацията.

Защитата ще се състои в Заседателната зала на блок 11 на БАН, ул. Акад. Г. Бончев, II-ри етаж, на открито заседание на Научното жури. Материалите са на разположение на интересуващите се в канцеларията на Института по физикохимия, стая 402, както и на интернет – страницата на ИФХ БАН www.ipc.bas.bg.

1 ЛИТЕРАТУРЕН ОБЗОР

Производството на сплави на среброто дава възможност за намаляване на разхода му, както и за получаване на нови материали с интересни свойства. При тях се очаква да запазят част от най-приложимите свойства на среброто, от една страна, а от друга – да придобият нови желани характеристики, нетипични за него. Изключителните топло- и електропроводимост на среброто се запазват и когато този метал е нанесен като галванично покритие върху различни подложки. Поради това електроотлагането му е широко разпространен и добре изучен процес.

Първоначалният интерес към кобалтовите покрития е продиктуван от декоративните и корозионно-защитните свойства на кобалта, както и от високите нива на термо- и износоустойчивост на този метал [54,55]. През 60-те години на миналия век интересът към електроотлагането на кобалта и неговите сплави е продиктуван все по-често и от техните магнитни свойства [55,56].

Електроотлагането на сплавта сребро-кобалт е изследвано сравнително слабо. В обзорната и справочна литература съществуват оскъдни данни относно отлагането на сплавта [97]. Вероятната причина е голямата разлика в потенциалите на двата метала, както и невъзможността да се приготвят стабилни електролити с висока концентрация на металите в тях. Разликата от близо 1,1 V между стандартните електродни потенциали на простите йони на двата метала (Ag^+ и Co^{2+}), налага използването на комплексни съединения за сближаване на потенциалите на отлагане на двата елемента.

Първите два и вероятно единствени патенти за отлагане на сплав сребро-кобалт се публикувани началото на 20-ти век. В обзорната си книга [97], А. Бренер определя твърденията в двата патента като неясни. Освен споменатите по-горе патенти, в главата обобщаваща „Сребърни сплави на металите от желязната група”, има цитирани само още две работи, публикувани в списания през 30-те години на 20-ти век.

През 1968 г. излиза от печат работата на група руски учени, известни в областта на електроотлагане на сплави на благородните метали, която се занимава и с изследване на електроотлагането на сплав сребро-кобалт [101]. Те работят с цианидно-пирофосфатен електролит за отлагане на сплав сребро-кобалт.

С това за дълъг период от време (близо 30 години) приключват данните в литературата за изследвания на този електролит и получените от него покрития.

Изследванията върху отлагането на сплавта или системата от тези два метала (сребро и кобалт) след 1995 г., добили по-висок в сравнение с предходния период интензитет, се дължат във висока степен на интереса към магнитните или зависимите от магнитните характеристики електрични свойства (магнитосъпротивление).

Това, което може да бъде обобщено на база на направения обзор на съществуващите в литературата данни за електролити за отлагане на покрития от сплав сребро-кобалт, е:

- сравнително малко на брой електролити, като повечето изследвания са проведени основно от модификации на два от тях [101,106];
- само за покритията от един от тези електролити, има някакви измерени други свойства, освен магнитните [101];
- само за един (и в двете му модификации) електролит, има данни за влиянието на плътността на тока върху състава на отложените от него сплавни покрития при галваностатичен режим [101,102].

2 ЦЕЛ И ЗАДАЧИ

Настоящият дисертационен труд има за цел изследването на влиянието на условията на отлагане върху електрохимичните процеси, състава, структурата и свойствата на галванично получени покрития от сплав сребро-кобалт.

За постигане на тази цел беше необходимо решаването на следните задачи:

1. Подбор на електролит за електрохимично получаване на сплавни покрития сребро-кобалт.
2. Установяване влиянието на компонентите върху електродните процеси при отлагането на сребро и кобалт, самостоятелно и съвместно.
3. Изследване влиянието на условията на електролиза върху структурата и състава на сплавните сребърно-кобалтови покрития.
4. Изследване на свойствата на електроотложени покрития от сплав сребро-кобалт.

3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ МЕТОДИ

Съставът на изследваните цианидно-пирофосфатни електролити е представен в Таблица 5:

Таблица 5. Състав на цианидно-пирофосфатните електролити

Състав	Количество, g dm ⁻³					
	Електролит 1	Електролит 2	Електролит 3	Електролит 4	Електролит 5	Електролит 6
Ag като KAg(CN) ₂	1	2	1	1	1	1
Co като CoSO ₄ ·7H ₂ O	5	15	5	5	5	5
K ₄ P ₂ O ₇	100	300	100	100	100	100
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ ·H ₂ O	-	-	2	4	6	2
2-Butyne-1,4-diol	-	-	-	-	-	0,3
pH	9,2	9,2	8,9	8,8	8,7	8,9

Съставът на тиосулфатно-тартаратния електролит за отлагане на сребърно-кобалтови покрития е представен в Таблица 6:

Таблица 6. Състав на тиосулфатно-тартаратен електролит

Състав	Количество, g dm ⁻³
Ag като AgMS	1-3
Co като CoSO ₄ ·7H ₂ O	10
Na ₂ S ₂ O ₃	8-24
KNaC ₄ H ₄ O ₆	40
PEG ₃₀₀₀	1
pH	4,5

Процедурата на приготвяне на изследваните електролити е описана в експерименталната част на дисертационния труд.

Електродните процеси при отлагането и разтварянето на кобалта, среброто и сплавта са изследвани с метода на цикличната волтаперометрия. Експериментите са проведени в стъклена триелектродна клетка с обем 100 cm³ при стайна температура и при 50 °C без разбъркване на електролита. Работните електроди с площ 1 cm² и 0,071 cm² (повърхността на използвания ротиращ дисков електрод, със скорост на въртене 500 rpm) както и двата противоелектрода са изработени от платина. При някои изследвания е използван златен електрод. Използван е сребърно-хлориден (Ag|AgCl) сравнителен електрод, чийто потенциал спрямо нормалния водороден електрод е E_{Ag|AgCl} = 0,197 V.

Експериментите са проведени с компютърно управляеми потенциостат-галваностати: модел 263A на Princeton Applied Research с програмата за корозионни изследвания SoftCorr II, както и GAMRY Reference 600 на Gamry Instruments, с програмата PHE 200, версия 5.5. Обичайната скорост на развивка, при която са направени изследванията е 25 mV s⁻¹.

Чрез метода на линейната поляризация, с описания по-горе компютърно управляем потенциостат-галваностат 263A (PAR), е изследвано разтварянето на сребро (чисто 99,9%, металургично) и сребърно покритие в различни разтвори.

За определяне формите на съществуване на елементите в цианидно-пирофосфатен електролит за електрохимично отлагане на сплавни покрития Ag-Co е използван термодинамичен йон-асоциативен модел (компютърна програма PHREEQCI v.2.14).

Инфрачервените спектри на утайките са регистрирани в обхвата $1200-400\text{ cm}^{-1}$ със спектрометър Nicolet-320 FTIR чрез използване на техниката за таблетирание на изследваните вещества с KBr.

Измерванията с ядрено-магнитен резонанс са проведени на спектрофотометър Bruker Advance II+ 600 NMR при 293 K (Ultrasield™ magnet D 262/54, 14.09 T; Software - Topspin 2.1, NMR Guide).

Покритията са отлагани в електролизната клетка с обем 100 или 400 cm^3 при стайна температура или $50\text{ }^\circ\text{C}$ при галваностатични или потенциостатични условия. Използвани са подложки от мед и месинг.

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

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

Напречният строеж на покритието е изследван с оптичен и сканиращ електронен микроскоп (SEM) след изготвяне на шлифове от покритията.

Изследванията, свързани с високоскоростното електроотлагане са проведени в специално експериментално оборудване Jet-lab.

Вътрешните напрежения са измервани *in situ* по метода на едностранно галванизирания огъващ се катод.

Контактното съпротивление (R_Ω) е измерено с апарат микроометър Resistomat 2323 (Burster) при сила на натиск 2 N.

Силите на осъществяване на контакт щифт-букса (F) с апарат Zwick/Roell Z 2,5 при дължина на пътя 11 mm.

Микротвърдостта на отложените покрития (Hv) е измервана с апарат Polyvar, при натоварване 0,005 кр, на 5 различни места в напречен шлиф на покритията и е пресмятана средната аритметична стойност от измерените резултати.

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

Износоустойчивостта на покритията е определена по метода на Bosch-Weinmann, като са използвани пробите от измерванията на вътрешните напрежения.

За провеждането на измервания на магнитосъпротивлението, свободната повърхност на отложеното сребърно-кобалтово покритие (~1 μm , 20 тегл.% кобалт) се залепва към фолио от полипропилен. Медната подложка се ецва в FeCl_3 след което образецът се измива трикратно с дестилирана вода. Измерването е направено с "Lock-in" усилвател SR510 на фирмата Stanford Research Systems, при честота 49 kHz и сила на тока 1 μA , по 4-точкова схема. Магнитно поле със сила 0,44 T, перпендикулярно на посоката на тока, е приложено към образца от постоянен магнит NdFeB.

4 ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РЕЗУЛТАТИ

4.1 Подбор на електролит

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

- използвани вещества - достъпни;
- условия на работа/отлагане - реални;
- данни за получено покритие (макар и непълни) - налични;
- недобре изучен електролит и процес, липса на данни за структурата на покритията;
- малко данни за изследвани свойства на покрития, получени от електролита.

Едновременно с изследванията върху цианидно-пирофосфатния електролит, бяха продължени експериментите, свързани с разработването на нов сребърно-кобалтов

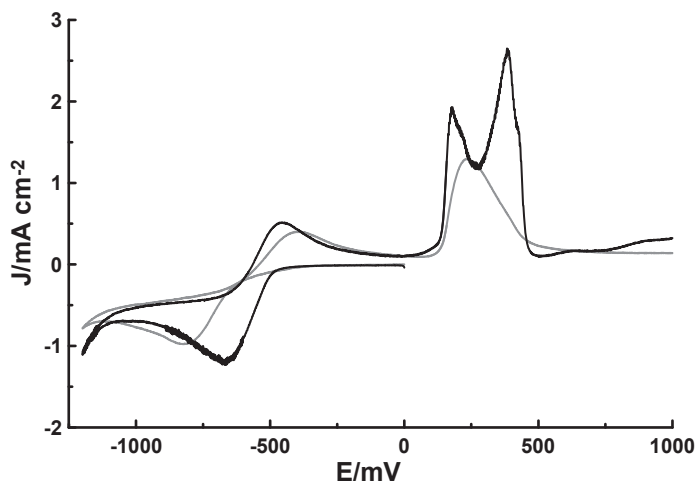
електролит. Двете водещи цели в това изследване бяха – подмяна на цианидната сол на среброто и повишение на металната концентрация.

4.2 Отлагане на сплав Ag-Co от цианидно-пирофосфатен електролит

4.2.1 Електродни процеси в електролитите и морфология на получените от тях покрития

Електродни процеси и морфология при стайна температура

Електролит 1



Фиг. 3. Циклични волтамперометрични криви във водни разтвори на:

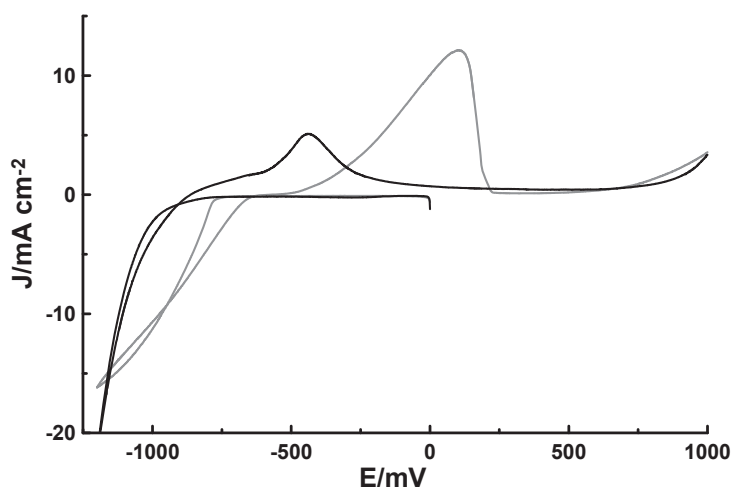
a. 1 g dm^{-3} Ag като $\text{KAg}(\text{CN})_2$ – сива крива;

b. 1 g dm^{-3} Ag като $\text{KAg}(\text{CN})_2$ и 100 g dm^{-3} $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – черна крива.

Сребърното покритие, образувано по време на катодния цикъл, се разтваря главно при потенциали около втория аноден максимум. Първият аноден максимум е свързан с образуване на пасивен слой от неразтворими съединения на среброто [2,4].

Отлагането на среброто в присъствие на калиев пирофосфат (фиг. 3, черна крива) се характеризира с катоден максимум при -660 mV , което показва деполяризация с 160 mV спрямо изследвания разтвор на $\text{KAg}(\text{CN})_2$ (фиг. 3, сива крива). Би могло да се предположи, че при концентрация 1 g dm^{-3} сребро под формата на $\text{KAg}(\text{CN})_2$ и 100 g dm^{-3} калиев пирофосфат, много здравият комплекс на среброто с цианида ($K_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-1}} = 8 \times 10^{-22}$ [122,131]) е частично отслабен/разрушен, поради високата концентрация на другия комплексообразувател. Вторият аноден пик на волтамограмата, е разположен в същия обхват от потенциали както този при електролита без пирофосфатни йони. Разликата е във

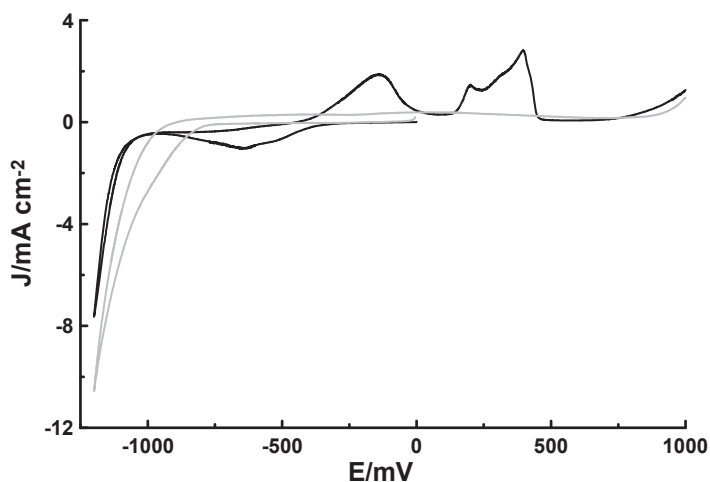
формата на пика, който в присъствие на пирофосфат е раздвоен в интервала от +100 mV до +500 mV.



Фиг. 4. Циклични волтамперометрични криви във водни разтвори на:
a. 5 g dm^{-3} Co като $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – сива крива;
b. 5 g dm^{-3} Co като $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 100 g dm^{-3} $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – черна крива

Отлагането на кобалт, в присъствие на пирофосфатни йони в електролита като комплексообразувател, започва при потенциали, изместени с около 180 mV в отрицателна посока (поляризиран процес) в сравнение с разтвора в тяхно отсъствие (фиг. 4, черна крива). Потенциалите на разтваряне са изместени с 500 mV в отрицателна посока, спрямо разтварянето в отсъствие на пирофосфатни йони, което се дължи на силния ефект на комплексообразуване. Анодният пик е по-малък в присъствие на пирофосфат, което се дължи на разтварянето на по-малко количество от отложения в катодния период метал, отколкото при електролит съдържащ единствено кобалтова сол. Причина за това са процесите на поляризация и инхибиране по време на отлагането на кобалта от комплексния електролит.

Електроотлагането на сплав сребро-кобалт е от регулярен тип, съгласно класификацията на А. Бренер [97], т.е. по-благородният метал – среброто, се отлага преимуществено.



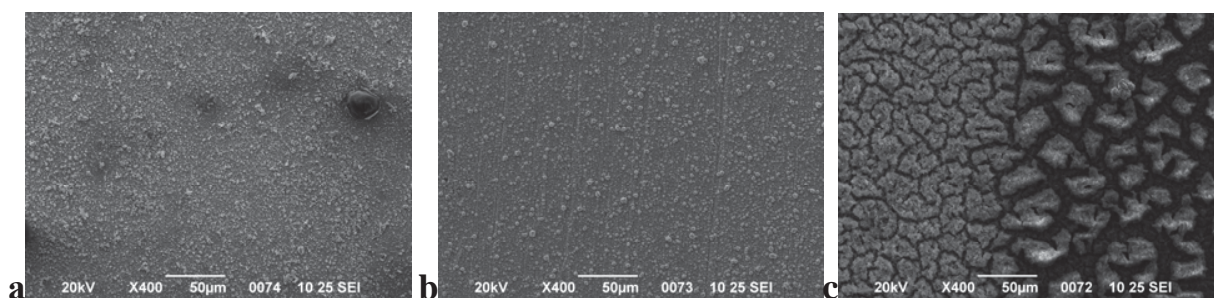
Фиг. 5. Циклични волтамперометрични криви във водни разтвори на:

a. $100 \text{ g dm}^{-3} \text{ K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – сива крива;

b. $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ Ag}$ като $\text{KAg}(\text{CN})_2$, $5 \text{ g dm}^{-3} \text{ Co}$ като $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $100 \text{ g dm}^{-3} \text{ K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (електролит 1) – черна крива

Отлагането на среброто от сплавен електролит (фиг. 5, черна крива) започва при положителни потенциали, в сравнение с електролит, несъдържащ кобалт. Съотлагането на кобалта започва след -950 mV , т.е. след достигане на потенциала на отлагане на чистия кобалт. В анодната част се наблюдава пик на разтваряне на кобалт от сплавта, който е изместен в положителна посока спрямо пика на разтваряне на чистия кобалт. Вторият разцепен аноден пик може да бъде ясно дефиниран като разтваряне на чисто сребърно покритие (сравни с фиг. 3, черна крива).

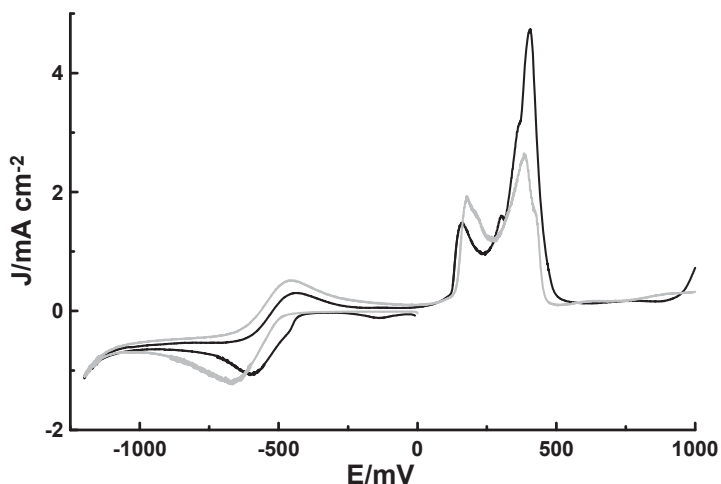
Повърхността на галваностатично отложените сплавни покрития се изменя в зависимост от работната плътност на тока. При ниски плътности на тока ($0,2 \text{ A dm}^{-2}$), покритията съдържат 11-16 тегл.% кобалт (фиг. 6а). На вид са тъмно сиви, матови и компактни. Покрития, отложени при $0,4 \text{ A dm}^{-2}$, са тъмно сиви и на места некомпактни (прегоряли) (фиг. 6б и 6с).



Фиг. 6. SEM изображения на сплавни покрития, отложени при:
a. $0,2 \text{ A dm}^{-2}$; **b.** $0,4 \text{ A dm}^{-2}$ – компактна зона; **c.** $0,4 \text{ A dm}^{-2}$ – прегоряла зона

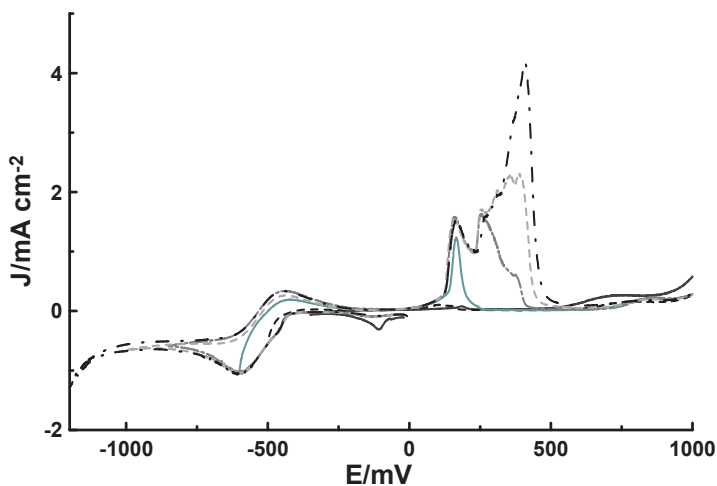
Електродни процеси и морфология при 50°C

Електролит 1



Фиг. 7. Циклични волтамперометрични криви във водни разтвори на $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ Ag}$ като $\text{KAg}(\text{CN})_2$ и $100 \text{ g dm}^{-3} \text{ K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ при:
a. стайна температура – сива крива;
b. 50°C – черна крива

При повишена температура, единственият катоден пик е леко изместен в положителна посока, спрямо този получен при стайна (около 60 mV разлика), което е очакван ефект на температурата – деполяризация на процеса. В анодната област не се наблюдава значително изместване на двата пика при повишена температура.

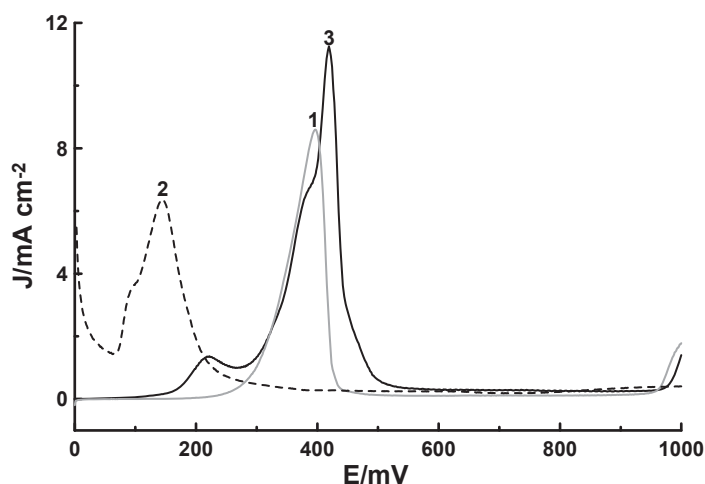


Фиг. 8. Циклични волтамперометрични криви във водни разтвори на $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ Ag}$ като $\text{KAg}(\text{CN})_2$ и $100 \text{ g dm}^{-3} \text{ K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, направени при смяна на посоката на обръщане на сканирането при различни катодни потенциали

С цел да се изясни природата на раздвоения пик на разтваряне, са проведени волтамперометрични изследвания с промяна в посоката на сканиране при различни катодни потенциали. Кривите, получени при изследването са представени на фигура 8. С увеличаване на количеството отложено в катодния период сребро, се появява и нараства

по-положителното рамо на втория аноден пик. Разцепването на пика би могло да се обясни със свързване на разтвореното сребро с различните аниони, съществуващи в разтвора – цианидните и пирофосфатните.

Изследванията за изясняване на раздвоения пик са продължени с експерименти, свързани с разтваряне на много тънко сребърно покритие в различни по състав електролити по метода на анодната линейна сканираща волтаперометрия (ALSV), при която се използват различни разтвори, с цел характеризирание на покритието и разтварянето му в различни електролити [137].



Фиг. 9. Разтваряне на тънки сребърни покрития във водни разтвори на:

1 – $100 \text{ g dm}^{-3} \text{ K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – сива крива;

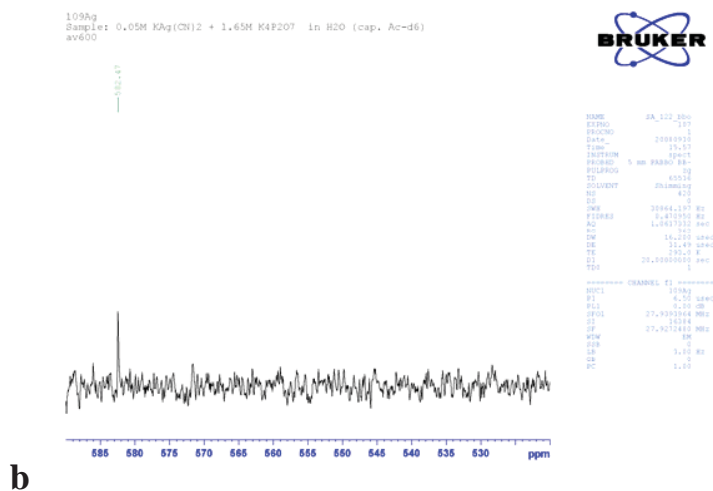
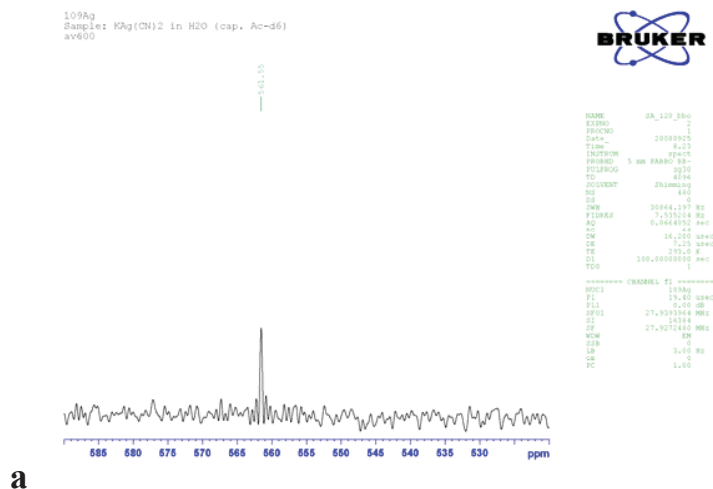
2 – $1,207 \text{ g dm}^{-3} \text{ KCN}$ и $100 \text{ g dm}^{-3} \text{ K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – прекъснатата крива;

3 – $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ Ag}$ като $\text{KAg}(\text{CN})_2$ и $100 \text{ g dm}^{-3} \text{ K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – черна крива

Кривите, представени на фигури 8 и 9 водят до заключението, че разтварящото се сребро, когато е в малки количества, се свързва с освободения по време на редукцията на катодния период цианид. Това се изразява в появата на по-отрицателната част на раздвоения втори аноден пик. При по-голямо количество отложено сребро (в случаи на водене на процеса до по-отрицателни потенциали), при разтварянето, в зависимост от количеството, среброто започва да се свързва с пирофосфатните аниони, в резултат на което се увеличава по-положителната част на раздвоения пик (фиг. 8).

Наличните данни и изследвания не дават обяснение на ефекта на деполяризация на редукцията на цианидното сребро в присъствие на пирофосфатни йони.

За изясняване на възможните химически взаимодействия на сребърния метален йон с цианидните и пирофосфатните лиганди, бяха проведени изследвания на връзките и влиянията на съединенията в електролита чрез ядрено-магнитен резонанс (ЯМР).



Фиг. 10. ЯМР-спектри (спрямо атома на среброто) на водни разтвори на:

a. $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KAg(CN)}_2$;

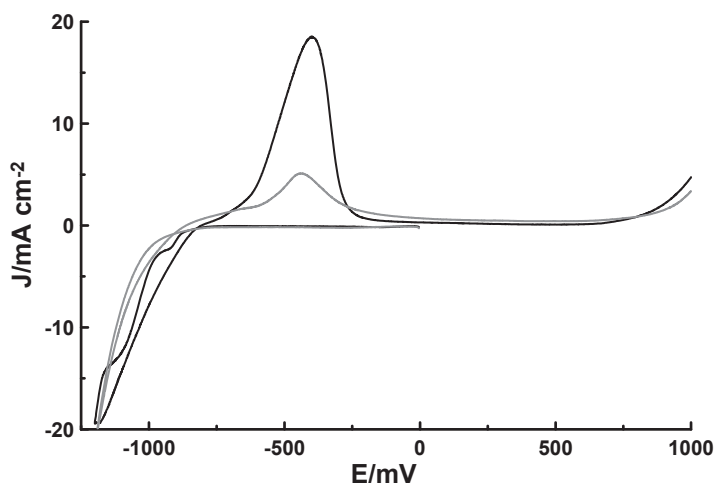
b. $0,05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KAg(CN)}_2$ и $1,65 \text{ mol dm}^{-3} \text{ K}_4\text{P}_2\text{O}_7$

Бяха изследвани ЯМР-спектрите на водни разтвори на калиево-сребърен цианид и калиев пирофосфат, отделно и заедно. Фигура 10а показва спектъра на среброто в разтвор на калиево-сребърен цианид и вода. Регистриран е един пик при 562 ppm. В разтвора, съдържащ калиево-сребърен цианид и калиев пирофосфат, обаче се регистрира изместване на пика на среброто (спрямо разтвора на калиево-сребърен цианид) с около 20 ppm – до 583 ppm (фиг. 10b).

В литературата подобно изместване на пика с 20 ppm е обяснено с промени в комплексното състояние на среброто в електролита [139]. Наблюдаваното отмесване на

пиковите в спектъра на среброто с пирофосфатни йони вероятно показва промяна в силата на връзката, без промяна в нейното естество.

Проведените изследвания водят до извода, че електроотлагането на среброто вероятно се осъществява от **смесен цианидно-пирофосфатен** комплекс.



Фиг. 14. Циклични волтамперометрични криви във водни разтвори на $5\ g\ dm^{-3}$ Co като $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ и $100\ g\ dm^{-3}$ $K_4P_2O_7$ при:

a. стайна температура – сива крива;

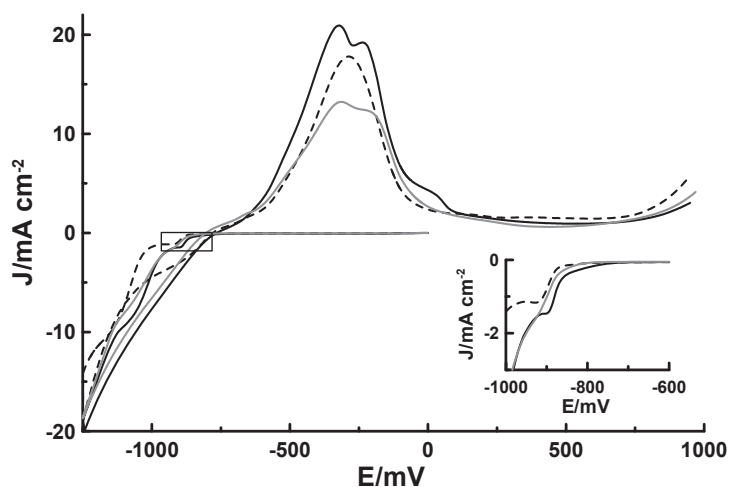
b. $50^\circ C$ – черна крива

На фигура 14 са представени волтамперометричните криви на електролит, съдържащ кобалтов сулфат и калиев пирофосфат, при стайна температура и при нагряване ($50^\circ C$). Температурата влияе силно върху процеса, като го интензифицира и деполяризира (катодна част). Появяват се нови характеристики на кривата – два много добре оформени пика в катодната област ($-923\ mV$ и $-1107\ mV$), които липсват при стайна температура. Максимумът на пика на разтваряне е при $-400\ mV$.

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

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

Основни фактори, определящи протичането на катодния процес, според него, са разпадането на пирофосфатния комплекс в прикатодното пространство при алкализирането му и образуването на пасивен филм, състоящ се от хидрокомплекси и хидроксиди на кобалта.



Фиг. 15. Циклични волтамперометрични криви във водни разтвори на 5 g dm^{-3} Со като $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 100 g dm^{-3} $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ при 50°C :

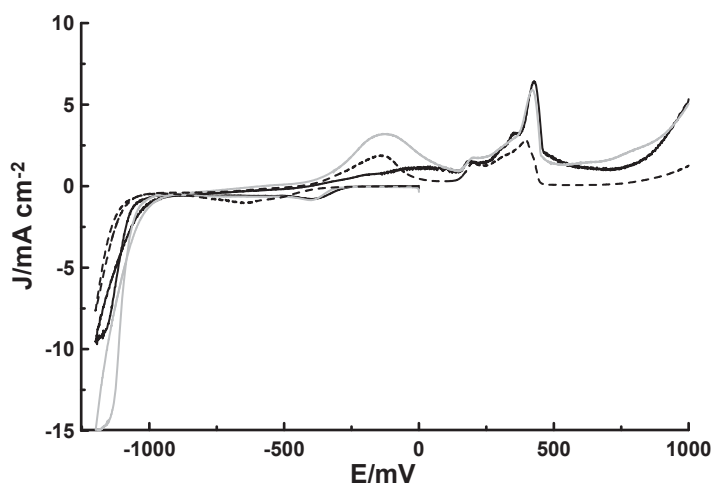
a. черна крива, „класическа” - върху платина (като на фиг.14);
b. сива крива – върху платина, с предварително алкализирание на електролита до рН 10,2;
c. прекъснатата крива – върху злато

С цел да бъдат потвърдени тези предположения, бяха проведени експерименти с промяна на рН-стойността на електролита. Разтворът бе алкализиран с 2 g dm^{-3} КОН, при което неговата рН-стойност се повишава с единица до 10,2. Наблюдава се промяна в цвета на разтвора и засилване на синия цвят. Върху сметата след това циклична крива (Фиг. 15b, сива крива) се наблюдава отсъствие на първия катоден пик, отговарящ на отлагане на кобалта от пирофосфатния комплекс и поляризиране на реакцията поради вероятното образуване на смесен пирофосфатно-хидроксиден комплекс в по-алкалната среда.

За да бъде отчетено влиянието на подложката, върху появата на изследвания пик, бяха проведени изследвания на електродните процеси в кобалтовия електролит върху златен работен електрод (Фиг. 15c, прекъснатата крива). Първият катоден пик се запазва, но процесът е леко поляризиран, във връзка с по-късното начало на отделянето на водород върху злато (в сравнение с платината).

Проведените изследвания водят до извода, че електроотлагането на кобалта вероятно се осъществява от **смесен хидроксо-пирофосфатен** комплекс.

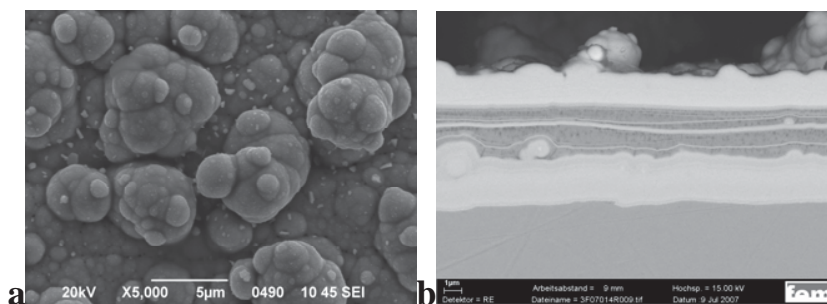
Наблюдаваната значителна деполяризация при редукцията на среброто в сплавния електролит при повишена температура, обуславя нуждата от допълнителни изследвания. Хипотезата за образуването на смесен, цианидно-пирофосфатен комплекс на среброто, по-слаб от цианидния, в присъствие на кобалтови йони и висока температура, е най-вероятното обяснение за наблюдаваната деполяризация.



Фиг. 17. Циклични волтампетрични криви във водни разтвори на:
a. 1 g dm^{-3} Ag като $\text{KAg}(\text{CN})_2$, 5 g dm^{-3} Co като $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 100 g dm^{-3} $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (електролит 1) при стайна температура – прекъсната крива;
b. 1 g dm^{-3} Ag като $\text{KAg}(\text{CN})_2$, 3 g dm^{-3} Co като $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 100 g dm^{-3} $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (електролит 1 с намалено съдържание на кобалт) при 50°C – черна крива;
c. 1 g dm^{-3} Ag като $\text{KAg}(\text{CN})_2$, 5 g dm^{-3} Co като $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 100 g dm^{-3} $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (електролит 1) при 50°C – сива крива

Тъй като деполяризацията при редукцията на среброто в сплавния електролит при повишена температура е значителна, образуването на смесен комплекс, чрез процес на преобразуване на съществуващия цианиден, е възможно и много вероятно обяснение. Може да се предположи, че кобалтовите йони намаляват силата на връзките между среброто и цианидните лиганди и това води до образуването на нов смесен цианидно-пирофосфатен комплекс на среброто. Деполяризацията при отлагане на среброто от сплавен електролит при стайна температура е по-малка от тази при 50°C . Вероятно термичната обработка е причина за частично разрушаване на цианидния комплекс на среброто и преобразуването му в смесен цианидно-пирофосфатен.

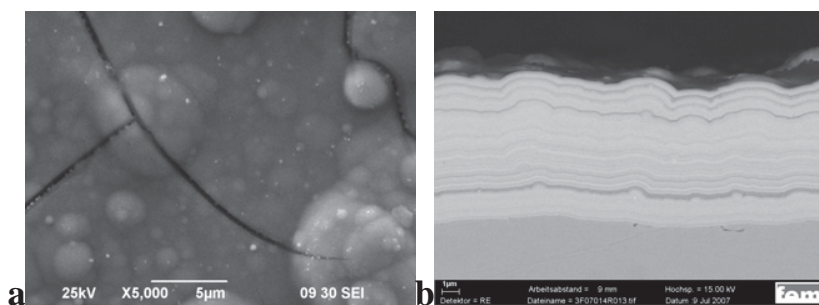
Пикът на отлагане на кобалта се намира около -1160 mV (при 3 g dm^{-3} кобалт), или -1150 mV (при 5 g dm^{-3} кобалт), т.е. при потенциали, подобни на тези при кобалтовия пирофосфатен електролит (сравни с фиг. 14).



Фиг. 20. СЕМ изображение на сплавно покритие, отложено при $0,25 \text{ A dm}^{-2}$:

a. повърхност;

b. в илиф.



Фиг. 22. СЕМ изображение на сплавно покритие, отложено при $0,4 \text{ A dm}^{-2}$:

a. повърхност;

b. в шлиф.

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

На фигури 20-22 са представени повърхностната морфология и съответстващите снимки в шлиф на покрития с различно количество кобалт, отложени при различни плътности на тока. Обща характеристика на покритията, отложени при различни плътности на тока, са добре оформените сфероиди на повърхността и ламеларна структура в напречен шлиф.

Оптично покритията са силно хетерогенни, съставени от по-светли и по-тъмни зони, но компактни. При съдържание над 25 тегл.% кобалт покритията са напрегнати и се появяват пукнатини. Катодната използваемост на тока е 70-80%.

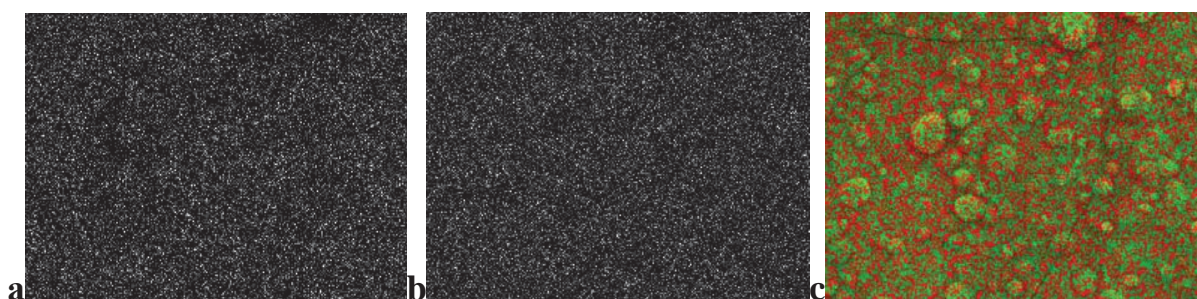
С увеличаване на плътността на тока, покритията стават по-гладки, а ламелите – по-тънки и равномерно разпределени.

Като цяло покритията са компактни (до около $0,6 \text{ A dm}^{-2}$), но силно хетерогенни, на петна, които при по-високи съдържания на кобалт (над 20 тегл.%) имат тъмен синьо-зелен цвят. Оцветяването се дължи на прекаленото алкализизиране на прикатодното пространство и на вероятното образуване на кобалтов хидроксид (за което свидетелства цвета и наличието на кислород, регистриран при EDX анализа на състава на покритията).

Вследствие на изтощаването на по-положителния елемент (среброто) в прикатодния слой по време на отлагането на подслой от около 2-3 μm дебелина, механизмът се сменя и започва формиране на по-богат на кобалт подслой (фиг. 20b). При увеличаване на плътността на тока, влиянието на естествената конвекция също нараства поради по-бързото изтощаване на металните йони, редуциращи се на катодната повърхност и това довежда до облагодприятстване отлагането на среброто отново и до получаването на по-

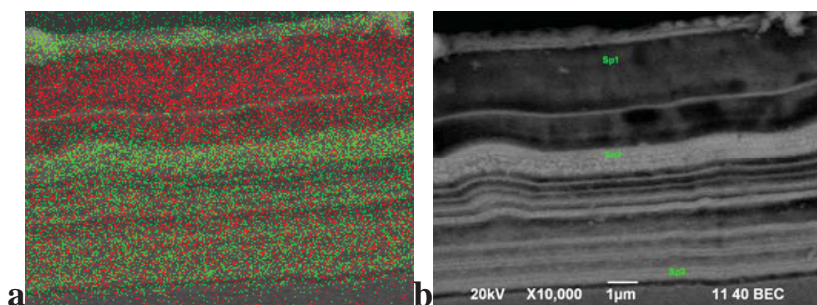
добре оформена многослойна структура (фиг. 22b) с подслое с дебелина около 100–150 nm.

За изясняване на причините за многослойността, по-време на отлагане бяха регистрирани зависимостите $E(t)$, където t е времето в секунди. С изключение на нестабилности в потенциала от по няколко миливолта, същински осцилации не се забелязват. Това потвърждава като причина за многослойността изчерпването на метал в прикатодния слой. А ниската концентрация на сребро в електролита поддържа отлагането му на граничен ток дори при ниски плътности на тока.



Фиг. 24. Точкови изображения в характеристични рентгенови лъчи (X-ray картографиране) на разпределението на отделните елементи в даден кадър на сплавно покритие сребро-кобалт с 60 тегл.% Co:
a. разпределение на среброто; **b.** разпределение на кобалта;
c. разпределение на двата елемента, наложено върху съответстващото му SEM изображение (кадър).

Точковите изображения в характеристични рентгенови лъчи, илюстриращи разпределението на отделните елементи в даден кадър от покритието (X-ray картографиране), показват, че независимо от размера им, добре оформените сфероиди имат приблизително еднакво съдържание на кобалт, разпределен равномерно по цялата повърхност (фиг. 24). Подобно на изследването на повърхността, X-ray картографирането, беше проведено и на напречен шлиф (фиг. 25a). Картината е подобна на тази, наблюдавана при картографирането на повърхността. **И двата елемента са диспергирани и смесени в цялото покритие. Единствено от това, кой от двата преобладава количествено, се определя по-тъмният и по-светлият цвят на ламелите в шлифа, както и цвета на покритието като цяло.**



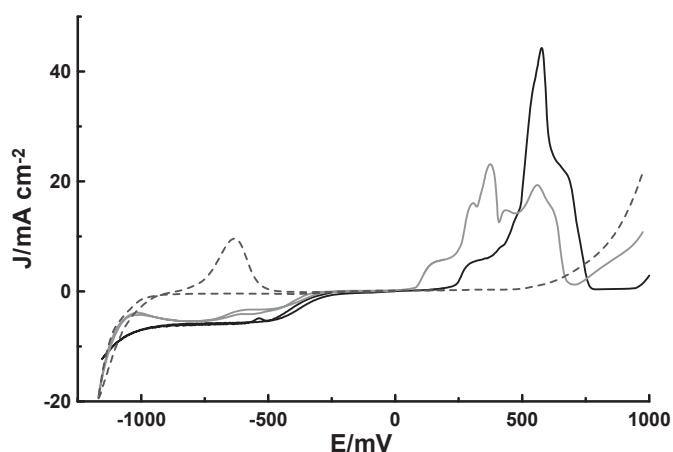
Фиг. 25. Анализ на съдържанието и разпределението на отделните елементи в шлиф на сплавно покритие сребро-кобалт:

- a.* разпределение на елементите при X-ray картографиране (зелено-Ag; червено-Co);
- b.* SEM изображение на шлифа – Spectrum 1 – 10 тегл. % Ag, 90 тегл. % Co; Spectrum 2 – 77 тегл. % Ag, 23 тегл. % Co; Spectrum 3 – 67 тегл. % Ag, 33 тегл. % Co;

Металната концентрация на електролита е сравнително ниска, по тази причина бяха направени опити за повишаване на металното съдържание и за премахване на дифузионните ограничения, включително чрез подобряване на хидродинамичните условия по време на отлагане от цианидно-пирофосфатния електролит.

Опитите за увеличаване на металната концентрация в електролита, в общия случай, водят до утаяване. Изследване на утайката с инфрачервена спектроскопия (ИЧ-спектроскопия) показва, че тя се състои основно от калиев сулфат. Резултатът води до заключението, че електролитът би могъл да бъде успешно модифициран, чрез отстраняване на утайката и увеличаване на металното съдържание.

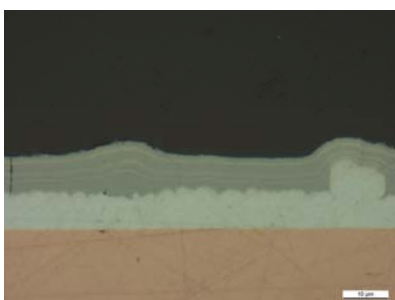
С цел отстраняване на дифузионните ограничения и подобряване на хидродинамичните условия бяха проведени изследвания на електродните процеси, протичащи върху ротиращ дисков електрод (РДЕ).



Фиг. 27. Циклични волтамперометрични криви върху РДЕ, при 500 rpm, 50°C, във водни разтвори на:
a. 1 g dm^{-3} Ag като $\text{KAg}(\text{CN})_2$ и 100 g dm^{-3} $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – сива крива;
b. 5 g dm^{-3} Co като $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 100 g dm^{-3} $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – прекъснатата крива;
c. 1 g dm^{-3} Ag като $\text{KAg}(\text{CN})_2$, 5 g dm^{-3} Co като $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 100 g dm^{-3} $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (електролит 1) – черна крива.

Електродните процеси при кобалтовия електролит не се повлияват съществено от подобрените хидродинамични условия. Постоянната концентрация на метални йони в дифузионния слой, която се постига чрез използване на РДЕ, благоприятства придвиждането на веществата и осигурява значително увеличаване на дифузионно ограничената плътност на тока на отлагане на среброто, както и ускоряване на процеса на отлагане на сплавта, като цяло. В анодната част на сплавната крива двата характерни пика на разтваряне са заместени от нов единичен пик с неправилна и променлива форма, между 100 и 700 mV, което е разширение с около 300 mV в положителна посока на пика, спрямо този, получен при статичен електрод. Поради създадените условия в катодната част на процеса, разтварянето на двата метала протича едновременно, при потенциалите на единствения пик, чиято неправилна форма може да се обясни с липсата на пасивация и улесненото отвеждане на йоните при разтварянето.

При използване на ротиращ дисков електрод, подобрените хидродинамични условия водят до увеличаване на граничната плътност на тока не само на среброто, но така също и за отлагането на сплавта като цяло.



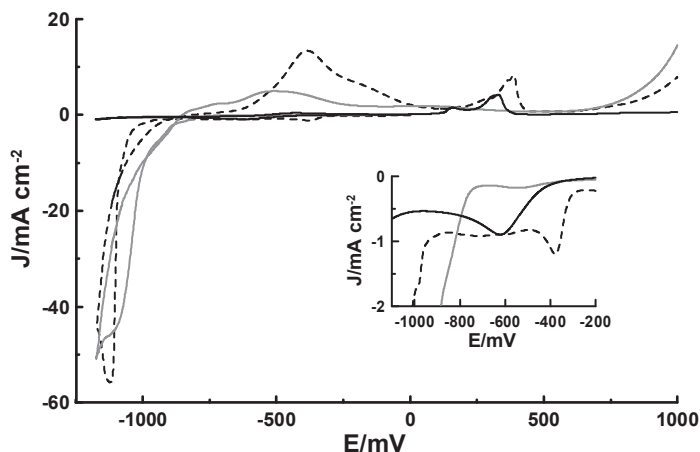
Фиг. 28. Оптично изображение на шлиф от сплавно покритие, отложено при $0,3 \text{ A dm}^{-2}$, с разбъркване 150 оборота за минута и време на отлагане 210 минути.

Напречен шлиф на галваностатично отложено сплавно покритие, получено при разбъркване, показва слоеста структура с малко по-различен вид от представените по-горе, получени без разбъркване. Отлагането започва с редукция на среброто и преимущественото му отлагане продължава до спад на концентрацията му в електролита, под едно критично ниво, след което съотлагането на кобалта рязко се покачва.

Влияние на концентрацията – електролит 2

Въпреки проблемите с нестабилността и ограниченията, свързани със съотношението между компонентите, изследвания са направени и с електролит с повишено съдържание на металните компоненти и основния комплексообразувател. Този

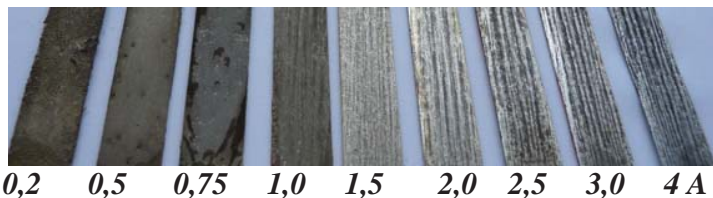
електролит осигурява по-добра скорост на отлагане и възможност за отлагане при високи плътности на тока, особено поради тройно по-високата концентрация на кобалт.



Фиг. 29. Циклични волтаметрични криви във водни разтвори на:
a. 2 g dm^{-3} Ag като $\text{KAg}(\text{CN})_2$ и 300 g dm^{-3} $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – черна крива;
b. 15 g dm^{-3} Co като $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 300 g dm^{-3} $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – сива крива;
c. 2 g dm^{-3} Ag като $\text{KAg}(\text{CN})_2$, 15 g dm^{-3} Co като $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 300 g dm^{-3} $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (електролит 2) – прекъсната крива.

На фиг. 29 са представени волтамограми на двата метала отделно и заедно. Електродните процеси в електролита с повишено съдържание на компонентите имат подобни характеристики на тези в електролит 1. Потенциалите на процесите на редукция и окисление повтарят тези наблюдавани при електролит 1 и производните му. Известни разлики се наблюдават в интензитета на процесите, във връзка по-високата метална концентрация.

На фигура 31 са представени покрития, отложени галваностатично от електролит 2.



Фиг. 31. Оптично изображение на сплавни покрития върху медни подложки, отложени при различни плътности на тока.

При ниски плътности на тока ($0,25\text{-}0,75 \text{ A dm}^{-2}$) покритията са черни и не толкова компактни, поради ниската гранична плътност на тока на сребро и ниската концентрация на сребърни йони в електролита. При по-високи плътности на тока ($1\text{-}10 \text{ A dm}^{-2}$) покритията са компактни, но хетерогенни. Съдържанието на кобалт достига $72\text{-}77$ тегл. % в покритието при повече от 4 A dm^{-2} .

С увеличаване на концентрацията на компонентите се увеличава съществено диапазона от работни плътности на тока. Електролитът обаче е нетраен.

Влияние на диамониевия оксалат – електролити 3, 4 и 5

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

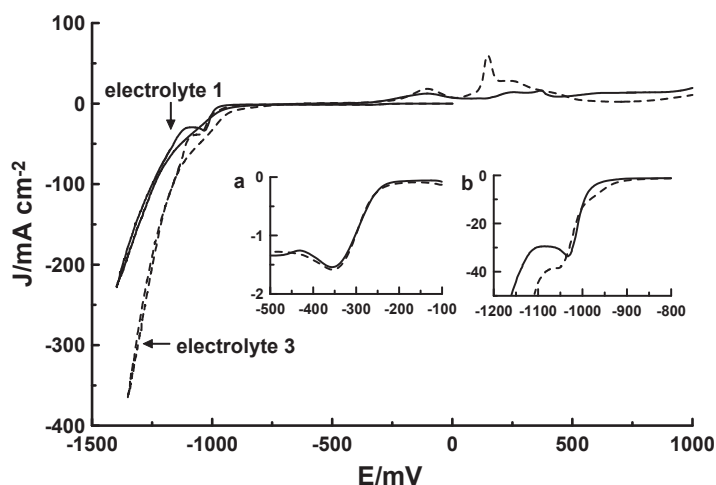
Влиянието на избраната оксалатна сол може да бъде обяснено с два различни ефекта, които тя оказва върху електродните процеси. Първият е свързан със специфичната адсорбция, характерна за някои органични съединения като оксалатите, която води до намаляване на размера на кристалите. Среброто и кобалта са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

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

Вторият ефект на добавената оксалатна сол е пряко свързан с отлагането на кобалт от пирофосфатни комплекси. Алкализацията на повърхността на катода по време на едновременното отлагане на кобалт и отделяне на водород, вече бе обяснено като причина за добре оформения пик във волтаперометричните криви от изследванията на електролит 1. Локалната алкализация влияе силно върху стабилността на пирофосфатните комплекси на кобалта в близост до катодната повърхност (те са нестабилни при рН стойности по-големи от 12). В присъствие на амониев оксалат, поради влиянието на амониевите йони [132] процесът на водородоотделяне започва по-рано.

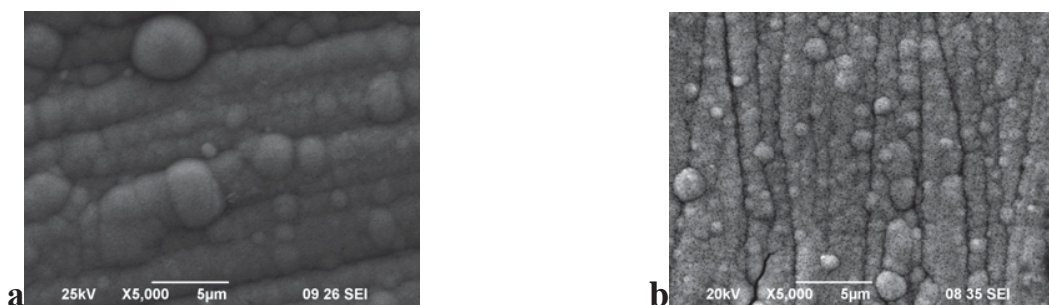
На фигура 35 са показани волтаперометрични криви, получени в електролит 1 и 3. Процесът на отлагане и в двата електролита започва с редукция на сребро (Inset a). Съотлагането на кобалта започва след -950 mV (Inset b).

В анодната част на кривата се наблюдава пик в областта между потенциали -350 и 0 mV, принадлежащ на разтваряне на кобалта. Регистрира се и раздвоеният пик на разтваряне на среброто. Има разлики във втория аноден пик (на среброто) при двата електролита 1 и 3. Много вероятно свободните амониеви йони от оксалатната сол да влизат в ролята на допълнителни лиганди към основните цианидни, при образуването на комплексите по време на разтваряне на среброто.



Фиг. 35. Циклични волтаперометрични криви във водни разтвори на:
 1 g dm^{-3} Ag като $\text{KAg}(\text{CN})_2$, 5 g dm^{-3} Co като $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 100 g dm^{-3} $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$
(електролит 1) –плътна крива;
 1 g dm^{-3} Ag като $\text{KAg}(\text{CN})_2$, 5 g dm^{-3} Co като $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 100 g dm^{-3} $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и 2 g dm^{-3}
амониев оксалат *(електролит 3) – прекъсната крива;*
Inset: a. Първи катоден пик (на редуция на среброто);
b. Втори катоден пик на редуция на кобалта

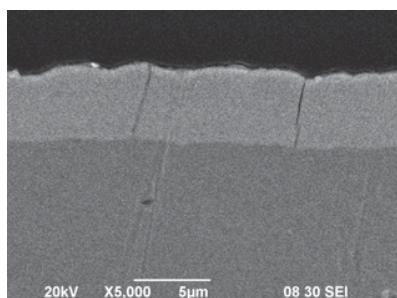
Морфологията на покрития отложени от електролити 3 и 5, съответно с 2 g dm^{-3} и 4 g dm^{-3} диамониев оксалат, е представена на фигура 36. Добавянето на оксалат разширява работния диапазон от плътности на тока и измества съотлагането на кобалт към по-високите плътности на тока. **Външният вид на покритията от електролитите с диамониев оксалат (електролити 3, 4, 5, 6) е визуално много подобрен спрямо покритията от електролит 1. Те са по-светли, с лек блясък, по-гладки и липсват синьо-зелените оцветявания на повърхността при по-високи процентни съдържания на кобалт в покритията, което се обяснява и с влиянието на амониевите йони от диамониевия оксалат върху стойността на рН в прикатодния слой.**



Фиг. 36. SEM изображения на повърхност на сплавни покрития с 8 тегл.% Co, отложени при: **a.** $0,2 \text{ A dm}^{-2}$ от електролит 3 (с 2 g dm^{-3} диамониев оксалат); **b.** $0,6 \text{ A dm}^{-2}$ от електролит 5 (с 6 g dm^{-3} диамониев оксалат).

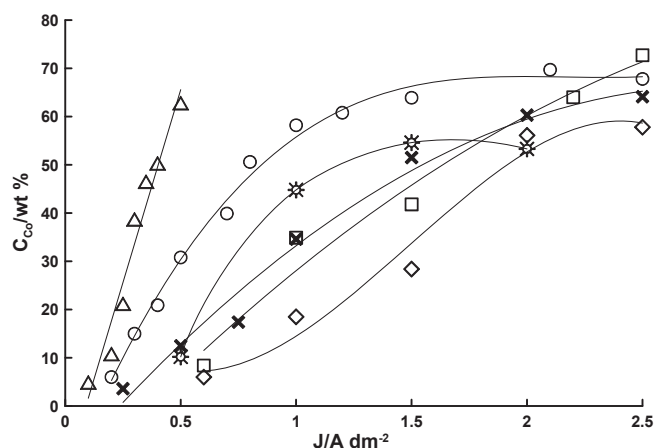
Увеличаването на оксалатната сол води до задържане на съотлагането на кобалта в сплавта. Покрития с еднакво съотношение на елементите в тях се получават при по-високи плътности на тока (фиг. 36b). Външният вид на покритията е добър.

SEM-изображението на шлифа на покритие от електролит 3, показва липсата на добре разграничени слоеве в покритието (фиг. 37). При отлагането при по-високи плътности на тока, в присъствие на оксалатната сол, се наблюдава по-равномерното разпределение на металите в дълбочина на покритието.



Фиг. 37. SEM изображение на шлифа от покритието, показано на Фиг. 36а.

4.2.2 Състав на покритията



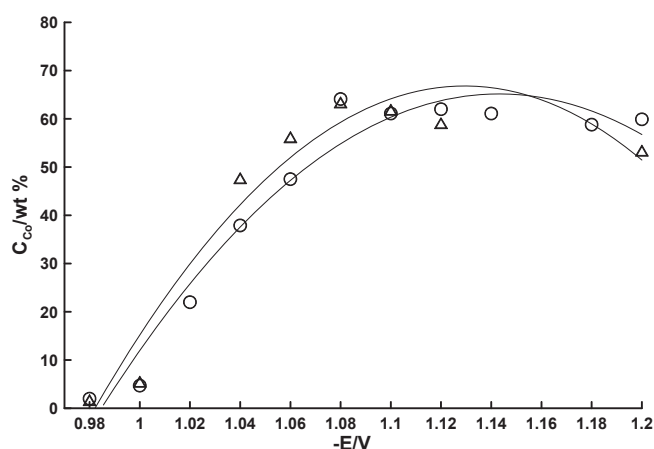
Фиг. 38. Влияние на плътността на тока върху процентното съдържание на кобалт в покритието: електролит 1 (Δ), електролит 2 (×), електролит 3 (○), електролит 4 (□), електролит 5 (◇), електролит 6 (☼).

Влиянието на плътността на тока върху процентното съдържание на кобалт в покритието е показано на фигура 38. 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 тъмносин към 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 с 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.

Зависимостта на състава на покритието от потенциала на отлагане е представена на фигура 39. При отлагане в потенциостатичен режим не се наблюдава съществена разлика в състава на покритията, получени от електролити 1 и 3. В интервалът между -0,98 и -1,08 V и при двата електролита се наблюдава увеличение в съдържанието на кобалт в покритието от 2 до 60 тегл.%.

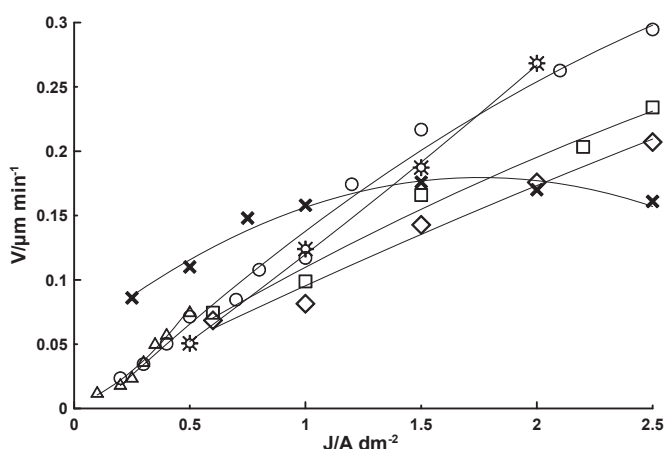


Фиг. 39. Влияние на потенциала върху процентното съдържание на кобалт в покритието: електролит 1 (Δ), електролит 3 (○).

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.

4.2.3. Структура и свойства на покритията

Скорост на отлагане



Фиг. 40. Влияние на плътността на тока върху скоростта на отлагане на сребърно-кобалтовите покрития: електролит 1 (Δ), електролит 2 (x), електролит 3 (○), електролит 4 (□), електролит 5 (◇), електролит 6 (⊙).

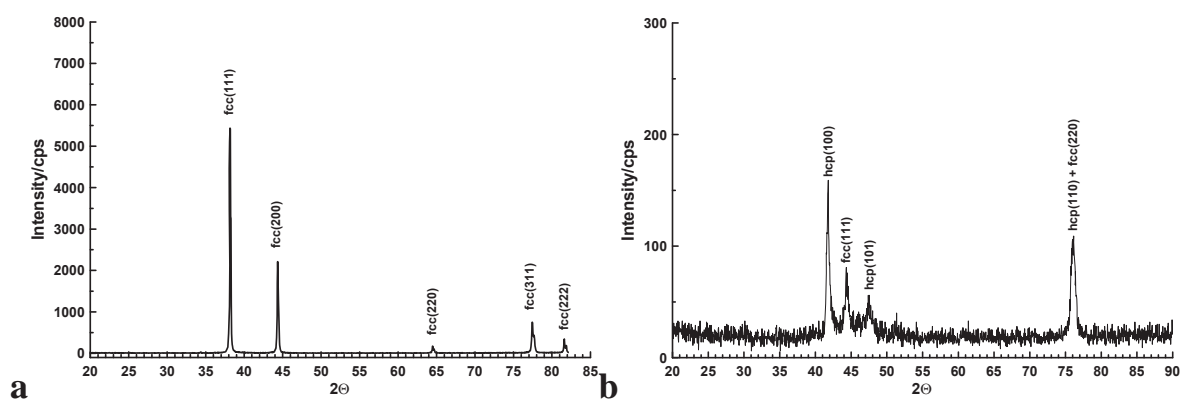
Зависимостта на скоростта на отлагане на покритията от плътността на тока е почти линейна, с изключение на покритията отлагани от електролит 2. Скоростта варира между $0,01$ и $0,30 \text{ μm min}^{-1}$, като тази на електролит 2 е по-висока при ниските плътности на тока (до 1 A dm^{-2}) в сравнение с другите електролити, но след това показва стационарно поведение и намаление при по-високи от $1,5 \text{ A dm}^{-2}$ плътности на тока.

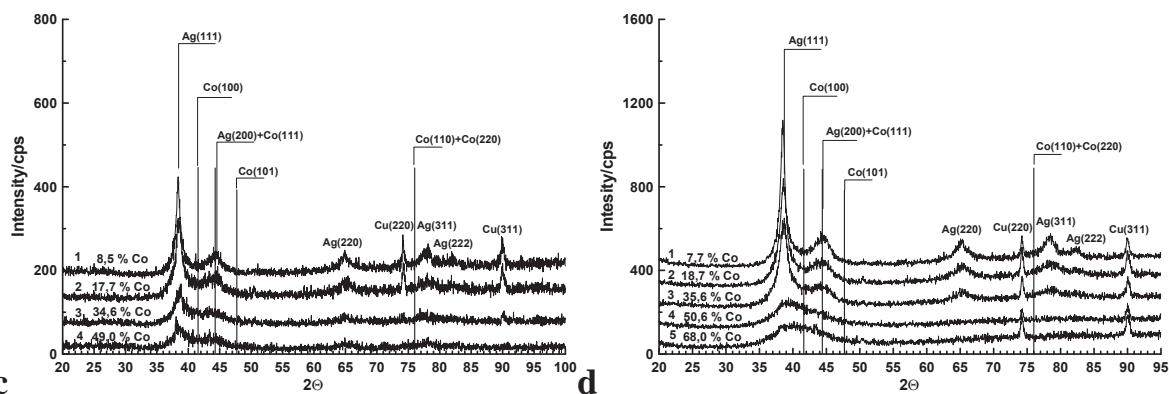
Добавянето на 2 g dm^{-3} оксалатна сол (електролит 3) води до значително разширяване на диапазона от работни плътности на тока, както и до отлагане на по-хомогенни покрития, а скоростта на отлагане е много близка до наблюдаваната в електролит 1 тенденция. По-нататъшното увеличение в количеството на 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.

Фазов състав на покритията

На фигура 41, а и b, са представени рентгеновите дифрактограми на покрития от чистите метали, отложени от електролит 1 в отсъствие на кобалт или сребро (съответно 5a и 5b). В сравнение със среброто, кобалтовото покритие има по-слабо изразена кристална структура, която се характеризира с широки в основата си пикове на представените фази с малък интензитет. Изследваните кобалтови покрития са съставени от две фази – α -кобалт (хексагонална фаза – hcp) и β -кобалт (кубична фаза – fcc).

Съгласно фазовата диаграма на сплавта, сребърно-кобалтовата система е съставена от почти изцяло несмесваеми компоненти при нормална температура [144,145] и е съставена от фази на чистото сребро и чистия кобалт. Рентгенови дифрактограми на сребърно-кобалтови покрития, отложени от електролити 1 и 3, са представени на фигура 41, с и d. Пиковете на чистото сребро се разширяват и интензитетът им намалява с увеличаване на кобалта в покритията, отлагани съответно с повишаване на работната плътност на тока. Това показва, че размерът на зърната намалява с увеличаване на съдържанието на кобалт. Въпреки, че някои от изследваните покрития имат значителен процент кобалт (до 68 тегл. %), негови пикове не се наблюдават в дифрактограмата. Може да се допусне, че нарастването на плътността на тока и съответно, увеличението на кобалта в състава на покритието води до намаляване на зърната (кристалитите) на сребърната фаза (матрицата) и „диспергиране”/съотлагане на по-дребни кобалтови зърна/частици в покритието (при по-високи плътности на тока) [104].



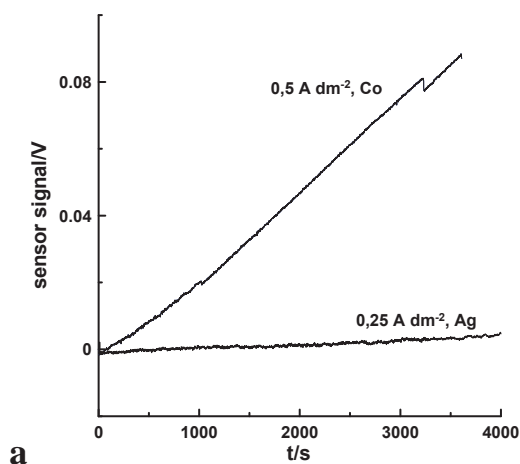


Фиг. 41. *a.* Рентгенова дифрактограма на сребърно покритие отложено от електролит 1; *b.* Рентгенова дифрактограма на кобалтово покритие отложено от електролит 1; *c.* Рентгенови дифрактограми на сребърно-кобалтови покрития, с различно съдържание на кобалт, отложени от електролит 1. *d.* Рентгенови дифрактограми на сребърно-кобалтови покрития, с различно съдържание на кобалт, отложени от електролит 3.

Вътрешни напрежения на покритията

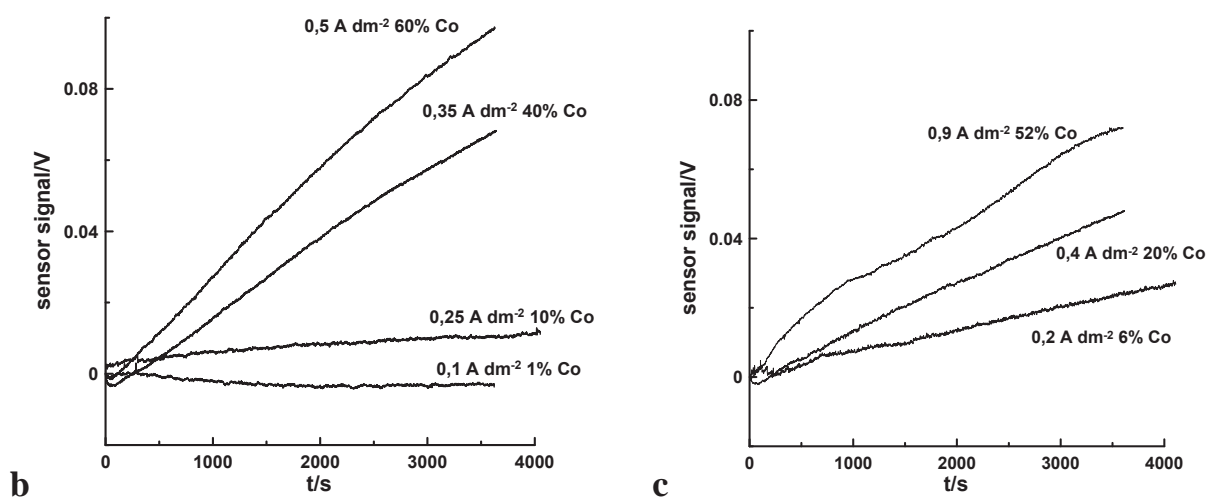
Кобалтовите покрития отложени от пирофосфатен електролит проявяват по-високи вътрешни напрежения от тези на чистите сребърни покрития (фиг. 42a).

При отлагане на сребърно-кобалтовите покрития (фиг. 42b) се регистрират много ниски отрицателни напрежения, т.нар. напрежения на свиване (при покрития с 1 тегл.% Co; $-1,2 \text{ N mm}^{-2}$), до много високи високи напрежения на опън (при покрития с 60 тегл.% Co; $13,6 \text{ N mm}^{-2}$). Повишаването на плътността на тока води до увеличаване на съдържанието на кобалт и до намаляване на размера на кристалитите, както това беше показано при рентгеноструктурния анализ на покритията.



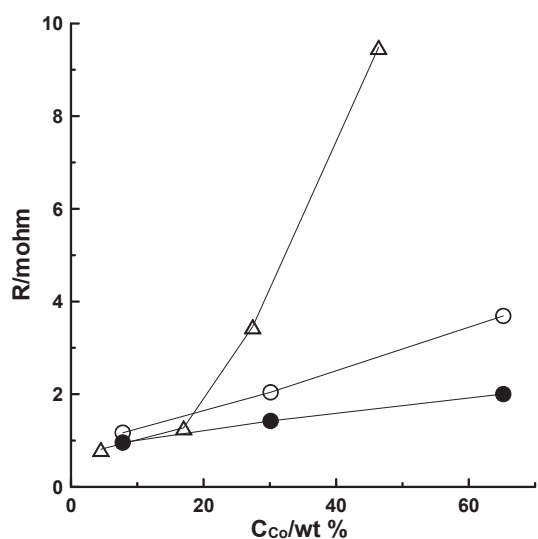
Фиг. 42. Изменение на сензорния сигнал с времето при отлагане от:

- a.* сребърен и кобалтов електролит;
- b.* електролит 1;
- c.* електролит 3.



Електрическо контактно съпротивление

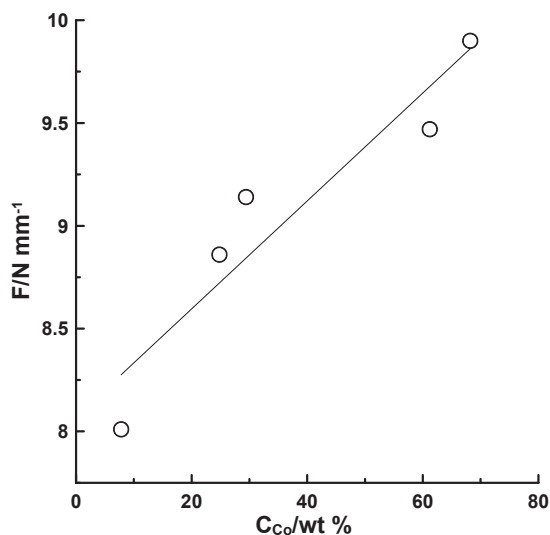
Зависимостта на контактното съпротивление (спрямо покритие от същата сплав и спрямо позлатен образец) от съдържанието на кобалт в покритието е представена на фигура 43. Нарастването на съдържанието на кобалт при повишаване на работната плътност на тока води до увеличаването на контактното съпротивление на сплавните покрития. При покритията отложени от електролит 1, наблюдаваната зависимост е нелинейна, което вероятно се дължи на силно изразената им повърхностна хетерогенност. При изследваните покрития от електролит 3 зависимостта е близо до линейна. По-малкото изменение в контактното съпротивление на покритията от електролит 3 се дължи на сравнителната им повърхностна хомогенност спрямо тези от електролит 1.



Фиг. 43. Влияние на съдържанието на кобалт върху контактното съпротивление (R_{Ω}) на сребърно-кобалтови покрития от електролит 1 (Δ) и електролит 3 (\circ), спрямо образец със същото покритие и спрямо позлатен образец (\bullet) електролит 3.

Сили на осъществяване на контакт щифт-буksa

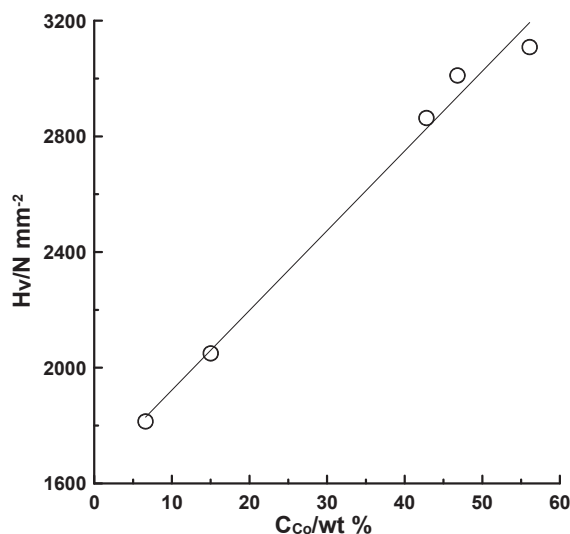
Наблюдава се увеличение на силите измерени при въвеждането на контактните щифтове в буксите, като увеличението е в посока на нарастване съдържанието на кобалт.



Фиг. 44. Влияние на съдържанието на кобалт върху силите на осъществяване на контакт щифт-буksa на сребърно-кобалтови покрития от електролит 3.

Микротвърдост на покритията

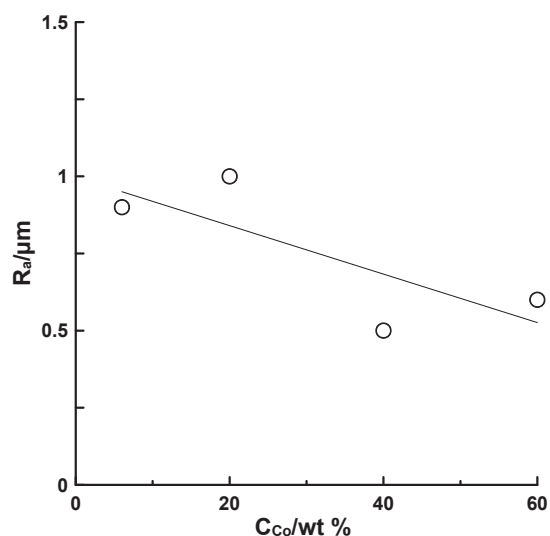
Направените изследвания показват, че микротвърдостта (H_v) на сребърно-кобалтово покритие със съдържание 7 тегл.% кобалт е три пъти по-голяма от тази на чисто сребърно покритие от същия електролит, в отсъствие на кобалт. Сребърно-кобалтови покрития с 56 тегл.% кобалт имат микротвърдост 3108 N mm^{-2} (фиг. 45). Най-високата стойност на микротвърдостта, измерена в тази система при 56 тегл.% кобалт, съответства на микротвърдостта на електроотложените покрития от чист кобалт [57].



Фиг. 45. Влияние на съдържанието на кобалт върху микротвърдостта (H_v) на сребърно-кобалтови покрития от електролит 3.

Микрограпавост на покритията

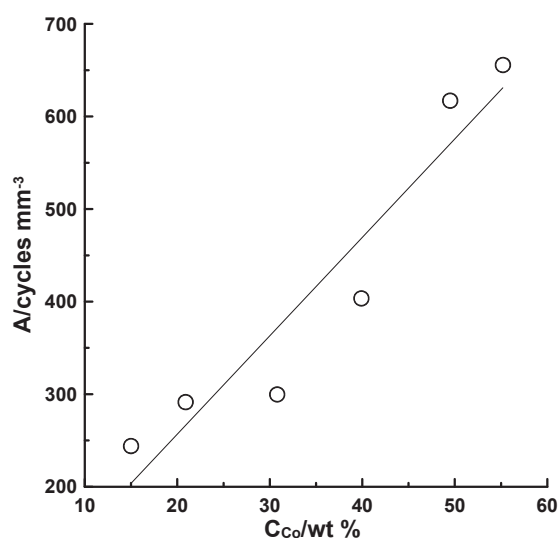
Измерената микрограпавост (фиг. 46) показва стойности между 0,5 и 1 μm . С увеличаване плътността на тока, респ. на съдържанието на кобалт в покритието, измерената микрограпавост показва тенденция към намаляване, която е наблюдавана и микроскопски. Микрограпавостта на медните пластини, използвани за подложки при отлагането е 0,2 μm .



Фиг. 46. Влияние на съдържанието на кобалт върху микрограпавостта (R_a) на сребърно-кобалтови покрития от електролит 3.

Износоустойчивост на покритията

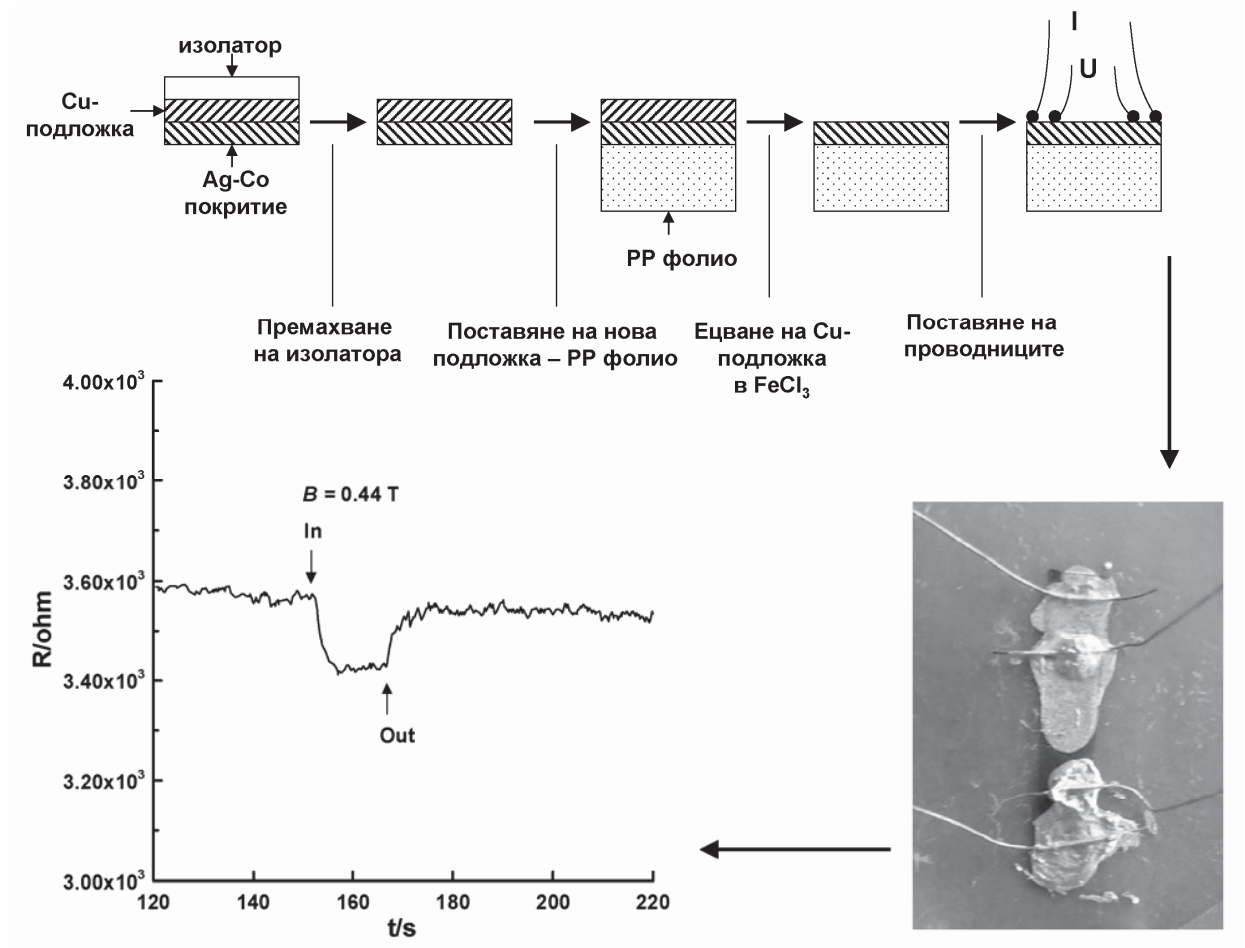
Електроотложените сребърно-кобалтови покрития имат предвидимо нарастване на износоустойчивостта с повишаване на плътността на тока и съответстващото увеличаване на съдържанието на кобалт в покритието.



Фиг. 47. Влияние на съдържанието на кобалт върху износоустойчивостта на сребърно-кобалтови покрития от електролит 3.

Магнитосъпротивление на покритията

Изследването е направено, като е измерено електрическото съпротивление преди и след прилагане на магнитното поле перпендикулярно на посоката на тока. Наблюдаваният ефект на изменение на магнитосъпротивление е около 4 %. Полученият резултат е висок от очакваното за галваностатично отложен тънък грануларен филм.

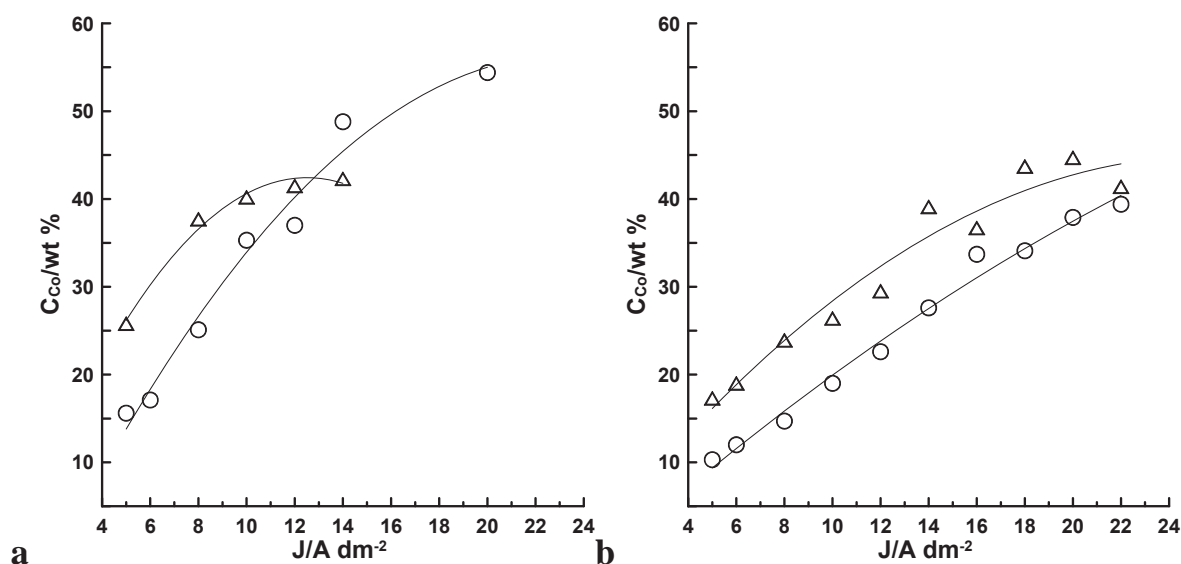


Фиг. 48. Схема на подготовката на пробата и измерването на електрическото съпротивление.

4.2.4. 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. Чрез прилагането на тази техника скоростта на отлагане бе повишена десетократно (при

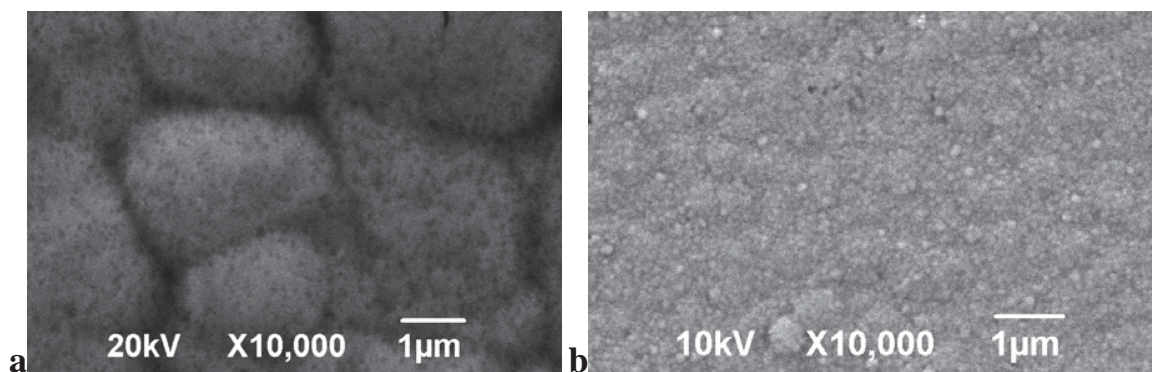
същото съдържание на кобалт в покритието) до 1 и 3 $\mu\text{m min}^{-1}$ съответно при отлагане от двата изследвани електролита 1 и 3. На фигура 12 а и б е показана промяната в съдържанието на кобалт при отлагане от електролити 1 и 3, при различни плътности на тока и различна скорост на потока (200 и $600 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$).



Фиг. 49. 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.** $600 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$.

Увеличението на скоростта на потока електролит благоприятствува отлагането на среброто. Съдържанието на кобалт в покритията при същите плътности на тока намалява вследствие на повишението в скоростта на движение на електролита. Оптичният вид на покритията от електролит 3 се характеризира с добра хомогенност и блясък в целия диапазон на плътности на тока при нормално отлагане и в по-голяма степен при високоскоростно отлагане.

Фигура 51 показва снимки на повърхността на сребърно–кобалтови покрития. Ясно се вижда разликата в повърхностната морфология на покритията, отложени от електролит 3 при различни условия: нормален процес на отлагане (а) и високоскоростно отлагане (б). 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. 51. SEM изображения на сплавни покрития с 20 тегл. % Co от електролит 3, получени при:
a нормален процес на отлагане; *b* високоскоростен процес на отлагане

4.3 Възможности за отлагане на сплав Ag-Co от други електролити – отлагане на сплав Ag-Co от тиосулфатно-тартаратен електролит

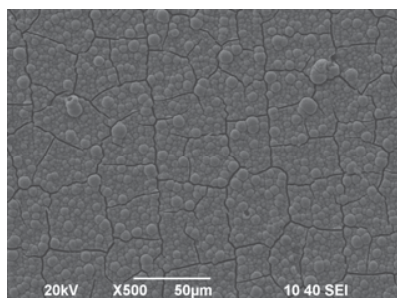
В част 4.1 (Избор на електролити) бяха споменати предварителните експерименти, проведени с цел паралелно започване на работа върху нов нецианиден сребърно-кобалтов електролит. Като комплексообразувател за среброто бяха избрани тиосулфатните йони, поради сравнително силния комплекс, който те образуват със среброто (константа на неустойчивост от порядъка на 10^{-14}). Като изходно сребърно съединение бе използван сребърен метансулфонат. Метансулфонатът има предимства пред сребърния сулфат – последният е трудноразтворим, докато метансулфонатът е под формата на разтвор с определена концентрация сребро; също така, сулфонатите, за разлика от сулфатите, са екологично чисти, приемани за част от класифицираните като “green chemistry” съединения. Като кобалтово съединение отново е използван кобалтов сулфат. Като допълнителен компонент е използван калиево-натриев тартарат. Има вероятност от образуване на смесен тиосулфатно-тартаратен комплекс по време на приготвянето на електролита. Използван е PEG₃₀₀₀ с цел повишаване на вискозитета на електролита и вторично, допълнително затрудняване на отлагането на сребърните йони. Металното съдържание на електролита е повишено (в сравнение с цианидно-пирофосфатения електролит). Изследванията са проведени при стайна температура.

При настоящите изследвания е използван тиосулфатно-тартаратен електролит за отлагане на сплав сребро-кобалт, с цел изследване на някои характеристики на получени от този електролит покрития.

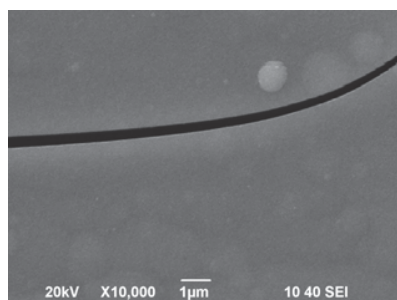
4.3.1 Електродни процеси в тиосулфатно-тартаратния електролит и морфология на получените от него покрития

Добавянето на ПЕГ към сплавния електролит не влияе върху хода на цикловольтаметричната крива, но има съществено значение за външния вид на покритията. Без тази добавка покритията са компактни, но матови и тъмни на вид.

От изследвания тиосулфатно-тартаратен електролит с ПЕГ са отложени сребърно-кобалтови покрития, в диапазон от плътности на тока между 0,3 и 1 A dm⁻². На фигури 53-56 са представени СЕМ-изображения на покрития от този електролит, отложени при различни плътности на тока. По повърхността им се забелязват същите добре оформени сфероиди, както при покритията от цианидно-пирофосфатен електролит. Всички отложени покрития са напрегнати и в тях се регистрира съотлагане на сяра (фиг. 53-56). Включването на сярата в покритието има добър изравняващ ефект. Покритията са гладки и хомогенни в целия диапазон от изследвани плътности на тока. Те стават по-гладки с увеличаване на плътността на тока, съответно с повишаване съдържанието на кобалт в покритието. Покрития със съдържание на кобалт над 40 тегл. %, показват лошо сцепление с подложката и са много крехки (фиг. 53-56).



Фиг. 53. СЕМ изображение на сплавно покритие, получено при 0,3 A dm⁻², със състав: 54,24 тегл.% Ag, 31,62 тегл.% Co, 14,15 тегл.% S

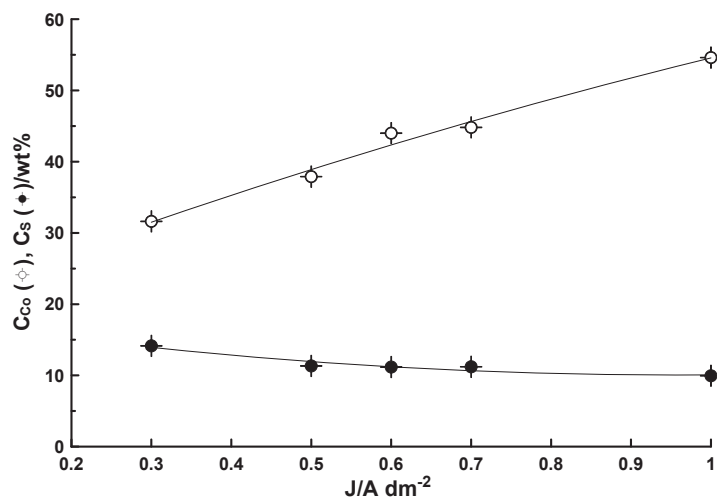


Фиг. 56. СЕМ изображение на сплавно покритие, получено при 1 A dm⁻², със състав: 35,43 тегл.% Ag, 54,61 тегл.% Co, 9,95 тегл.% S

Хъл-пробите от тиосулфатно-тартаратен електролит с добавен сукцинимид показаха по-голяма устойчивост на потъмняване с времето и намалена крехкост, в срвнение с представените по-горе покрития от електролит без сукцинимид.

4.3.2 Състав и структура на отложените покрития

На фигура 57 е показано влиянието на плътността на тока върху състава на сребърно-кобалтовите покрития, отложени от тиосулфатно-тартаратен електролит.



Фиг. 57. Влияние на плътността на тока върху процентното съдържание на кобалт (Co) и сяра (S), в сребърно-кобалтови покрития, отложени от тиосулфатно-тартаратен електролит.

Във всички покрития, получени в изследвания диапазон от плътности на тока, се наблюдава съотлагане на 10-15 тегл. % сяра. Количеството на сярата намалява с намаляване съотлагането на сребро в покритието. Намаление от около 20 тегл. % сребро в покритието е съпроводено с понижение с около 5 тегл. % в съдържанието на сяра. Това показва, че двете променливи са свързани.

Дори и при сравнително ниските плътности на тока имаме значително съотлагане на кобалт (около 30 тегл. % при $0,3\ A\ dm^{-2}$). Съдържанието на кобалт в покритието, отложено при $1\ A\ dm^{-2}$, се увеличава с близо 90% (до 55 тегл. %), спрямо покритието с най-ниско съдържание на кобалт (при $0,3\ A\ dm^{-2}$).

5 ИЗВОДИ

1. 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.
2. Процесът на редукцията на кобалт в присъствие на пирофосфатни йони се осъществява вероятно от смесен пирофосфатно-хидроксиден комплекс.
3. 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.
4. Облекчаването на електрохимичните процеси чрез повишаване на температурата или подобряване на хидродинамичните условия води до получаване на качествени покрития в широк диапазон от плътности на тока. Увеличаването на плътността на тока води до повишаване на съдържанието на кобалт в покритията и до намаляване на размера на кристалитите на двата метала.
5. Модифицирането на цианидно-пирофосфатния електролит с добавяне на диамониев оксалат значително разширява диапазона от плътности на тока и подобрява качеството на покритията. В зависимост от условията на електролиза е възможно получаването на покрития със съдържание 0-70 тегл.% кобалт. От този електролит могат да бъдат отложени покрития, подходящи за изследване на физикомеханичните и електрични свойства на сплавта, както в стационарни условия, така и в инсталации за високоскоростно отлагане.
6. Вътрешните напрежения в покритията нарастват в положителна посока с повишаване плътността на тока и съответно – с увеличаване на съдържанието на кобалт в покритието.
7. Повишаването на микротвърдостта, износоустойчивостта и електрическото съпротивление, зависи почти линейно от съдържанието на кобалт в покритието.
8. Гранулирани сребърно-кобалтови тънки филми с 4% магнитосъпротивление могат да бъдат получени от модифицирания цианидно-пирофосфатен електролит, при галваностатични условия на отлагане.
9. Резултатите от проведеното високоскоростно отлагане показват значително увеличаване на скоростта на отлагане, хомогенността и гладкостта на покритията.
10. Представените изследвания върху тиосулфатно-гартаратен електролит за отлагане на сплавни покрития сребро-кобалт, показват възможност за по-нататъшни проучвания и модификации.

6 ПРИНОСИ

1. Направено е предположение, че електроотлагането на сплавта се осъществява от смесени цианидно-пирофосфатни комплекси на среброто и пирофосфатно-хидроксидни комплекси на кобалта.
2. Предложена е модификация на цианидно-пирофосфатния електролит за отлагане на сплавни покрития сребро-кобалт, съдържаща диамониев оксалат, при която значително е разширен диапазона от плътности на тока и е подобрена хомогенността на покритията, което позволява по-нататъшно изследване на техните свойства.
3. Показана е възможност за отлагане на сплавни покрития със съдържание на кобалт до 70 тегл.%. Показано е влиянието на съотложения кобалт върху свойствата на сплавните покрития като вътрешни напрежения, контактно съпротивление, сили на осъществяване на контакт „щифт-букса”, микрограпавост, микротвърдост и износоустойчивост.
4. В галваностатичен режим са получени сребърно-кобалтови тънки филми, които при съдържание на кобалт в тях 20 тегл.%, показват стойности на магнитосъпротивлението от порядъка на 4%.
5. Показана е възможност за успешно практическо приложение на модифицирания цианидно-пирофосфатен електролит в инсталации за високоскоростно отлагане.

НАСОКИ ЗА БЪДЕЩИ ИЗСЛЕДВАНИЯ

- 1.** Изследвания, свързани с подмяна на пирофосфатния комплекс на кобалта с фосфонатен, при електроотлагането на сплав сребро-кобалт и последващо повишаване на металната концентрация.
- 2.** Изследвания, свързани с модифициране и стабилизация на тиосулфатно-тартаратния електролит за отлагане на сплав сребро-кобалт, с последващо изучаване на свойствата на получените покрития.
- 3.** Отлагане на сплавта сребро-кобалт от други електролити, съставени на базата на други комплексообразуващи вещества и изследване на електрохимичните процеси и свойствата на получените покрития.
- 4.** Отлагане на тройни сплави на среброто, представляващи интерес за практиката: сребро-кобалт-никел и сребро-мед-кобалт.

Списък на научните публикации, включени в дисертационния труд

Публикации в научни списания:

1. S. Nineva, T. Dobrovolska, I. Krastev, Electrodeposition of silver-cobalt coatings, *Bulgarian Chemical Communications*, 40, 248 (2008)
2. S. L. Nineva, T. V. Dobrovolska, I. N. Krastev, Electrodeposition of Silver-Cobalt Coatings. Electrolytes, *Bulgarian Chemical Communications*, 43, 88 (2011)
3. S. L. Nineva, T. V. Dobrovolska, I. N. Krastev, Electrodeposition of silver-cobalt coatings. The cyanide-pyrophosphate electrolyte, *Bulgarian Chemical Communications*, 43, 96 (2011)
4. S. Nineva, Ts. Dobovolska, I. Krastev, Properties of electrodeposited silver-cobalt coatings, *Journal of Applied Electrochemistry*, 41, 1397 (2011)

Публикации като пълен текст в сборници от конференции:

1. *Electrodeposition of silver-cobalt alloys from a single cyanide-pyrophosphate bath*

S. Nineva, Ts. Dobrovolska and I. Krastev

Nanoscale Phenomena and Structures, edited by D. Kashchiev, Prof. M. Drinirov Publishing House, Sofia, 2008, p. 277-280.

2. *Electrodeposition of silver-cobalt alloys*

S. Nineva, Ts. Dobovolska, I. Krastev

First International Congress “Engineering, materials and management in the processing industry”, Jahorina, Republic of Srpska, Bosna and Herzegovina, 14-16 October 2009, Proceedings, IT-28, 185-188.

Резултати от дисертацията са докладвани на:

1. „Електроотлагане на сплав сребро-кобалт от цианидно-пирофосфатен електролит”
С. Нинева, Ц. Доброволска, И. Кръстев
Конференция „Софийски Електрохимични Дни”, 5-6 Октомври 2007, София, България, книга с резюмета, стр. 20, постерен доклад
2. Electrodeposition of Silver- Cobalt alloys from a Single Cyanide-Pyrophosphate Bath
S. Nineva, Ts. Dobrovolska, I. Krastev
Международна конференция NPS’08 – Nanoscale phenomena and Structures in Bulk and Surface Phases, 26.02 – 02.03. 2008, София, България, Book of Abstracts, p.67, постерен доклад
3. Study of electrodeposited silver-cobalt alloy
S. Nineva, Ts. Dobrovolska, I. Krastev
Sixth International Conference of the Chemical Societies of the South-Eastern Countries
”Chemistry and 21st Century Challenges: Science and Innovation”, 10-14 Септември 2008, София, България, Book of Abstracts, p. 18, постерен доклад
4. Investigation of the electrodeposition of Ag-Co alloys with rotating disc electrode (RDE)
S. Nineva, Ts. Dobrovolska, I. Krastev
10th Workshop of Nanoscience and Nanotechnologies, 27-28 Ноември, 2008, София, България, постерен доклад
5. Електрохимично поведение на кобалт в пирофосфатен електролит
С. Нинева, Ц. Доброволска, И. Кръстев
VIII Национална конференция по Химия за студенти и докторанти, Химически факултет на Софийския университет, 20-21 Май 2009, София, България, книга с резюмета, стр. 58, устен доклад
6. Investigation of the electrodeposition of Ag-Co alloys with rotating disc electrode (RDE)
S. Nineva, Ts. Dobrovolska, I. Krastev
1st EES Workshop /Electrochemical Engineering Students Workshop/ заедно с **ESSEE5** /5th EUROPEAN SUMMER SCHOOL ON ELECTROCHEMICAL ENGINEERING/, September 6-11, 2009, Almagro (Ciudad Real), Spain, Book of Lectures of the ESSEE5, with Abstracts, p. 408, представяне на доклад – устно и с постер
7. Electrodeposition of silver-cobalt alloys
S. Nineva, Ts. Dobrovolska, I. Krastev
First International Congress “Engineering, materials and management in the processing industry” 14-16 October 2009, Jahorina, Republic of Srpska, Bosnia and Herzegovina, Book of Abstracts, p. 68, постерен доклад
8. Electrodeposition of cobalt with silver, indium and antimony
S. Nineva, Ts. Dobrovolska and I. Krastev
Sofia Electrochemical Days 11-13 May, 2010 (SED 2010), Sofia, Bulgaria, Book of Abstracts, p.70, постерен доклад
9. Ag-Co and In-Co Deposition – Electrolytes and Coating Properties
S. Nineva, Ts. Dobrovolska and I. Krastev
61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE), 26 September – 1 October, 2010, Nice, France, постерен доклад

Дисертационният труд е обсъден от Колоквиума по електрокристализация, галванични покрития и корозионни процеси при ИФХ - БАН, състоял се на 25.10.2011 г. и насочен за защита.

Докторантката работи в секция ЕЛХИМ в ИФХ - БАН. Изследванията включени в дисертационният труд са проведени предимно в същия институт.

В дисертацията са включени 6 публикувани труда, както и някои непубликувани данни.