



Българска академия на науките



Институт по физикохимия „Акад. Ростислав Каишев“

инж. Васил Сашков Костов

Тема: „ЕЛЕКТРОХИМИЧНО ПОЛУЧАВАНЕ И СВОЙСТВА НА
СПЛАВНИ ПОКРИТИЯ НА АНТИМОН С МЕД“

АВТОРЕФЕРАТ

на дисертация

за придобиване на научна степен „доктор“
по научно направление 4.2. Химически науки

“Електрохимия”

- Научно жури:
- 1.
 - 2.
 - 3.
 - 4.
 - 5.

София, 2023

Дисертационният труд е написан на 133 страници, съдържа 53 фигури и 6 таблици.

Цитирани са 250 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет за защита на заседание на КОЛОКВИУМ "акад. Р. КАИШЕВ" на Институт по физикохимия, БАН, състояло се на 08.06.2023 г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на от часа в зала

Материалите са на разположение на интересуващите се в канцеларията на Института по физикохимия на БАН както и на интернет страницата на ИФХ–БАН.

I. ВЪВЕДЕНИЕ

Електроотлагането на сплави се радва на сериозен практически и научен интерес от дълго време. Тази част от електрохимията се характеризира с възможността да се получават несъкъпи и висококачествени метални слоеве с добре контролирани свойства. Не само ниската цена и относително несложната производствена процедура, но също така уникалните структура и морфология на електроотложените материали са причина за широкото приложение на този отрасъл от галванотехниката. В същото време развитието на съвременните технологии създава необходимост от нови материали и повишава изискванията към техните свойства.

През последните години интересът към електрохимичното получаване на медни сплави нараства във връзка със синтезиране на функционални слоеве с приложения в разнообразни зелени технологии (като напр. слънчеви панели, електродни материали за Li-ion или Na-ion батерии и др.) с цел замяна на медни сплавни слоеве, отложени чрез металургични, термични и вакуумни процеси. В литературата са описани редица електрохимично отложени сложни сплави на мед с различни метали и металоиди като индий, галий, калай, антимон и т.н. Измежду тях системата Cu-Sb е известна от античността, а първите опити за електроотлагането ѝ датират от 1914 година, като антимонът се е сплавял с цел подобряване корозионната устойчивост на медта или за подобряване на блясъка на медните покрития. Ограничена разтворимост на антимона в мед определя възможност за отделяне на различни фази Cu_xSb_y и формиране на хетерогенни структури.

Така при електрохимично отлагане от кисели електролити на сплави Cu-Sb преди 12 години е регистрирана значителна оптична хетерогенност. Наблюдаваното явление е свързано с появата на структурообразуване и е много подобно на това, изследвано при електроотлагането на системите Ag-Sb, Ag-In, In-Co и други. Представените в дисертационния труд изследвания са продължение на предишни опити за отлагане на сплави Cu-Sb за получаване на слоесто-спирални структури (ППВС), при които бяха отложени хетерогенни покрития с индикации за начални етапи на образуване на самоорганизиращи се структури.

Казаното до тук ни мотивира да поставим като **цел** на настоящия дисертационен труд изследването на влиянието на условията на отлагане върху електрохимичните процеси, състава, структурата и свойствата на галванично получени покрития от сплав мед-антимон.

За постигането на тази цел беше необходимо решаването на следните **задачи**:

1. Изследване на електрохимичните процеси при отлагането на сплавта мед-антимон от различни електролити.
2. Избор на подходящ електролит и условия на отлагане за получаването на сплавни покрития в широк диапазон на елементният им състав. Намиране условия за отлагане на покрития със слоесто-спирални структури (ППВС).
3. Определяне на състава и структурата на покритията в зависимост от условията на отлагане.
4. Изследване на свойства на получените покрития.

II. Експериментална част

1. Материали и експериментални условия

Изследваните покрития са отложени върху подложки от листова мед, месинг и платина. Предварителната подготовка на повърхностите включва: механично почистване с фино-абразивни материали, електрохимично обезмасляване в алкални разтвори на натриеви соли при плътност на тока от 5 A/dm^2 за 5 минути, байцване в кисели разтвори на сярна, солна и азотна киселини според материала на подложката. Непосредствено след операцията байцване, образците са поставяни във ваната за отлагане.

За приготвяне на разтворите са използвани химикали с клас чисти за анализ и монодестилирана вода. Експериментите са проведени при стайна температура в естествено аериирани разтвори без разбъркване. Пригответи са две серии от електролити – пирофосфатни (таблица II-1) и метансулфонатни (таблица II-2), от които първите са със слабо алкално pH (7,5-9,0), а вторите са с кисело pH (0,5-1,5).

Таблица II-1.

Състав на комплексни пирофосфатни електролити за отлагане на покрития от Cu-Sb

Компонент Електролит	Тегловно отношение $\text{Cu}^{2+}/\text{Sb}^{3+}$	Моларно отношение $\text{Cu}^{2+}/\text{Sb}^{3+}$	Cu като $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$, g/L (M)	Sb като $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ g/L (M)	$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, g/L (M)
A	1:2	1:1	3,2 (0,05)	6,56 (0,05)	40 (0,14)
B	1:4	1:2	1,6 (0,025)	6,56 (0,05)	40 (0,14)
C	1:4	1:2	3,2 (0,05)	13,12 (0,1)	40 (0,14)

Таблица II-2.

Съдържание на мед и антимон в кисели метансулфонатни електролити за електрохимично отлагане на сплавни покрития от мед-антимон.

Компонент Електролит	Тегловно отношение $\text{Cu}^{2+}:\text{Sb}^{3+}$ (M)	Моларно отношение $\text{Cu}^{2+}:\text{Sb}^{3+}$	Cu като $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ g/L (mol/L)	Sb като $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ g/L (mol/L)	$\text{CH}_4\text{O}_3\text{S}$ ml/L (mol/L)	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ g/L (mol/L)
I	1:1,5,	1,3:1	4,06 (0,064)	6,56 (0,05)	20 (0,20)	96 (0,64)
II	1:3	1:1,56	2,03 (0,032)	6,56 (0,05)	20 (0,20)	96 (0,64)
III	1:3	1:1,56	4,06 (0,064)	13,12 (0,1)	20 (0,28)	96 (0,64)
IV	1:6	1:3	4,06 (0,064)	26,24 (0,21)	20 (0,28)	96 (0,64)
V	1:13,5	1:7	4,06 (0,064)	54,7 (0,44)	20 (0,28)	96 (0,64)
VI	1:13,5	1:7	2,03 (0,032)	27,36 (0,22)	20 (0,28)	96 (0,64)
VII	1:14	1:7,5	1,01 (0,016)	14,59 (0,12)	20 (0,28)	96 (0,64)

2. Електрохимично отлагане и изследване на сплавни покрития Cu-Sb

2.1. Галваностатичен метод

Начин на работа: Галваностатичните зависимости са снети при плътности на тока от $0,1 \text{ A/dm}^2$ до 2 A/dm^2 със стъпка $0,1 \text{ A/dm}^2$. Продължителността на отлагането е изчислено на база количество електричество от 25 до 150 С.

2.2 Потенциостатичен метод

Начин на работа: Потенциостатичните зависимости в дисертационната работа са снети при потенциали от -425 mV до -725 mV (Ag/AgCl) със стъпка 25 mV в електролит VII, който е определен като оптимален при галваностатичните тестове.

2.3. Циклична волтамперометрия

Начин на работа: Цикличните волтамперометрични зависимости са снети при скорости на сканиране на потенциала от 5 mV/s до 5000 mV/s върху платинов електрод при стайна температура без разбъркване на електролита. Диапазонът на потенциалите, в които са снети зависимостите, са от -1,5 V до 1,5 V. Експериментите са провеждани в стъклена триелектродна клетка с обем $50\text{-}100 \text{ cm}^3$ с работен платинов електрод с работна повърхност $1,0 \text{ cm}^2$. Използвани са два противоелектрода, изработени от платина с площ $2,0 \text{ cm}^2$. Като сравнителен електрод е използван сребърно-хлориден (Ag/AgCl) електрод, чийто потенциал спрямо нормален водороден електрод е, съответно $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = 0,197 \text{ V}$.

Използвана апаратура: Изброените по-горе електрохимични методи са проведени на потенциостат-галваностат модел 273A на Princeton Applied Research с програмата за корозионни изследвания PowerSuite.

2.4. Корозионни тестове

Импедансна електрохимична спектроскопия

Електрохимичната импедансна спектроскопия е проведена при потенциал на отворена верига при амплитуда на напрежението от 10 mV в честотен интервал от 10^5 до 10^{-1} Hz .

Цикличен потенциодинамичен метод

Начин на работа: На корозионни тестове са подложени свежо отложени сплави покрития от мед-антимон от електролит VII. Корозионните тестове са проведени в моделна корозионна среда $0,5 \text{ M NaCl}$. Корозионните тестове са проведени при стайна температура при естествена аерация и без прилагане на разбъркване. Цикличните потенциодинамични тестове са проведени непосредствено след импедансната спектроскопия. Сканирането на потенциала започва от -0,25 V vs. OCP със скорост 1 mV/s до достигане на плътност на анодния ток от 1 mA/cm^2 .

Използвана апаратура: Потенциостат-галваностат Autolab/PGSTAT302N снабден с импедансен модул FRA32M. Изследванията са проведени в конвенционална триелектродна клетка на Princeton Applied Research K0235 Flat Cell с работна повърхност 1 cm^2 , платинова мрежа и сравнителен Ag/AgCl електрод (+197 mV vs. стандартен водороден електрод).

3. Физични методи за анализ на сплавни покрития - рентгеноструктурен анализ XRD, сканираща електронна микроскопия, рентгеново флуоресцентна спектроскопия, микротвърдост, микрографовост, лазерна абляция, рентгеновата photoелектронна спектроскопия (XPS), атомно-силова микроскопия (AFM), трансмисационна електронна микроскопия (TEM), електронен парамагнитен резонансен спектрометър (EPR).

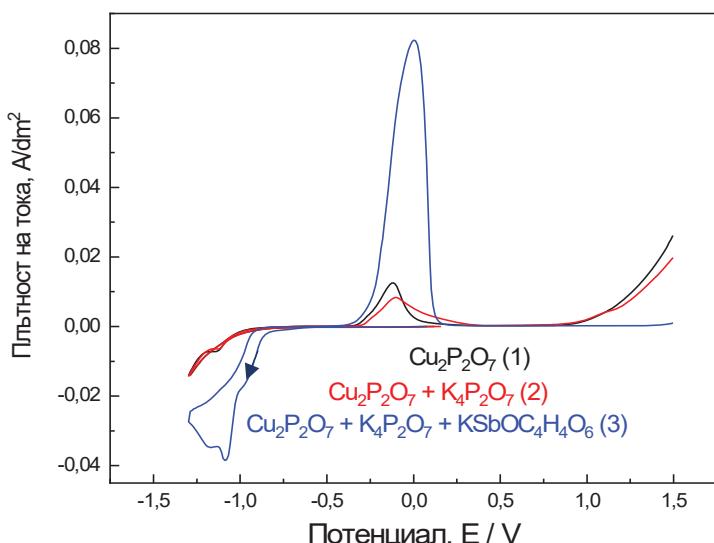
III. Резултати и дискусия

1. Отлагане от пирофосфатен електролит

В областта на неутрално и слабо алкално pH (8-8,5) са проведени изследвания с три пирофосфатни електролити. Съставът на електролитите е представен в Таблица II-1.

1.1. Електрохимични изследвания

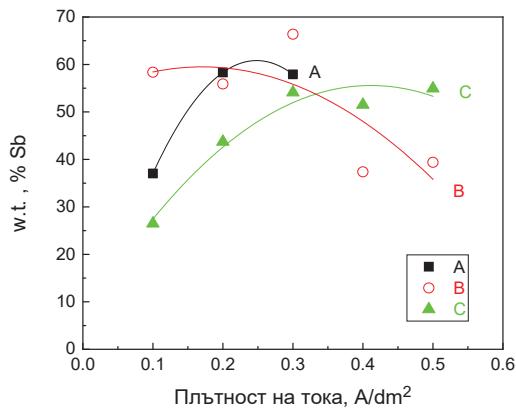
Протичащите електродни реакции при последователно добавяне на отделните компоненти на сплавния пирофосфатен електролит са изследвани чрез циклична волтамперометрия от разтвори, съдържащи само меден пирофосфат (фиг. III-1, крива 1) и след последователно добавяне на останалите компоненти, а именно – калиев пирофосфат (фиг. III-1, крива 2) и антимоновите йони като $K(SbO)C_4H_4O_6$ (фиг. III-1, крива 3). Криви 1, 2 и 3 следват последователността на приготвяне на сплавния електролит.



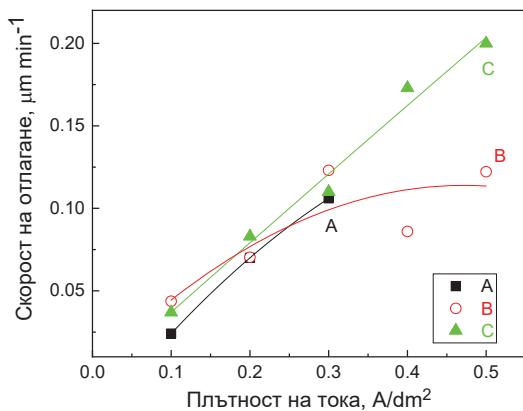
Фиг. III-1. Циклични волтамперометрични криви при алкален електролит А пригответ компонент по компонент. Си като 0,05M $Cu_2P_2O_7$, 0,14M $K_4P_2O_7$, 0,05M $K(SbO)C_4H_4O_6$

В катодната област на крива 1, показваща електродното поведение на медните иони, се наблюдава ясно изразен пик около $-1,2$ V, в анодната област максимумът на пика на разтваряне е около $-0,2$ V. Добавянето на калиев пирофосфат не води до сериозна промяна в катодната и анодната области, както се вижда при сравняване на крива 1 и крива 2 между които почти няма промяна в позицията на пиковете. При добавянето на антимонилтарарат (крива 3) има ясно изразена промяна в хода на кривата. Тя се изразява в появя на интензивен катоден пик в диапазона от $-0,9$ до $-1,2$ V. Прави впечатление наличие на стъпало стартиращо при $-0,9$ V, което е последвано от повишаване на катодния ток до достигане на максимум при $-1,1$ V. След това се регистрира късо плато при потенциали съответстващи на отлагането на мед при криви 1 и 2. Следователно може да се заключи, че при използване на комплексен пирофосфатен електролит антимонът се отлага при по-слаба катодна поляризация. Това може да е резултат и от по-високата концентрация на свободни антимонови иони в сравнение с медните, поради по-ниската стойност на стабилитетната константа на антимонил тартатата ($10^{6,07}$) в сравнение с тази на медния пирофосфат ($10^{9,07}$).

На фиг. III-2 и III-3 са представени зависимости на процентно съдържание на антимон и скоростта на отлагане на покритието от плътността на тока на трите изследвани пирофосфатни електролита (таблица II-1) с различно съотношение на металните йони в електролита. Скоростта на отлагане се повишава линейно до $0,3 \text{ A/dm}^2$, а стойностите ѝ са почти сходни и за трите електролита. Това показва, че концентрацията не оказва съществено влияние върху скоростта на отлагане.



Фиг. III-2. Влияние на плътността на катодния ток върху съдържанието на антимон в покрития получени от пирофосфатни електролити A, B и C



Фиг. III-3. Зависимост на скоростта на отлагане от плътността на катодния ток в електролити A, B и C

При електролита с най-ниски концентрации (електролит B) скоростта на отлагане не се променя при повишаване на плътността на тока над $0,3 \text{ A/dm}^2$. Най-висока скорост на отлагане е регистрирана при максималната плътност от $0,5 \text{ A/dm}^2$ за електролит C с максимално съдържание на Sb^{3+} . При електролит C ясно се вижда, че с увеличаване плътността на тока от 0,1 до $0,3 \text{ A/dm}^2$ съответно се повишава процентното съдържание на антимон в покритието от 25 до 55 %, като при по-високи плътности то остава почти непроменено. При запазване на същото тегловно отношение $\text{Cu}^{2+}:\text{Sb}^{3+}$ от 1:4 (1:2 M), но при двойно по-ниска концентрация (електролит B) съдържанието на антимон в покритието е високо още при ниски плътности на тока и надхвърля 50%.

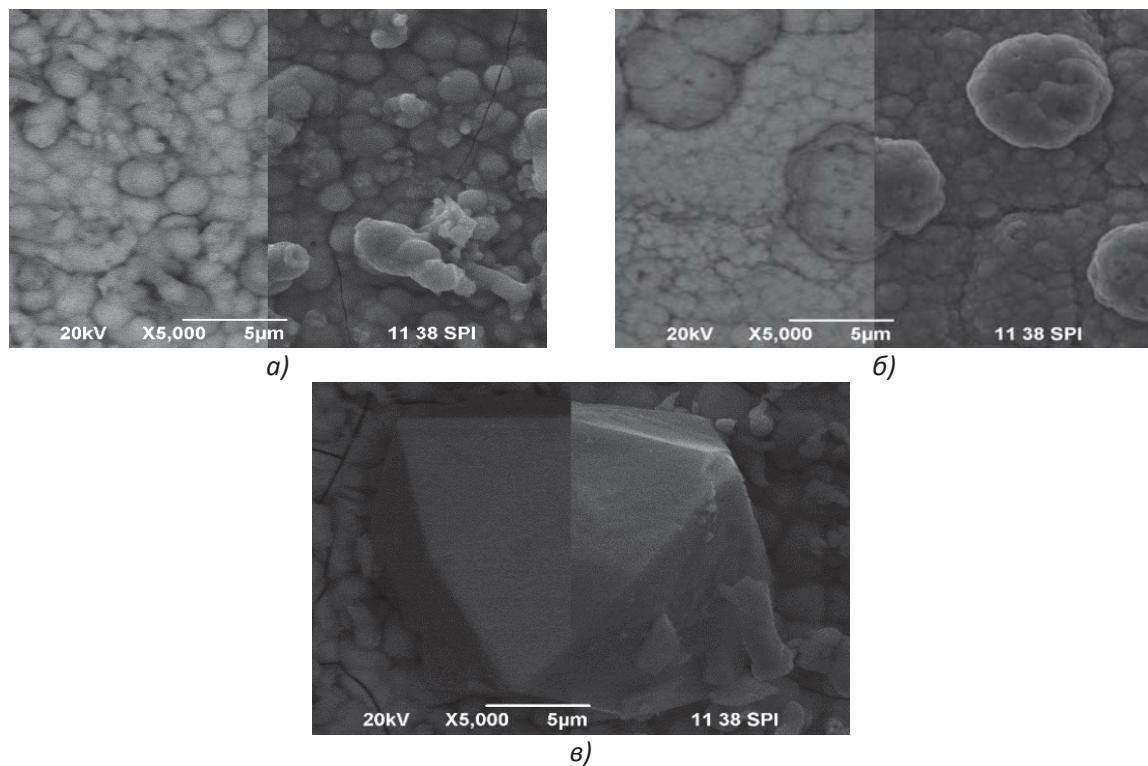
На фиг. III-4 са представени снимки на образци, получени при различни плътности на тока от пирофосфатен електролит. При ниски плътности на тока покритията са тъмно розови (фиг. III-4-а), но при увеличаване плътностите на тока и/или процентното съдържание на антимон в покритията (над 60 %) покритията стават сиво-черни (фиг. III-4-б).

Повърхностната морфология на получените от пирофосфатните електролити слоеве е изследвана чрез сканираща електронна микроскопия в режим на обратно отразени и вторични електрони (SEM). При ниски плътности на тока от $0,1 \text{ A/dm}^2$ (фиг. III-5-а) отложените слоеве формират относително хомогенна зърнеста структура.



Фиг. III-4. Снимки на образци с отложени сплавни покрития мед-антимон от пирофосфатен електролит В при (а) $0,1 \text{ A/dm}^2$ и (б) $0,5 \text{ A/dm}^2$.

С увеличаване плътността на тока до $0,3 \text{ A/dm}^2$ (фиг. III-5-б) структурата става все по-некомогенна по отношение размера на зърната. Наблюдават се участъци със ситно зърnestа структура с едрина на зърната под $1 \mu\text{m}$ и отделни големи агрегирани частици (около и над $5 \mu\text{m}$). При тази плътност на тока и по-високи в слоевете са регистрирани пукнатини.

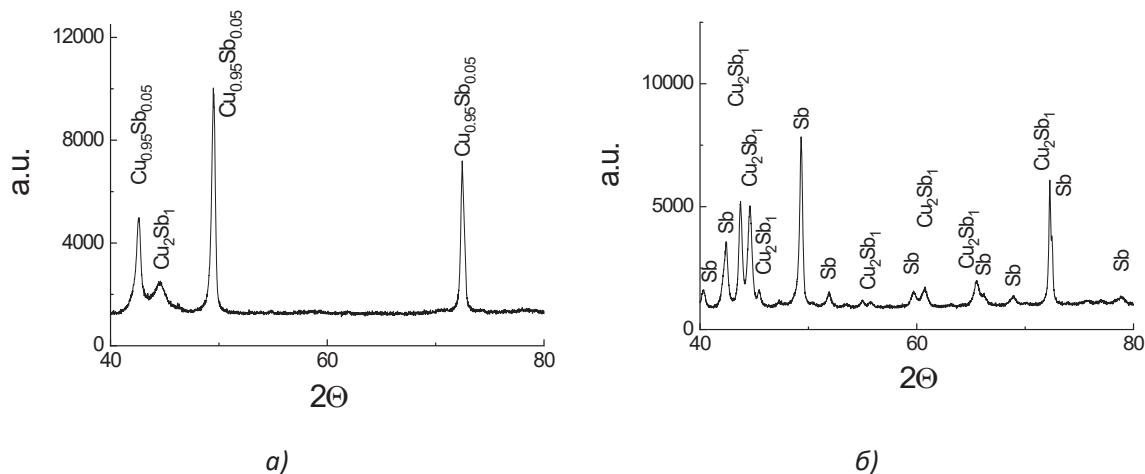


Фиг. III-5. SEM изображения на сплавни покрития мед-антимон получени от А електролит при плътности на тока (а) $0,1 \text{ A/dm}^2$ и (б, в) $0,3 \text{ A/dm}^2$

На слоевете от електролит А със съотношение на основните метални иони $\text{Cu}^{2+}:\text{Sb}^{3+}$ от 1:2 (1:1 M) бяха снети дифрактограми за определяне на наличните кристални фази в получените при $0,1$ и $0,3 \text{ A/dm}^2$ покрития (фиг. III-6). При ниските плътности на тока в

покритието преобладава фазата $\text{Cu}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}$, т.е. покритието е с доминиращо съдържание на мед. В по-малко количество е регистрирана и фаза Cu_2Sb (JCPDS: 01-071-3333).

При по-високата плътност на тока от $0,3 \text{ A}/\text{dm}^2$ единствената регистрирана кристална сплавна фаза е Cu_2Sb . Освен това са отчетени пикове на чист антимон с ориентация Sb (111). Тези резултати подкрепят SEM наблюденията, дискутирани по-горе. От изследванията в пирофосфатния електролит може да се заключи, че е възможно отлагане на сплавни покрития Cu-Sb при ниски плътности на тока. При по-високите плътности ($0,5 \text{ A}/\text{dm}^2$) се формират черни напукани слоеве с лоша адхезия. За съжаление електролитите не са стабилни и образуват утайки при съхранение. Незадоволителните качества на получените слоеве както и нестабилността на пирофосфатните електролити наложиха разработване на кисели електролити.



Фиг. III-6. XRD дифрактограми на сплавни покрития мед-антимон получени от А електролит при плътности на тока (a) $0,1 \text{ A}/\text{dm}^2$ и (б) $0,3 \text{ A}/\text{dm}^2$.

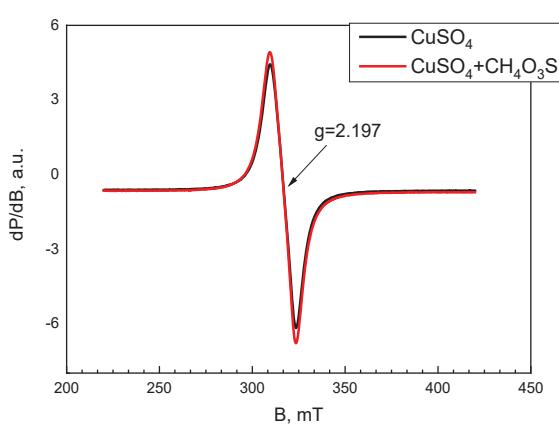
Заключение: Пирофосфатните електролити позволяват отлагане на сплавни покрития Cu-Sb със задоволително качество при ниски плътности на тока ($0,1$ - $0,3 \text{ A}/\text{cm}^2$), докато при по-високи скорости на отлагане качеството им силно се влошава. Съставът, кристалографската структура и морфологията на сплавните покритията от Cu-Sb силно зависят от приложената плътност на катодния ток. С увеличаване на плътността на тока от $0,1$ до $0,5 \text{ A}/\text{dm}^2$ структурата става дребнозърнеста и преобладават фази, богати на антимон (Cu_2Sb_1), и чист антимон.

2. Отлагане от кисел метансулфонатен електролит

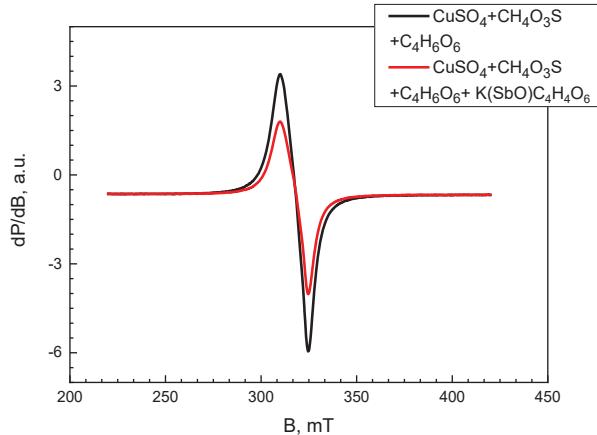
Киселите електролити за отлагане на мед и сплавни медни покрития са по-широко използвани в практиката поради по-широкия диапазон от пътности на тока за отлагане на качествени слоеве. Някои предварителни проучвания са показали, че от кисел електролит на база меден сулфат, калиев антимонил тартарат и метансулфонова киселина (като заместител на сърната киселина) се получат слоеве със задоволителна адхезия и склонност към хетерогенно отлагане. На базата на този първоначален електролит са проведени допълнителни изследвания за изясняване на влиянието на йонното съотношение и добавки върху състава и свойствата на отложените слоеве, които са описани по-долу.

2.1 Охарактеризиране на електролита чрез EPR-спектър

Състоянието на медните иони в метансулфоновия електролит може да се проследи чрез изследвания с електронен парамагнитен резонанс. Фиг. III-7 показва сравнението на EPR спектрите на медни иони във воден разтвор, както и в разтвор с метансулфонова киселина. Сравняването на двата спектъра (фиг. III-7) показва идентичен изотропен сигнал, с g -фактор 2.197 и се установява, че метансулфоновите иони не се явяват комплексообразуватели за медните катиони.



Фиг. III-7. EPR спектири на разтвор CuSO_4 преди (черна крива) и след добавяне на метансулфонова киселина (червена крива).

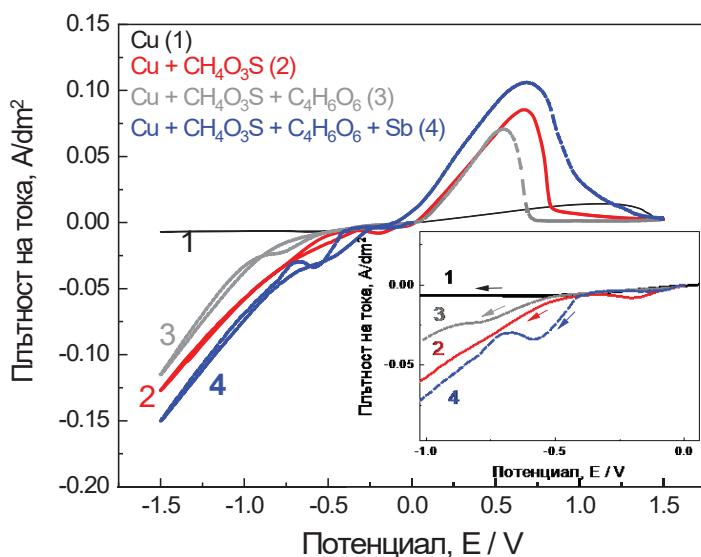


Фиг. III-8. EPR спектир на разтвори на меден сулфат заедно с метансулфонова киселина след добавяне на винена киселина (черна крива) и последващо добавяне на антимон (червена крива).

Добавянето на винена киселина към електролита, съдържащ CuSO_4 и $\text{CH}_3\text{O}_3\text{S}$, не променя резултатите от EPR (фиг. III-8). Данните, получени от EPR спектрите, показват че няма изменение на g -фактор и след добавянето на антимоновата сол и следователно в кисела среда, каквато е разглежданият електролит, не се наблюдава комплексообразуващо действие на ионите (фиг. III-8). EPR спектърът на двета разтвора показва анизотропен сигнал с перпендикулярна и паралелна компонента и $g_{iso} = 2.182$.

2.2. Циклични поляризационни зависимости

Фиг. III-9 представя електродните процеси в сплавния електролит при последователно добавяне на отделните компоненти на електролита към разтвор, съдържащ само медния сулфат (крива 1), към който последователно са добавени метансулфонова киселина (крива 2), винена киселина (тартарова киселина) (крива 3) и антимоновата сол във вид на антимонилтартарат (крива 4).

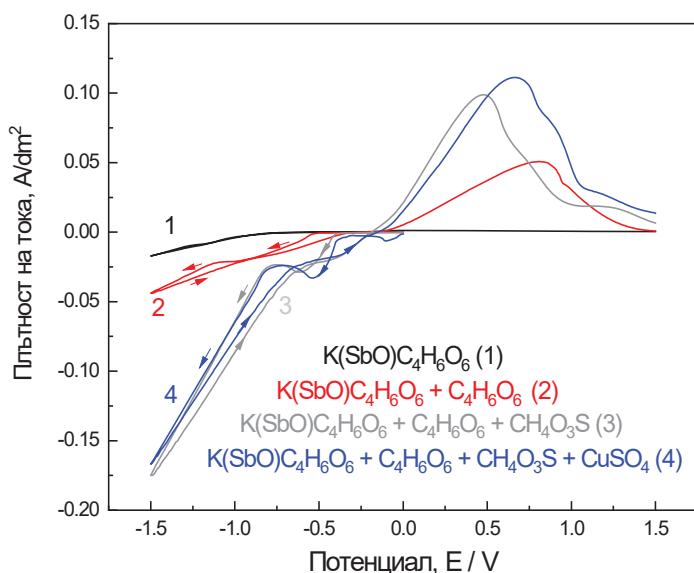


Фиг. III-9. Циклични волтамперометрични криви извършвани върху Pt електрод, със скорост 20 mV при стайна температура в сплавен електролит VII приготвен компонент по компонент, където медния сулфат е разтворен в дестилирана вода (крива 1), към който е добавена метансулфоновата киселина (крива 2), винената киселина (крива 3), и антимоновата сол под формата на калиев антимонил тартарат (крива 4).

Катодната част на крива 1 е с много слаби токове, което се вижда по-добре от вмъкнатата фиг. Началото на процеса на катодна редукция е при -0,4 V. Анодният клон на кривата се характеризира с разлят аноден пик с максимум около 1,25 V. Добавянето на метан сулфонова киселина ($\text{CH}_4\text{O}_3\text{S}$) (червена крива 2) води до появата на ясно изразен катоден пик при -0,3 V. Скоростта на катодния процес видимо се ускорява след -0,5 V изразявашо се със стръмно повишаване на катодната плътност на тока, което може да се свърже с повищена проводимост на разтвора. Тези данни потвърждават резултатите от EPR-спектъра, че метансулфоновата киселина не е комплексообразувател за медните йони, тъй като не се наблюдава изместване на катодния пик в отрицателна посока. Полученото през катодния период покритие се разтваря в един масивен аноден пик с максимум около 0,7 V. На вмъкнатата фиг. ясно се вижда, че тартаратните лиганди (сива крива 3) поляризират катодния процес на отлагане на мед, като наблюдавания катоден пик е отместен силно в отрицателна посока с максимум при -0,8 V с два пъти по-висока плътност на тока. Анодното поведение е подобно на това с метансулфоновата киселина, но пикът е

при по-слаба анодна поляризация (0,5 V). Върху крива 4 от фиг. III-9, включваща всички съставки на сплавния електролит при слаба катодна поляризация, се наблюдава малък пик, свързан с отлагане на мед. Присъствието на антимона под формата на антимонил тартарат води до поява на втори ясно очертан катоден пик при -0,6 V, свързан със сътлагането на антимона.

Фиг. III-10 представя електродните процеси в сплавния електролит при последователно добавяне на отделните компоненти на електролита към разтвор, съдържащ само антимонил тартарат (крива 1), към който са добавени винена киселина (крива 2), метансулфонова киселина (крива 3) и меден сулфат (крива 4).

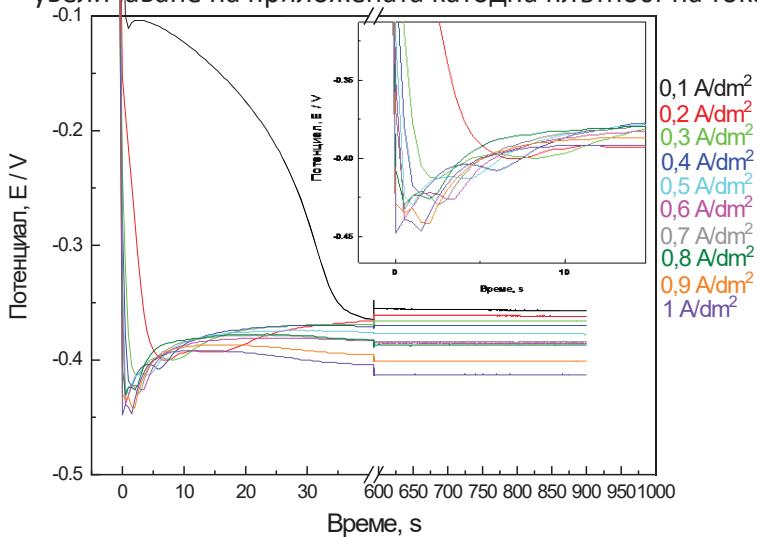


Фиг. III-10. Циклични волтамперометрични криви извършвани върху Pt електрод при скорост 20 mV и стайна температура на сплавен електролит VII компонент по компонент (Sb) крива 1 разтваряне на антимонил тартарата; крива 2 добавяне на винена киселина към антимоновите йони; крива 3 добавяне на метансулфонова киселина; крива 4 добавяне на меден сулфат (медните йони).

Антимоновите йони във воден разтвор имат поведение, изразено с крива 1, без пикове в катодната и анодна области. Добавянето на винена киселина, което е необходимо за подобряване на разтворимостта при по-високи концентрации на антимоновите йони, показва начало на катодния процес при -0,54 V (червената крива 2). Процесът остава силно поляризиран, като плътността на катодния ток остава сравнително ниска. Метансулфоновата киселина (сивата крива 3) деполяризира катодния процес най-вероятно поради промяна в стойността на pH. Върху кривата се наблюдава и добре изразен пик при -0,6 V, който е свързан с отлагане на антимон, аналогично на крива 4 от фиг. III-9.

При понижаване на йонното съдържание на основните метални соли в електролит VII при запазване на молно отношение 1:7,5 галваностатичните зависимости са значително

по-стабилни и всички достигат стационарен потенциал до 100 s от катодната поляризация (фиг. III-11). Прави впечатление, че достигнатите минимални стойности на потенциала за всички зависимости са много близки и са в границите -0,40 до -0,45 V. В рамките на първите няколко секунди от поляризацията отново се регистрира скокообразно намаляване на катодната поляризация, но с по-малък интензитет. Стационарните потенциали нарастват с увеличаване на приложената катодна плътност на тока.

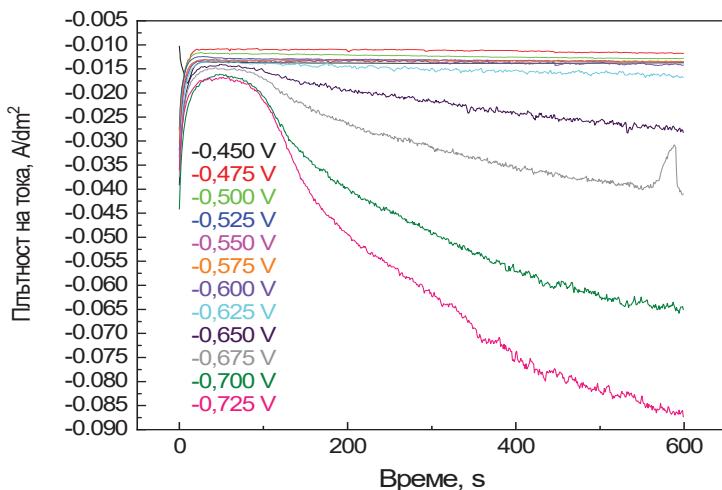


Фиг. III-11. Зависимост потенциал-време при галваностатично отлагане на сплавно покритие Cu-Sb от електролит VII при диапазон на работни плътности на тока $0,1-1,0 A/dm^2$ върху Pt електрод и стайна температура.

От фиг. III-11 (вмъкната фиг.) се вижда, че в първите 10 секунди при галваностатично отлагане с плътности на тока над $0,2 A/dm^2$ се наблюдават два минимума. С увеличаване плътността на тока те се доближават. Може да се предположи, че като по-благороден метал първоначално върху Pt повърхност се отлага медта. След формиране на меден слой върху платинената повърхност, свръхнапрежението на отлагане на мед намалява. Тъй като концентрацията на медните йони е много ниска ($1,01 g/L$ или $0,016 M$), те се изчерпват в близост до електрода, в резултат на което катодната поляризация отново нараства до създаване на условия за съотлагане на антимон.

2.3. Потенциостатичен режим на отлагане, хроноамперометрични зависимости $J=f(t)$.

С цел изследване на влиянието на потенциала при сплавообразуването са снети потенциостатични зависимости стартиращи от $-0,45 V$ vs $Ag/AgCl$ до $0,725 V$ със стъпка $0,025 V$. Този интервал от потенциали съответства на второто катодно стъпало върху цикличните волтамперометрични зависимости получени в електролит VII (синя зависимост от фиг. III-10). След прилагане на зададения катоден потенциал, първоначално токът тръгва от висока стойност и намалява поради изчерпване на металните йони в близост до металната повърхност. До $40 s$ процесът се стационарира, при потенциали по-отрицателни от $-0,65 V$ след $90 s$ започва постепенно нарастване на тока, с тенденция към ново стационариране. Получената потенциостатична поляризационна зависимост е представена на (фиг. III-12).

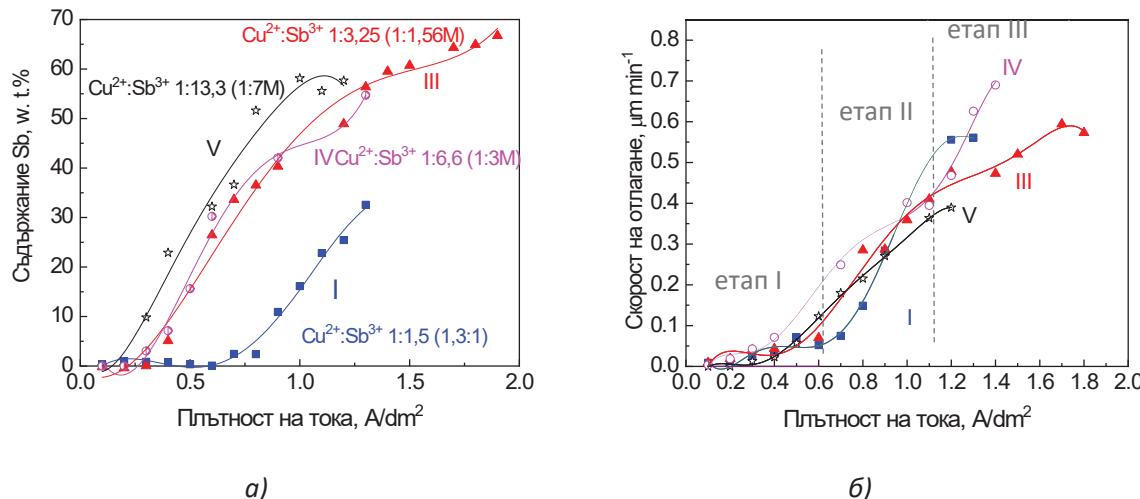


Фиг. III-12. Преход ток-време при стайна температура, върху Pt електрод на сплавен електролит VII при потенциостатично отлагане от -0,475 до 0,725 mV със стъпка 25 mV.

Видими осцилации не се наблюдават и това е валидно за I-t преходно (фиг. III-12). Може да се предположи, че след изчерпване на медните йони, започва отлагане на богат на антимон слой и съвместно отделяне на водород, който алкализира двойния слой и води до интензифицирането на реакцията. Поради ефекта на естествената конвекция в близост до двойния слой се получава разбъркване и новата порция медни йони от обема на електролита отново постъпват в прикатодния слой и процесът започва отново с отлагане на пореден слой, богат на мед. Ролята на естествената конвекция в процеса на образуване на слоесто-спирални структури (ППВС) в случай на електроотлагане на много сплави играе важна роля.

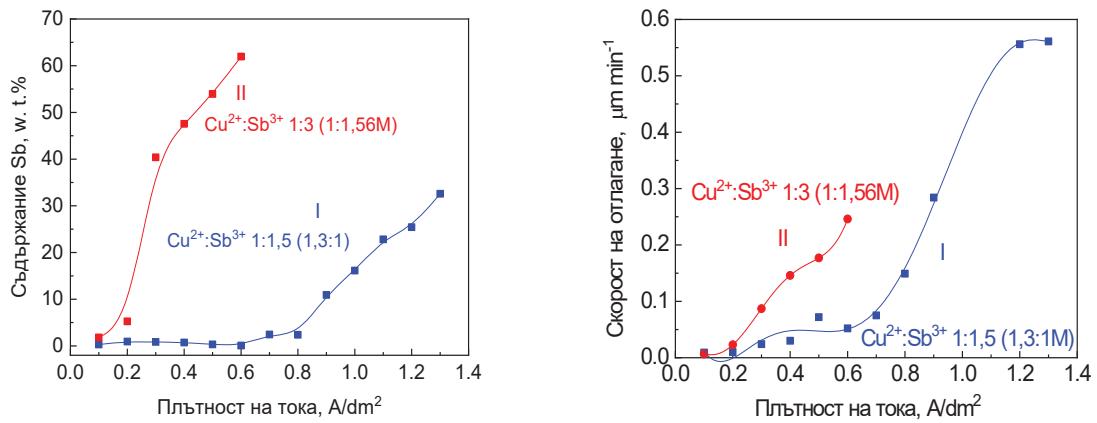
2.4. Елементен състав на електроотложените сплави и влияние върху него на съотношението на основните соли в електролита.

Представените резултати на фиг. III-13 показват, че при близко йонно съотношение на Cu и Sb (син цвят) при електролит I – Cu^{2+} :1,5:1 Sb^{3+} (Cu^{2+} 1,3:1 Sb^{3+} M) в покритието с повишаване плътността на тока от 0,1 A/dm² до 0,8 A/dm² процентното съдържание на Sb не надвишава 5 тегловни процента. С увеличаване плътността на тока над 0,8 A/dm² процентното съдържание на Sb се повишава до 10 тегловни процента и при достигане на плътности на тока от 1,4 A/dm² покритието достига над 30 тегловни процента антимон. При увеличаване на йонното съдържание на антимон при запазване това на медните йони до съотношение $\text{Cu}^{2+}:\text{Sb}^{3+}$ от 1:3.25 (Cu^{2+} 1,56:1 Sb^{3+} M) количеството на антимона в слоя не се променя при плътности от 0,1 A/dm² до 0,4 A/dm². С увеличаване плътността на тока от 0,5 A/dm² до 1,3 A/dm² съдържанието на антимон рязко нараства и достига до около 60 wt.% Sb. При допълнително повишаване на катодната плътност на тока неговото съдържание се променя относително слабо и при максимално изследваната плътност от 1,8 A/dm² достига 68 %. Този електролит работи в най-широки плътности на тока.



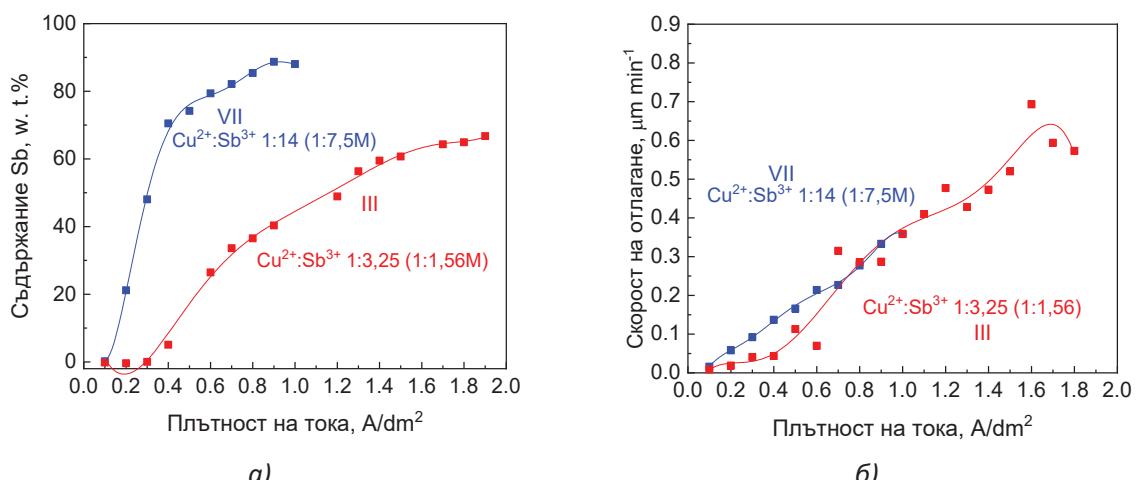
Фиг. III-13. Зависимости на процентното съдържание на антимон (а) и на скоростта на отлагане (б) от плътността на тока в покритието от плътности на тока при електролити I, III, IV, V със съдържание на метални йони в електролита съответно I – $Cu^{2+}:Sb^{3+} 1:1.5$ ($Cu^{2+} 1,3:1 Sb^{3+} M$); III – $Cu^{2+}:Sb^{3+} 1:3.25$ ($Cu^{2+} 1:1.56 Sb^{3+} M$); IV $Cu^{2+}:Sb^{3+} 1:6.6$ ($Cu^{2+} 1:3 Sb^{3+} M$); V – $Cu^{2+}:Sb^{3+} 1:13.3$ ($Cu^{2+} 1:7 Sb^{3+} M$)

Двойното увеличение на йонното съдържание на антимон в електролита до съотношение $Cu^{2+}:Sb^{3+}$ от 1:6,6 ($Cu^{2+} 1:3 Sb^{3+} M$) не оказва съществено влияние върху състава на сплавните покрития, но при плътности над 1 A/dm^2 отлаганията са прахообразни, без адхезия към подложката от месинг. Най-разко увеличаване на съдържанието на антимон в покритията е регистрирано в електролит V с йонно съотношение $Cu^{2+}:Sb^{3+}$ от 1:13,3 ($Cu^{2+} 1:7 Sb^{3+} M$), като при 1 A/dm^2 се отлага слой с 60% Sb. Зависимостите скорост на нарастване – плътност на тока на фиг. III-13 - б обаче се отклоняват от линейния закон на Фарадей, при 100 % катодна използваемост на тока, като ходът им е по-скоро S-образен. При ниски плътности на тока (до около $0,4 \text{ A/dm}^2$) скоростта на нарастване остава ниска (участък 1 от вметката на фиг. III-13). След преминаване на определена критична стойност на плътността на тока, отлагането се ускорява (участък 2 от вметката на фиг. III-13). Първият участък достига най-висока плътност на тока при електролит I (минимално йонно съотношение), за който ходът на кривата в участък 2 е най-стръмен (най-голяма наклон). С увеличаване на йонното съдържание на антимон в разтвора, наклонът на зависимостите в участък 2 намалява.

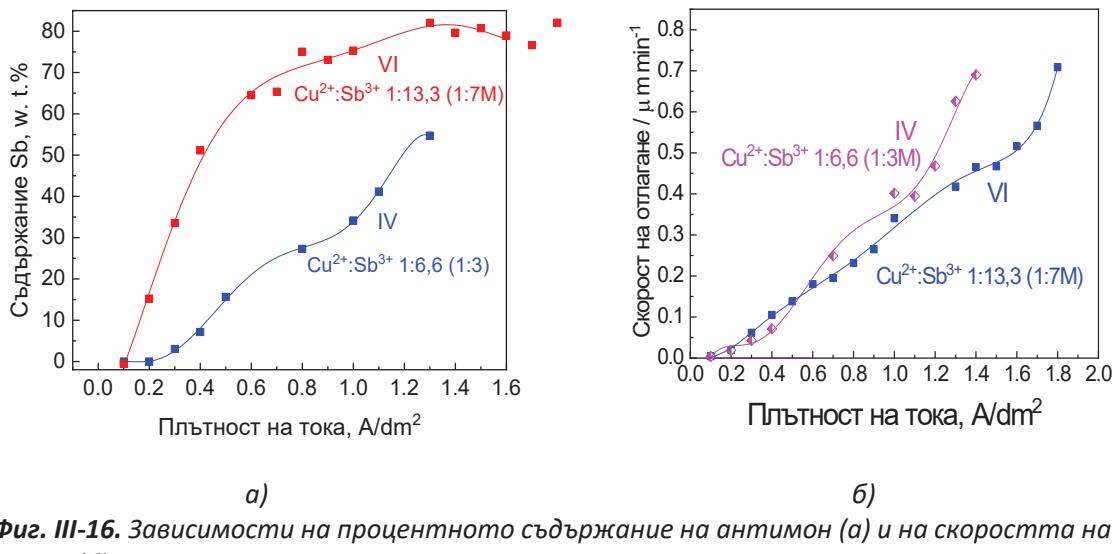


Фиг. III-14. Зависимости на процентното съдържание на антимон (а) и на скоростта на отлагане (б) от плътността на тока в покритието от плътности на тока при електролити I и II със съдържание на метални йони в електролита I – $Cu^{2+}:Sb^{3+} 1:1.5$ ($Cu^{2+} 1,3:1 Sb^{3+} M$) и II – $Cu^{2+}:Sb^{3+} 1:3$ ($Cu^{2+} 1,56Sb^{3+} M$)

На фиг. III-14 са представени зависимостите съдържание на антимон от плътността на тока на отлагане от електролити с еднакво и относително ниско йонно съдържание на антимон (6,56 g/L) със съотношения $Cu^{2+}:Sb^{3+}$ от 1:1,5 ($Cu^{2+} 1,3:1 Sb^{3+} M$) и 1:3 ($Cu^{2+} 1,56 Sb^{3+} M$). При по-ниското йонното съдържание на медта, количеството на антимона в сплавта е много по-високо, като при плътности на тока над 0,3 A/dm² е над 40% Sb. Повишено то количество на медта в този електролит води до изместване на работните плътности на тока към по-високи стойности.



Фиг. III-15. Зависимости на процентното съдържание на антимон (а) и на скоростта на отлагане (б) от плътността на тока в покритието от плътности на тока при електролити VII и със съдържание на метални йони в електролита VII – $Cu^{2+}:Sb^{3+} 1:14$ ($Cu^{2+} 1:7,5 Sb^{3+} M$) и III – $Cu^{2+}:Sb^{3+} 1:3,25$ ($Cu^{2+} 1,56 Sb^{3+} M$)



Фиг. III-16. Зависимости на процентното съдържание на антимон (а) и на скоростта на отлагане (б) от плътността на тока в покритието от плътности на тока при електролити IV и VI със съдържание на метални иони в електролита IV - $\text{Cu}^{2+}:\text{Sb}^{3+} 1:6.6 (\text{Cu}^{2+}1:3\text{Sb}^{3+} \text{M})$ и VI - $\text{Cu}^{2+}:\text{Sb}^{3+} 1:13.3 (\text{Cu}^{2+}7:7\text{Sb}^{3+} \text{M})$

При ниско йонно съдържание на мед в електролита (4 и 8 g/L CuSO_4) (електролит II, VI, VII) и съответно повишаване на съотношенията от 1:3 ($\text{Cu}^{2+}1:1.56\text{Sb}^{3+}\text{M}$) до 1:14 ($\text{Cu}^{2+}1:7\text{Sb}^{3+}\text{M}$) количеството на антимон в покритията е значително и при плътности от 0,3 A/dm^2 , се достигат стойности от 35-45 wt.% Sb.

При по-високото йонно съдържание на мед от 16 g/L CuSO_4 (електролити I, III, IV, V), с увеличаване на антимона в електролита от съотношение 1:1,5($\text{Cu}^{2+}1,3:1\text{Sb}^{3+}\text{M}$) до 1:6,6($\text{Cu}^{2+}1:3\text{Sb}^{3+}\text{M}$) нараства плътността на тока, при която започва повишаване съдържанието на антимон в слоя. Например в електролит I (1:1,5) ($\text{Cu}^{2+}1,3:1\text{Sb}^{3+}\text{M}$) антимонът в слоя достига около 10 wt.% Sb при 0,9 A/dm^2 , докато в останалите два електролита III и IV, сходни процентни съдържания се получават още при 0,5 A/dm^2 . При средното съотношение от 1:3,25($\text{Cu}^{2+}1:1.56\text{Sb}^{3+}\text{M}$)(електролит III) в най-широк диапазон от плътности на тока се получават слоеве. Следователно влияние върху съдържанието на антимон в покритието оказва преди всичко концентрацията на мед в електролита и по-слабо йонното съотношение на метали в него. Така например най-богати на антимон слоеве са получени от електролита с най-ниско съдържание на мед VII. От този електролит бяха отложени и получени най-добре подредени слоесто-спирални структури (ППВС).

Колкото по-високо е йонното съдържание на мед в електролита, толкова по-високи са плътностите на тока, при които електролитите могат да работят.

Зависимостите на фиг. III-15 потвърждават изказаните по-горе твърдения, че водещ фактор при отлагането на сплавни покрития CuSb е съдържанието на мед в електролита. При по-ниско йонно съдържание на мед количеството на отложен антимон е максимално (фиг. III-15-а) и зависимостта на скоростта на нарастване на покритието придобива линеен ход (фиг. III-15-б). Следователно този електролит изглежда с най-оптимален състав и съотношение на Cu^{2+} и Sb^{3+} .

Йонното съдържание на антимон в електролитите, съдържащи 16 g/L CuSO₄ (електролити I, III и IV, V) скъсява първия участък от плътности на тока, в който скоростта на отлагане остава под 0,1 mm min⁻¹. Скорости над тази стойност се постигат при плътност на тока от 0,8 A/dm² в електролит I, 0,5 A/dm² в електролит III и 0,4 A/dm² в електролит IV. При по-високи плътности на тока, скоростите се изравняват и при 1 A/dm² те са около 0,3 A/dm² за трите електролита.

3. Охарактеризиране на слоеве от Cu-Sb получени от кисели електролити

3.1. Морфология на покритията

От електролитите с по-високо съдържание на антимон (напр. електролит VII със съотношения 1:14 (Cu²⁺:1:7,5Sb³⁺M) гладки розово-лилави покрития са получавани при ниски плътности до 0,4 A/dm² (фиг. III-17-а). При по-високи плътности на тока слоевете имат дребнозърнеста структура (фиг. III-17-б).



a)

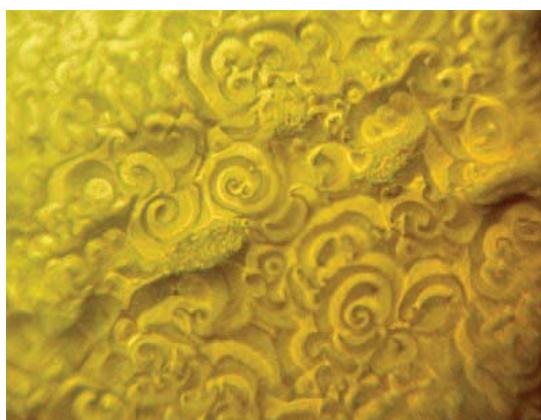


б)

Фиг. III-17. Снимки на образци със сплавни покрития Cu-Sb, получени в:

- (а) електролит VII при 0,3 A/dm², 70 кулона
- (б) електролит VII при 0,5 A/dm², 70 кулона

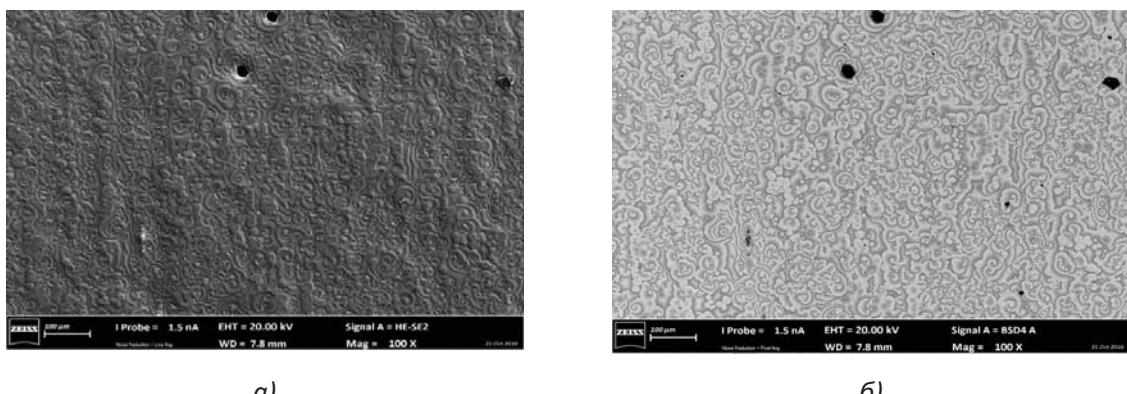
При допълнително повишаване на съотношението Cu:Sb 1:14(Cu²⁺:1:7,5Sb³⁺M) и плътности на тока от 0,5 до 0,8 A/dm² сплавното покритие е с добре изразени слоесто-спирални структури (ППВС) (фиг. III-18). В тези слоеве съдържанието на антимон е над 70%.



Фиг. III-18. Оптично изображение при увеличение 100x на слой получен от VII електролит при плътност на тока 0,4 A/dm²

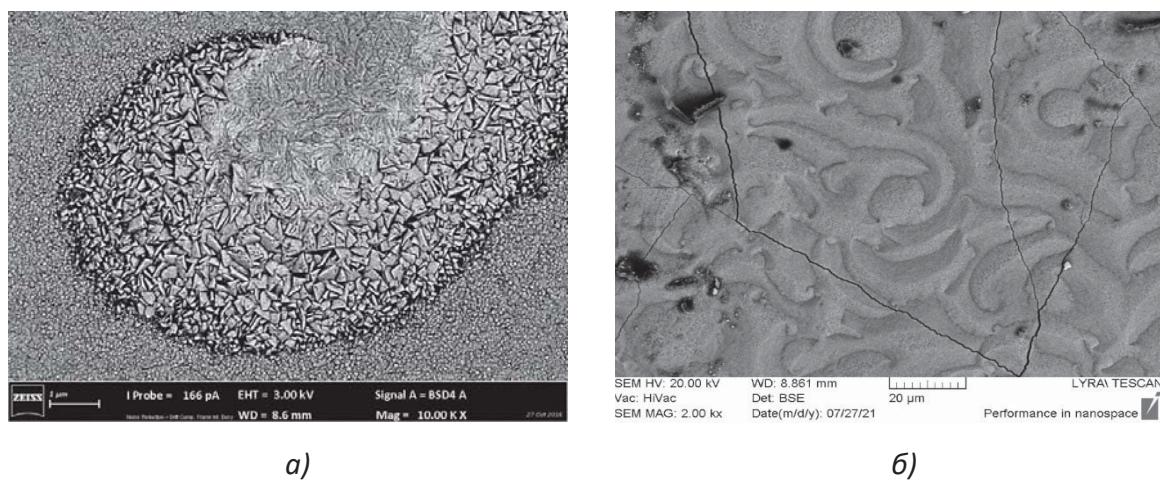
Добре подредени структурирани участъци от този електролит (VII) се получават и при $0,4 \text{ A/dm}^2$ при по-продължително отлагане. На фиг. III-18 са представени покрития, отложени при плътности на тока $0,4 \text{ A/dm}^2$ за 70 кулона (95 мин.), като процентното съдържание на антимон в покритието е около 70 %, а дебелината на покритието е 9 микрона. Получените спирали се регистрират при увеличения 100x и могат да бъдат ляво и дясно ориентирани.

Чрез сканираща електронна микроскопия е изследвана морфологията на повърхността на слоеве с периодични структури. На фиг. III-19 е представена морфологията на участъци от образец, покрит изцяло със структури. Изображението получени в режим обратно разсеяни електрони показва, че структурите са релефни (фиг. III-19-а). Чрез наблюденията в режим на обратно разсеяни електрони (фиг. III-19-б) се вижда, че елементите мед и антимон не са равномерно разпределени, а изпъкналите участъци (по-светлите) са обогатени на по-тежкия елемент Sb.



Фиг. III-19. SEM-изображение в режим на вторични електрони (а) и обратно разсеяни електрони (б) на слой получен в VII при $0,7 \text{ A/dm}^2$, дебелина до $10 \mu\text{m}$.

При по-голямо увеличение се установява, че изпъкналите спираловидни участъци са изградени от различни по размер кристали, които издребняват с отдалечаване от центъра на спиралата (фиг. III-20-а). В тези слоеве са регистрирани пукнатини, които минават през структурите, без да им влияят (фиг. III-20-б).

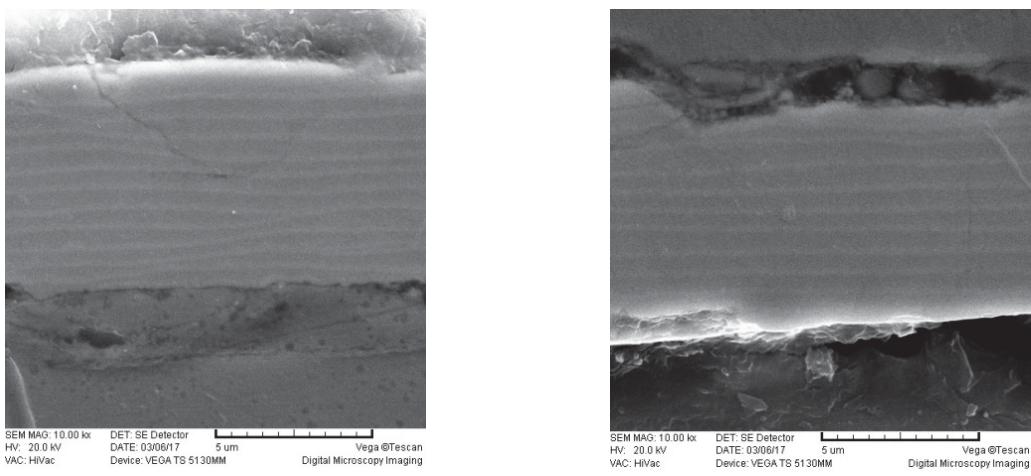


a)

б)

Фиг. III-20. SEM-изображение на слой получен от VII при $0,7 \text{ A}/\text{dm}^2$ при 70 кулона и дебелина 10 μm .

Напречното сечение на сплавните слоеве отложени от електролит VII при $0,7 \text{ A}/\text{dm}^2$ и с добре изразени слоесто-спирални структури (ППВС) са представени на фиг. III-21. При сравняване на фиг. III-21 и III-21-б се вижда, че при една и съща дебелина на покритието, броят на подслоевете варира по протежение на един и същи образец. Това може да е свързано с различни краеви ефекти, които са регистрирани в зоните близки до ръбовете на образеца. В граничните зони токовите линии се концентрират. Това не е изненадващо за системи, в които се наблюдава самоорганизация при електроотлагането. Подобни примери са и сплавта сребро-антимон и индий-кобалт.



a)

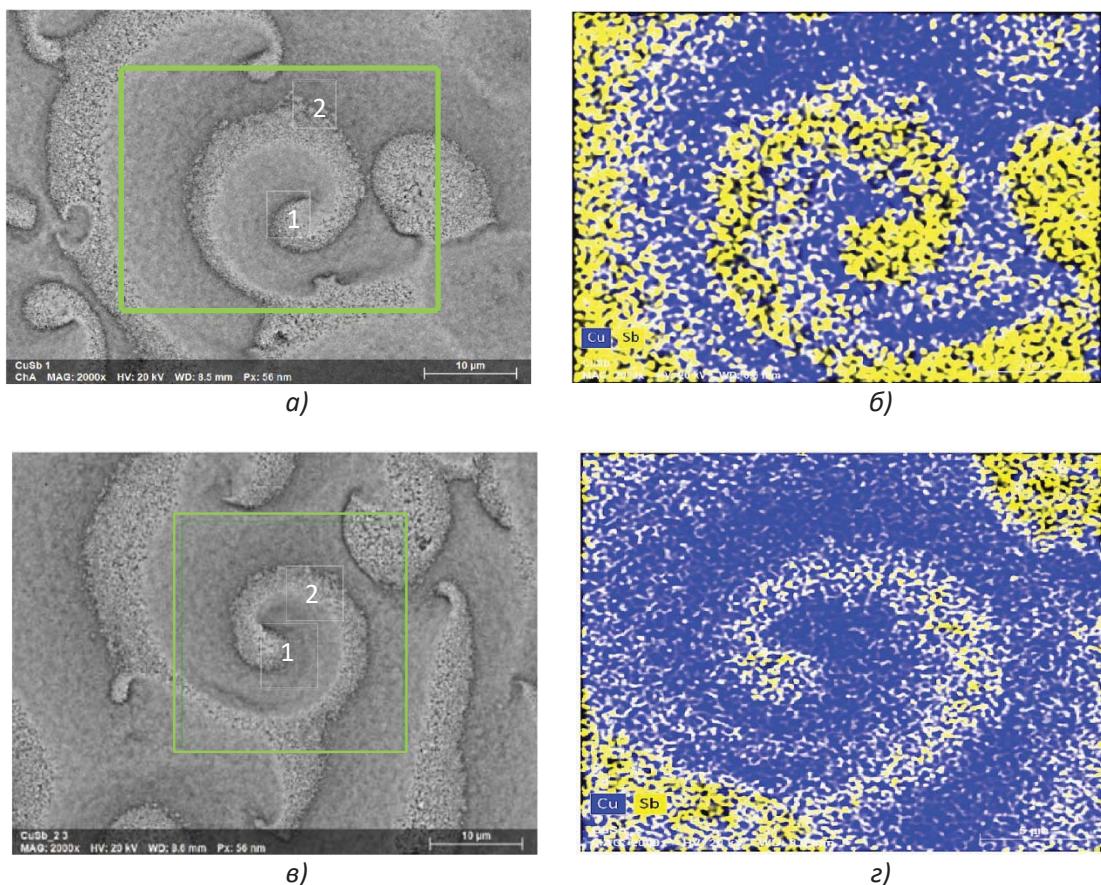
б)

Фиг. III-21. Напречно сечение на слоеве получени от VII електролит при $0,7 \text{ A}/\text{dm}^2$ в различни участъци по протежение на образеца.

3.2. Енергийно-дисперсивна спектроскопия (EDX)

За установяване разпределението на елементите в структурираните слоеве беше проведен елементен EDX (енергодисперсивен) анализ на слоеве получени от електролит VII при различни плотности на тока.

На фиг. III-22 са представени дясно и ляво ориентирани спирални участъци като е определен елементния състав в точки и върху цялата повърхност (карта). Точковият анализ на елементния състав показва, че процентното съдържание на антимона във всички участъци е над 80 %. Забелязва се, че изпъкналите спирални участъци с по-едро кристална структура са обогатени с антимон (жълт цвят в картата, фиг. III-22-б и г), а в междинните зони медта е с повишено съдържание (син цвят в картата).



Фиг. III-22. Хетерогенни слоеве с слоесто-спирални структури (ППВС), получени от VII електролит при $0.4 \text{ A}/\text{dm}^2$ и дебелина $8 \mu\text{m}$.

a) SEM изображение с означение на местата за точков анализ:

1 – Sb 90,77 w.t.%(72,57 at%); Cu 6,43 w.t.%
(9,86 at%);

2 – Sb 82,7 w.t.%(56,29 at%); Cu 12,28 w.t.%
(16,0 at%);

б) Карта на елементния състав на ляво ориентирана спирала.

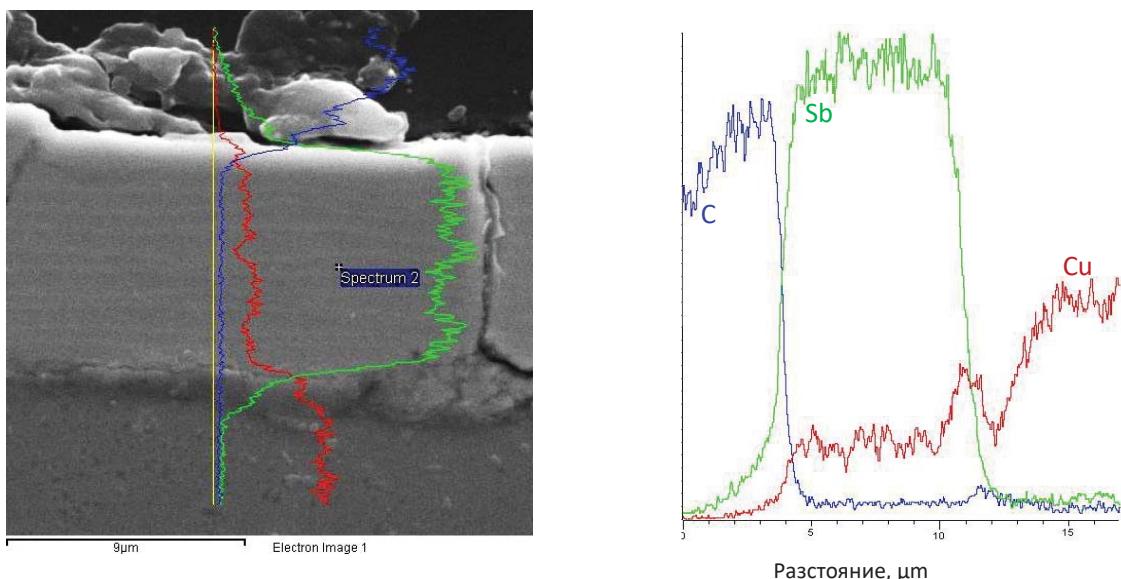
в) SEM изображение с означение на местата за точков анализ:

1 – Sb 88,66 w.t.%(68,63 at%); Cu 8,80 w.t.%
(13,05 at%);

2 – Sb 91,28 w.t.%(76,07 at%); Cu 7,09 w.t.%
(11,31 at%);

г) Карта на елементния състав на дясно ориентирана спирала

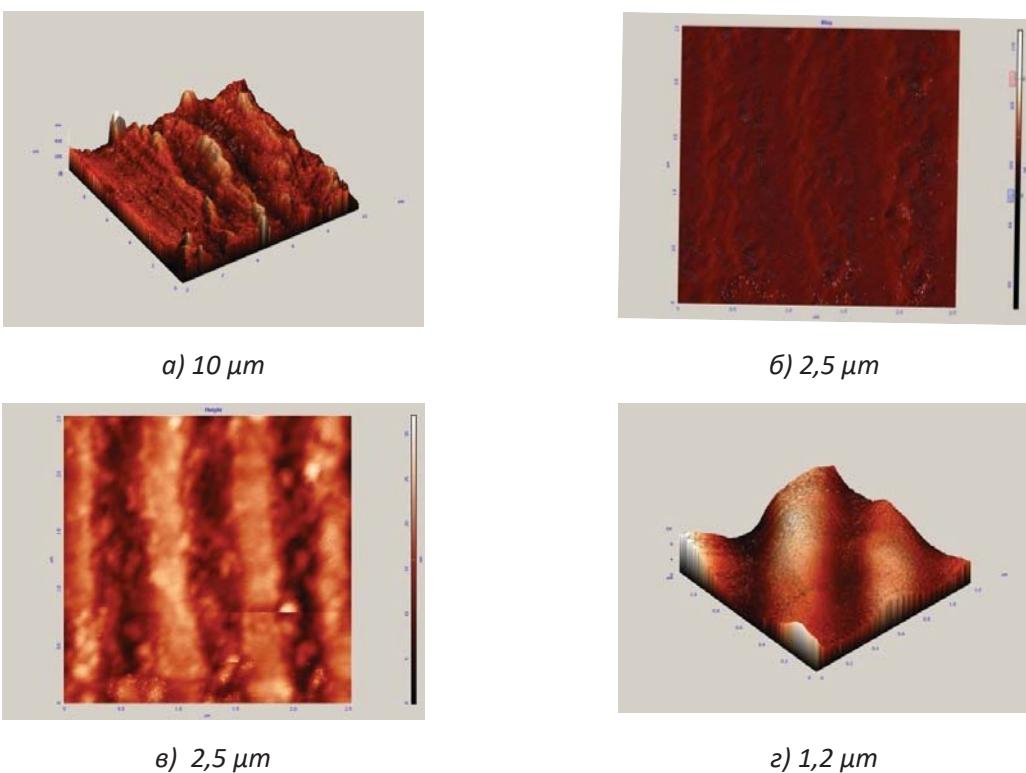
На фиг. III-23 е представен напречен шлиф от сплавно покритие с дебелина около 9 микрометра със структури на повърхността, на което са показани спектрите на медта (червен цвят), антимона (зелено) и въглерода (синьо) по линия през цялата дебелина на покритието. Линията на въглерод е с повишен интензитет в областта на смолата, в която е залят образца и ниското ниво на сигнала говори за вероятно незначителното вграждане на въглерод в покритието от тартаратните соли в електролита. Регистрират се слаби осцилации на интензитета на спектрите на медта и антимона, които може би са свързани с наблюдаваната мултислойност на покритието и слаби осцилации на процентния състав на антимона в него. В цялата дебелина на покритието се наблюдават около десетина подслоя, като в посока на удебеляването слоевете изсветляват, което отговаря на по-богато съдържание на антимон (тънките по-светли ивици в слоя).



Фиг. III-23. EDX (анализ сканиране по линия) на електрохимично отложен слой с слоесто-спирални структури (ППВС), получени от VII електролит при $0.7 \text{ A}/\text{dm}^2$ и дебелина 9 μm .

3.3. Атомно силова микроскопия (AFM)

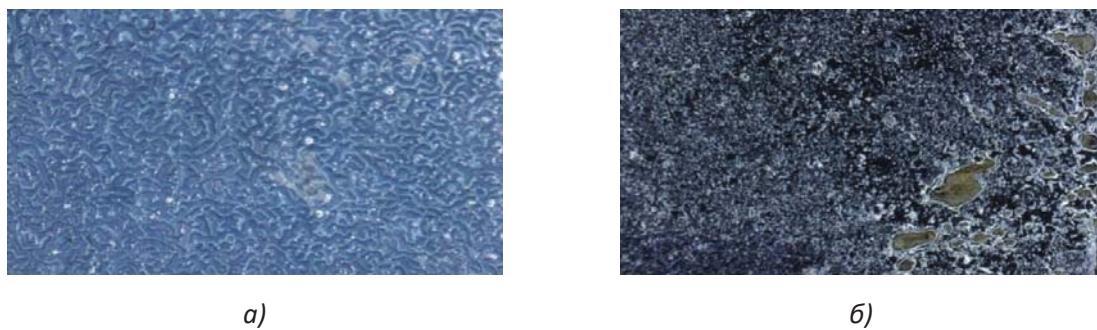
Чрез метода на атомно-силова микроскопия е получена информация за топографията и е установен повърхностния релеф при образци формирани от електролит VII при $0.7 \text{ A}/\text{dm}^2$ с наличие на слоесто-спирални структури (ППВС) (фиг. III-24). Представените изображения показват, че повърхността е топографски вълнообразна, с два типа дължина на стъпката. По-релефните вълни с остри върхове вероятно са в области на добре изразени слоесто-спирални структури (ППВС), при които стъпката е около 2-3 μm (фиг. III-24-а). Между зоните с високи „хребети“ повърхността отново е вълниста, но с по-малки пикове и стъпка около 0,8 μm (фиг. III-24-б, в). Разликата във височината на падините и върховете е около 1-1,5 μm (фиг. III-24-б). По-точно определяне на грапавостта е направено чрез снемане на профилограма, а резултатите са представени по-долу (фиг. III-30).



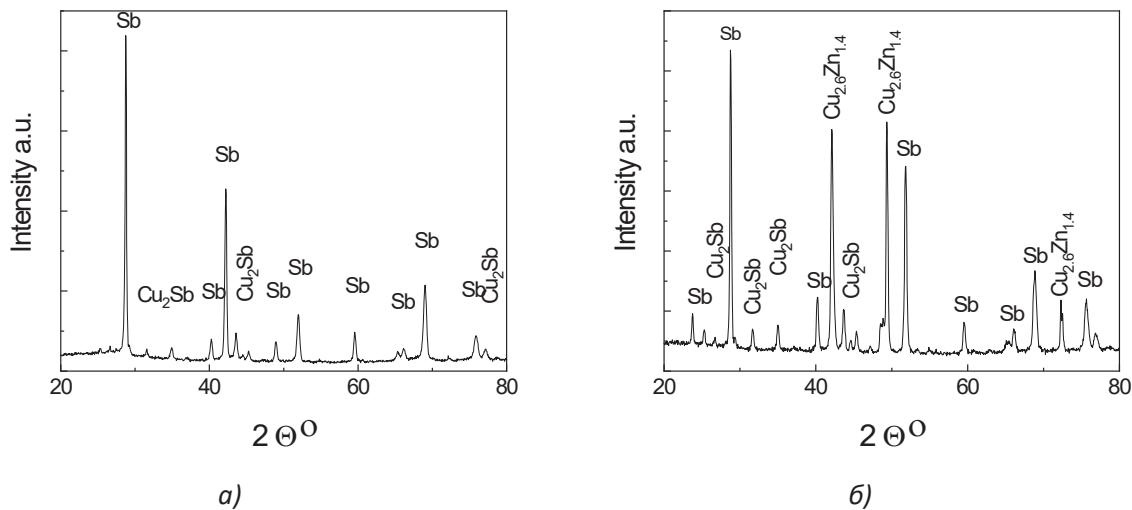
Фиг. III-24. Изображения от атомно-силова микроскопия на слоеве Cu-Sb, формирани от VII и плътност на тока $0,7 \text{ A/dm}^2$

3.4. Лазерна абляция

На лазерна абляция е подложен електрохимично отложен слой с слоесто-спирални структури (ППВС) от електролит VII. На фиг. III-25 са представени оптични снимки на слой с слоесто-спирални структури (ППВС) преди и след лазерна абляция. Преди третирането върху повърхността ясно се забелязват подредени структури, а слоят е изграден от 20 процента % мед, 80 процента % антимон (фиг. III-25-а). Морфологията на слоя след абляция е силно променена, като слоесто-спирални структури (ППВС) не са видими (фиг. III-25-б). Въпреки това определеният чрез рентгенострукторен анализ състава на слоевете преди и след лазерната абляция остава същия (фиг. III-26).

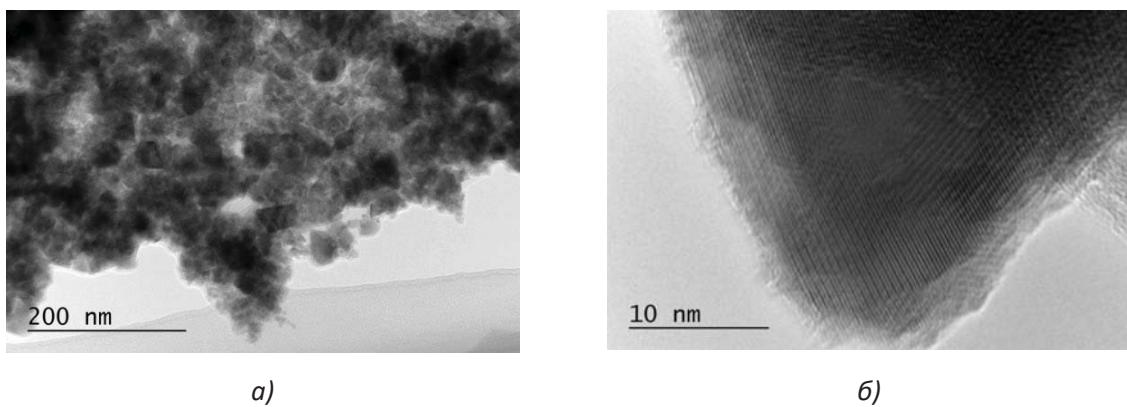


Фиг. III-25. Оптични изображения на повърхност на електроотложено покритие от $0,7 \text{ A/dm}^2$ при 70°C преди (а) и след (б) лазерна абляция.



Фиг. III-26. Неаблириана страна (a) Sb – 73 %, Cu₂Sb- 27% ; Аблириана страна (б) Sb – 68%, Cu₂Sb- 25%, Cu_{2.6}Zn_{1.4} – 7%

Наночастиците от получената суспензия са наблюдавани чрез ТЕМ. Получените частици са представени на фиг. III-27. Размерът на частиците варира в граници от няколко нм до 150 nm (фиг. III-27-а, б). При максимално увеличение се забелязва кристалната структура (фиг. III-27-в).



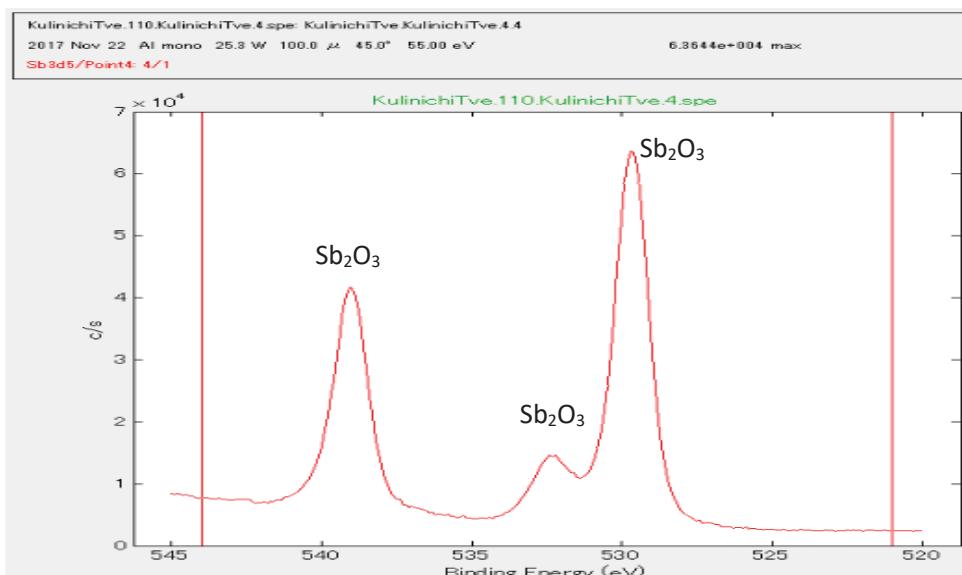
Фиг. III-27. TEM изображение на нано размерни частици получени след лазерна абляция на слой Cu-Sb

Получените TEM изображения ясно показват образуването на наночастици, в повечето случаи – агрегирани. Стези TEM изображения се потвърждава, че при аблирането на повърхността на сплавната система са се образували най-вероятно само антимонови наночастици. Ясно се вижда решетката и атомните редове на антимона.

В противоречие на тези резултати, XPS анализът проведен на формираните при лазерната абляция частици показва, че те са изградени основно от Sb_2O_3 (фиг. III-28). Двата основни пика при 530,5 и 539,8 eV съответстващи на $Sb3d5/2$ и $Sb3d3/2$ описват антимона в състояние на Sb_2O_3 . Типични за метален антимон пикове при 528,2 и 537,5 eV не са регистрирани.

Пикът с по-нисък интензитет при 531,45 eV съответства на O 1s и потвърждава съществуването на антимонов оксид. Това показва, че третираната чрез лазерна абляция повърхност е била окислена или наноразмерните антимонови частици са се окислили по време на процеса.

В областта от 925 до 970 eV типична за Cu 2p3/2 се наблюдават слаби флукутации, но те са съизмерими с шума и не могат да покажат категорично присъствие на мед в изследваните наночастици. Полученият резултат от XPS анализа може да се обясни с предположението, че по време на абляцията се избиват приоритетно частици от най-изпъкналите участъци на слоесто-спирални структури (ППВС), за които EDX показва, че са изградени от антимон, или концентрацията на мед е в твърде ниско съдържание, което съответно е трудно за регистриране.



Фиг. III-28. XPS спектри на наночастици, получени при лазерна абляция на сплавно покритие Cu-Sb

3.5. XRD дифрактограми

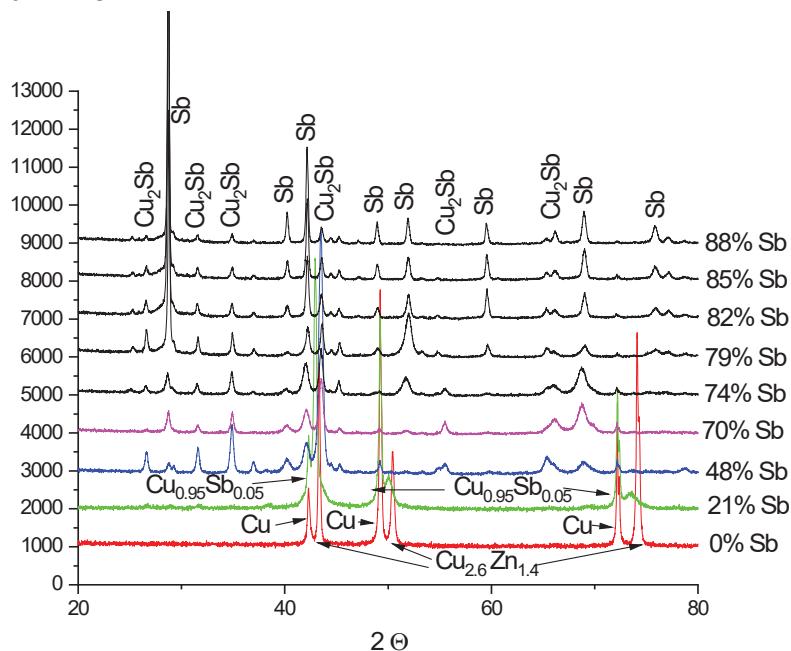
На фиг. III-29 са представени рентгеновите дифрактограми на образци, с различно съдържание на Sb. При състав 100 тегл.% Cu (образец получен при $0,1 \text{ A/dm}^2$ електролит VII се наблюдават рефлексите на α -фазата на Cu.

В покритието получено при $0,2 \text{ A/dm}^2$ освен пиковете на месинговата подложка се наблюдава и фаза $Cu_{0.95}Sb_{0.05}$ ($42,3 2\theta$), която включва антимон в покритието, макар и в минимално количество. На дифрактограмата няма регистрирани пикове на чист антимон,

което показва, че цялото количество от този елемент в покритието (21 wt.%) е под форма на сплав с медта.

При плътност на тока $0,3 \text{ A/dm}^2$ съдържанието на Sb в покритието се увеличава до 48 тегл.% и на дифрактограмата се наблюдават рефлексите на фазата Cu_2Sb както и появя на слаби пикове на чист антимон, съответстващи на кристалографските равнини (012), (104), (006) и (122). При тези образци са наблюдавани и частични слоесто-спирални структури (ППВС), които могат да се свържат именно с наличие на чист антимон. Интензитетите на пиковете на медта са много ниски, което предполага, че тя се отлага приоритетно като сплав.

С увеличаване съдържанието на Sb над 70 тегл.% (при плътности на тока над $0,4 \text{ A/dm}^2$) се наблюдават единствено рефлексите на споменатата фаза Cu_2Sb и на чист антимон.



Фиг. III-29. Рентгенови дифрактограми от сплавно покритие Cu-Sb отложени при плътности на тока от $0,1 \text{ A/dm}^2$ до $0,9 \text{ A/dm}^2$ от електролит VII.

4. Механични и електрични свойства на слоеве Cu-Sb

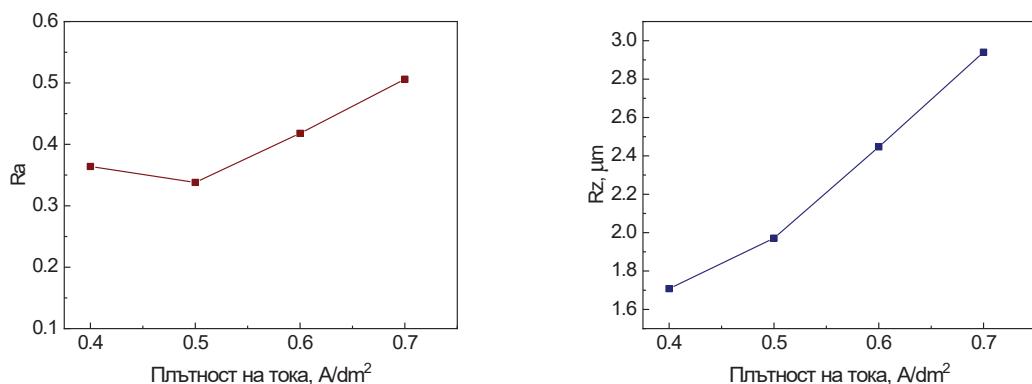
Резултатите от електрохимичните изследвания показват, че слоеве с най-добре изразени слоесто-спирални структури (ППВС), се получават от кисел електролит VII. Тези покрития са подложени на допълнителни анализи, описани по-долу. За по-голяма яснота слоевете, получени от този електролит, са означени според съдържанието на антимон, което нараства с повишаване на използваната за отлагането им плътност на тока (таблица III-1).

Таблица III-1.

Наименование (код)	Плътност на тока, A/dm ²	wt.% Sb
CuSb70	0,4	70,5
CuSb74	0,5	74,2
CuSb79	0,6	79,4
CuSb82	0,7	82,1

4.1. Микрографавост на слоеве със слоесто-спирални структури (ППВС)

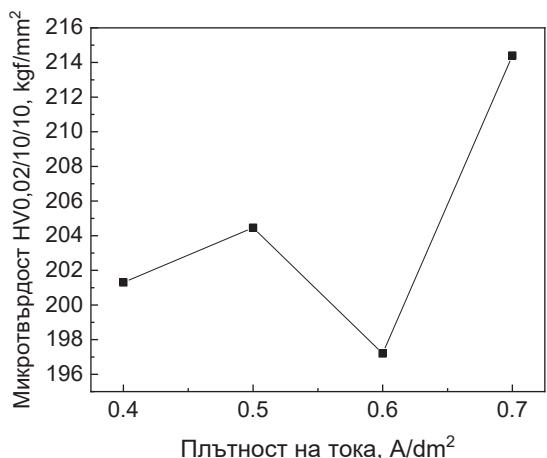
За определяне влиянието на топографията на покритията и връзката с наблюдаваните явления на самоорганизация, бяха снети двата основни параметри R_a и R_z за грапавост на слоеве получени от електролит VII при плътности на тока от 0,4 до 0,7 A/dm². Получените резултати за тези две характеристични за грапавостта величини са представени на фиг. III-30. При образец CuSb70 е регистрирана по-малка грапавост на покритието, като тези за R_a са около 0,36 μm, а за R_z е 1,7 μm. С увеличаване плътността на съдържанието на антимона, дълбочината на грапавините R_z нараства линейно и достига стойности от 3 μm. Така нарастването на R_z в изследвания диапазон от плътности на тока е почти два пъти, а това за R_a е по-слабо.



Фиг. III-30. Зависимост на R_a и R_z на отложеното Cu-Sb покритие от плътността на тока.

4.2. Микротвърдост

Микротвърдостта на отложени мед-антимон слоеве от електролит VII е определена в 3 точки върху две серии от образци. Получените резултати са представени в таблица III-1 и на фиг. III-31. Резултатите показват, че съдържанието на антимон увеличава твърдостта на сплавта, като тя достига най-високата си стойност от 214,28 kgf/mm² при максималното съдържание на антимон в сплавта.

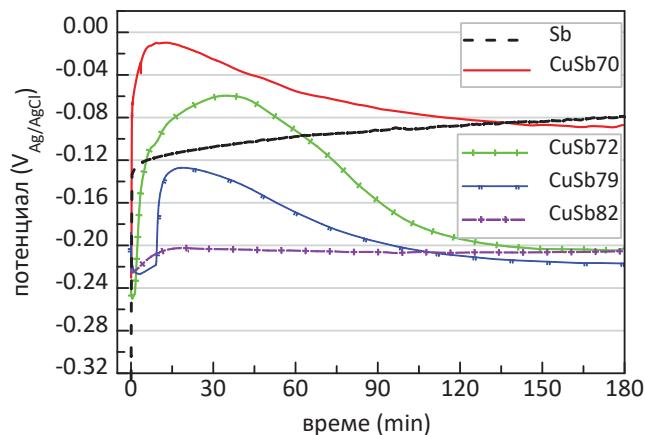


Фиг. III-31. Зависимост микротвърдост от плътността на тока при сплавно покритие Cu-Sb, получено от електролит VII.

5. Корозионни свойства на слоеве от Cu-Sb

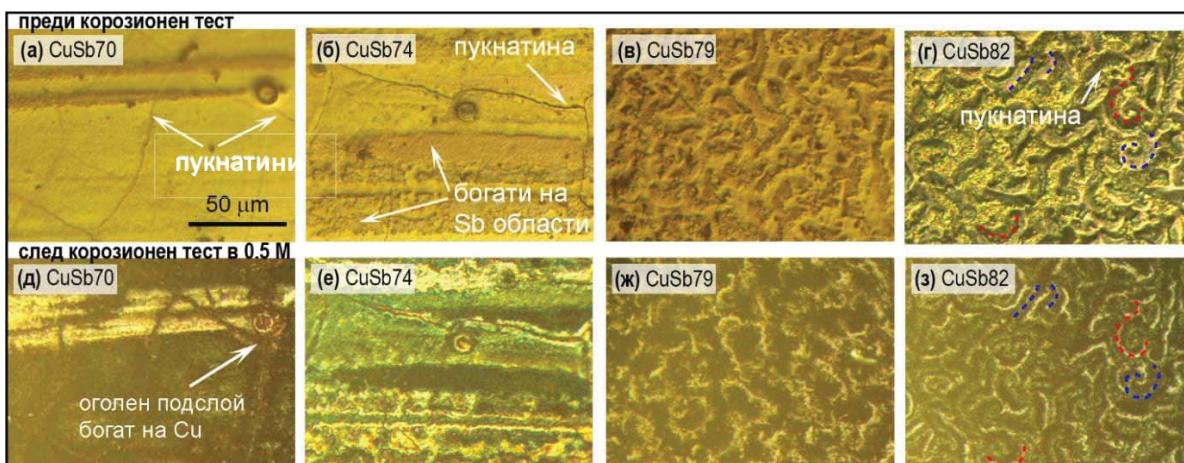
5.1. Корозионно поведение на Sb-Cu слоеве при потенциал на отворена верига Sb-Cu слоеве преди корозионни тестове

Промените в потенциала на отворената верига по време на 3-часово потапяне в 0,5 M NaCl са представени на фиг. III-32. И за четирите тествани Sb-Cu покрития потенциалът на отворена верига (OCP) започва в сравнително тесен диапазон от -190 до -230 mV vs. Ag|AgCl и след известно време рязко се отклонява в положителна посока



Фиг. III-32. Зависимост на потенциала на отворената верига от времето

За да се открият повърхностните промени на Sb-Cu слоевете при потенциал на отворена верига, образците бяха оставени в 0,5 M NaCl за 100 h. След този период повърхностите бяха наблюдавани с оптичен микроскоп при увеличения от 500x и сравнени със същите области от повърхността преди корозионните тестове. Част от резултатите са представени на фиг. III-33.



Фиг. III-33. Оптични изображения на повърхността на слоевете (а, д) CuSb70, (б, е) CuSb74, (в, ж) CuSb79 и (г, з) CuSb82 при 500x увеличение преди (а-г) и след (д-з) престой в 0,5 M NaCl за 100 часа.

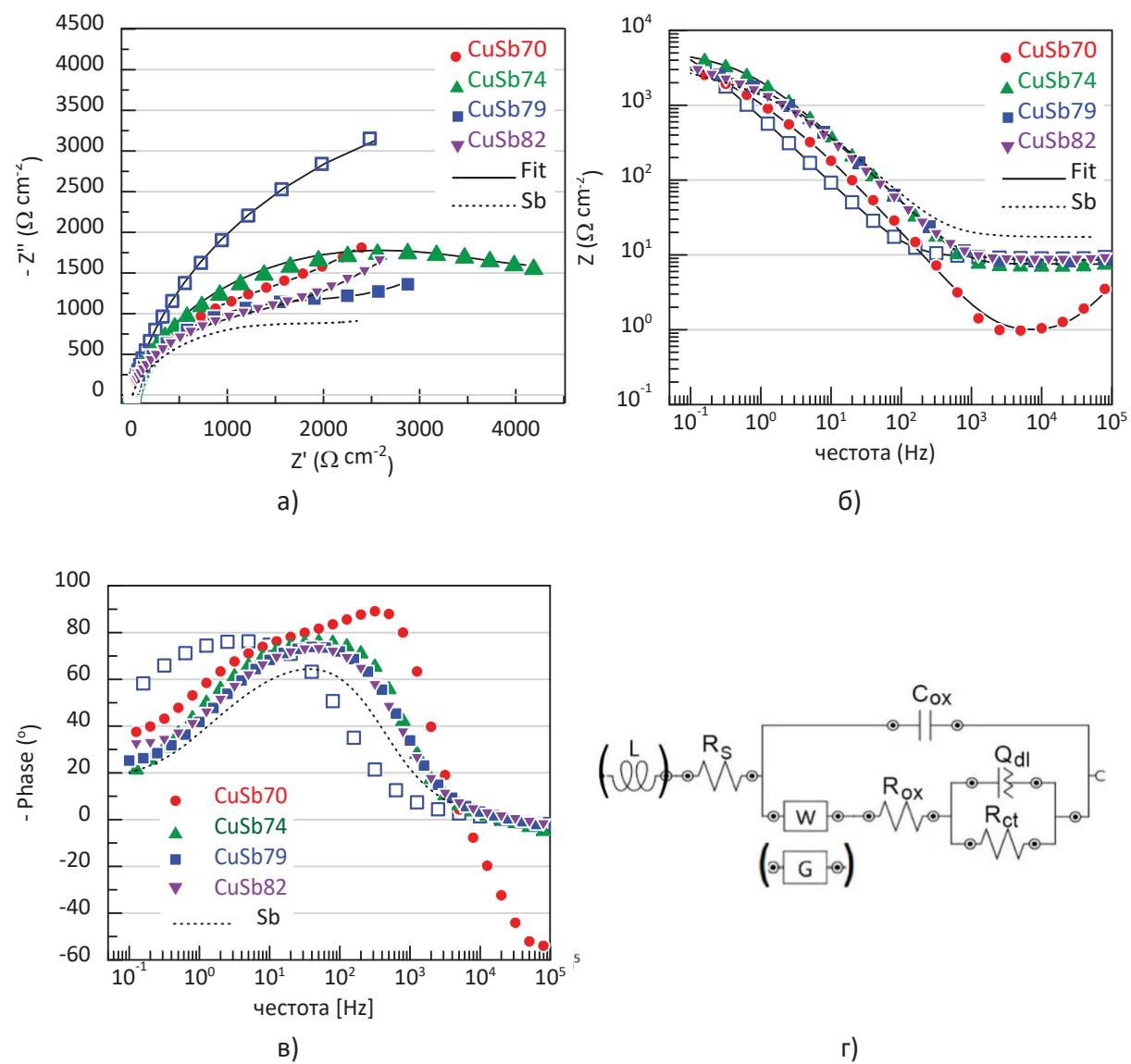
Преди корозионните тестове добре се вижда различната морфология на слоевете, която се променя от еднородна и лъскава в CuSb70 (фиг. III-33-а), през финозърнеста структура в CuSb74 (фиг. III-33-б) до ясно видими спирални нееднородности в другите два слоя (фиг. III-33-в, г). Най-ясно изразени са структурите на слоя с максимално съдържание на антимон CuSb82. Богатите на антимон области от повърхността изглеждат светли и изпъкнали. След корозионните тестове тези области, богати на антимон, изглеждат по-атакувани от корозионните процеси. Това е ясно видимо при сравняване на изображенията преди корозионното изпитване, представени на фиг. III-33-а-г, с изображенията на същите повърхностни области след корозията (фиг. III-33-д-з). Все пак изглежда, че корозията не прониква дълбоко в слоевете CuSb70 и CuSb74 и се ограничава до някой от подслоевете на многослойното покритие. Изглежда в резултат на работата на микрогалванични корозионни елементи изпъкналите зони, богати на антимон (фиг. III-33-г - синя пунктирана линия), се разтварят и след 100 часа в 0,5 M NaCl изглеждат вдълбнати, докато богатата на мед фаза (фиг. III-33-з - червена пунктирана линия) остава неатакувана и се откроява като светли линии. С увеличаване на повърхностната хетерогенност от CuSb70 към CuSb82 атаката на пукнатините намалява и се прехвърля към микрогалваничните корозионни елементи на фази с различно съдържание на мед.

Получените графики на Nyquist (фиг. III-34-а) са разделени на две части - капацитивен полукръг при високи честоти, който отразява ограничения в процес на пренос на заряд, и слабо изразена линейна част при ниски честоти, свързана с дифузионно-ограничени процеси през повърхностните неравности на оксидния слой.

Формата на непълни полукръгове на графиките на Nyquist (фиг. III-34-а), които не пресичат реалната ос, е типична за метали с пасивни слоеве като мед и медни сплави. Диаметърът им съответства на съпротивлението на пренос на заряд R_{ct} , което отразява кинетиката на корозионната окислително-редукционна реакция върху повърхността на електрода. По-издължената форма на полукръговете за CuSb79 и CuSb82 показва липса на

равномерност на разпределението на тока и засилване на корозионната реакция, което вероятно се дължи на тяхната по-силна химическа и морфологична хетерогенност.

При по-ниски честоти под 1 Hz на диаграмите на Bode (фиг. III-34-б) общият импеданс може да се отнесе към електрохимичния процес и образуването на корозионни продукти, които се случват върху металната повърхност. Сравнително високите стойности на импеданса в тази честотна област показват добра корозионна устойчивост на всички Sb-Cu слоеве в неутрална хлоридна среда.



Фиг. III-34. EIS изследвания за Sb-Cu слоеве: (a) Nyquist диаграма, (б) Bode диаграма на пълния импеданс (в) Bode диаграма на фазовото изместяване и (г) еквивалентна схема, използвана за моделиране на данните от EIS.

На фиг. III-34-в са представени зависимостите на фазовия ъгъл от честотата, преминаващи през максимума. При ниски честоти фазов ъгъл под -45° е показателен за ионната пропускливоност на естествения пасивен слой. Областта на средните честоти отразява по-добре характеристиките на пасивния слой. Високите отрицателни стойности на фазовия ъгъл от -75° до -90° (фиг. III-34-в) между честоти от 10 до 1000 Hz са показателни за квазикапацитивна реакция, свързана със защитни оксидни слоеве. По-високите стойности на импеданса при високи честоти за другите слоеве показват по-трудно проникване на активни йони и кислородни молекули до повърхността на метала. За тези слоеве изместването на фазата към 0° при честоти между 2 kHz и 50 Hz предполага, че системата се държи като съпротивителна компонента.

Черните линии на фиг. III-34, показващи апроксимацията на опитните данни, са получени с помощта на еквивалентната схема $[R_s(C_{ox}[WR_{ox}(Q_{dl} R_{ct})])]$ (фиг. III-34-г), където R_s е съпротивление на разтвора, C_{ox} и R_{ox} съответстват на капацитета и съпротивлението на пасивните оксидни филми, Q_{dl} и R_{ct} отразяват съответно постоянно фазовия елемент (несъвършения капацитет) на двойния електрически слой и съпротивлението на преноса на заряд. Само за покритието CuSb70 еквивалентната верига започва с индуктивността в разтвора $[L_s R_s(C_{ox} [WR_{ox}(Q_{dl} R_{ct})])]$. Тези еквивалентни схеми са близки до използваните за описание на процеса на корозия през пори и преминаване на заряди през много тънък слой от покритието.

Тъй като в нискочестотната област фазовият ъгъл за всички покрития не достига 90° , в модула за пренос на заряд на еквивалентната схема се използва постоянният фазов елемент вместо чист капацитет. Постоянният фазов елемент на двоен слой (Q_{dl}) показва неравномерно разпределение на тока и следователно нехомогенни скорости на реакция върху повърхността в резултат на промяната на дебелината на пасивния филм или състава на покритието. Освен това ниските стойности на коефициента на честотна дисперсия n (експонента на Q) са показател за грапава и фрактална повърхност. В таблица III-2 са обобщени стойностите на характерните параметри в еквивалентните схеми.

Таблица III-2
Параметри на еквивалентната електрическа верига за слоеве от сплав Sb-Cu при OCP.

	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	$C_{ox} \times 10^{-6}$ (F cm^{-2})	R_{ox} ($\Omega \text{ cm}^2$)	$W (\text{G}^*) \times 10^{-3}$ ($\Omega \text{ s}^{1/2}$)	$R_{ct} \times 10^3$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$Q_{dl} \times 10^{-6}$ ($\text{s}^n \Omega^{-2} \text{cm}^{-2}$)	n	L (μH)	χ^2
CuSb70	1.00	68.2	178	0.616	1.36	224	0.677	7	$1.3381 * 10^{-5}$
CuSb74	7.52	30.7	399	1.25*	3.71	85	0.661	-	$2.1397 * 10^{-5}$
CuSb79	8.57	28.3	106	0.858	2.06	104	0.64	-	$7.0726 * 10^{-6}$
CuSb82	8.55	31.3	90.3	0.623	1.33	124	0.674	-	$1.1864 * 10^{-6}$
CuSb79 (след 24h)	9.19	103	4.8	-	9.2	196	0.775	-	$2.1288 * 10^{-6}$

* Стойността е на елемент на Геришер, $x 10^{-3}$ ($\Omega \text{ s}^{1/2}$) при $K=0,116 \text{ s}^{-1}$

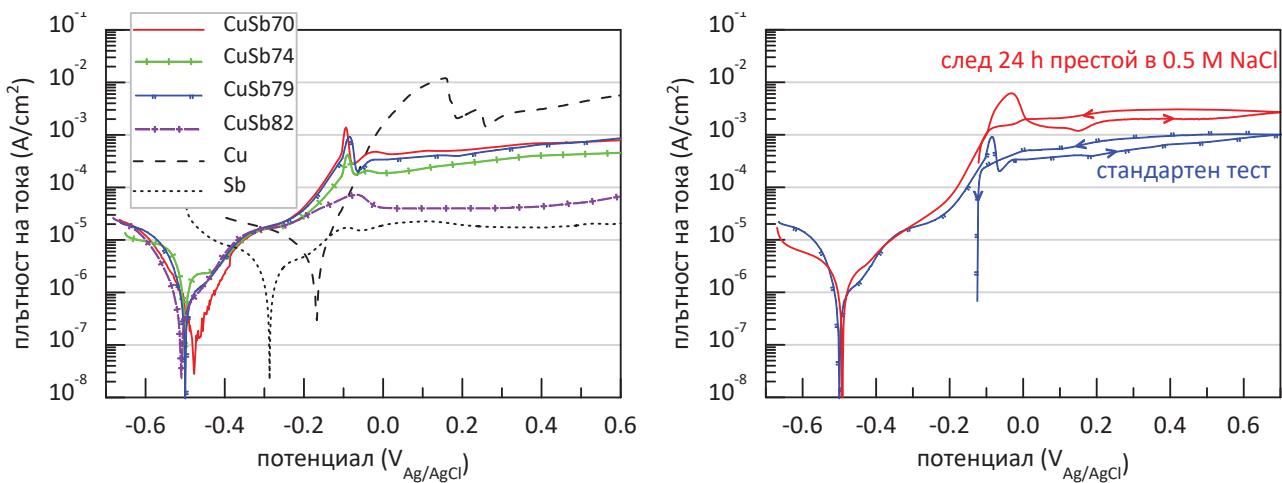
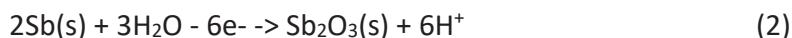
Според резултатите от моделирането в таблица III-2 може да се отбележи значително намаляване на съпротивлението на оксидния слой R_{ox} , както и увеличаване на капацитета C_{ox} . C_{ox} зависи от диелектричната константа ϵ на оксидния слой и от неговата дебелина d , както е дадено със следното уравнение:

$$C_{ox} = \frac{\epsilon_0 \epsilon A}{d} \quad (1)$$

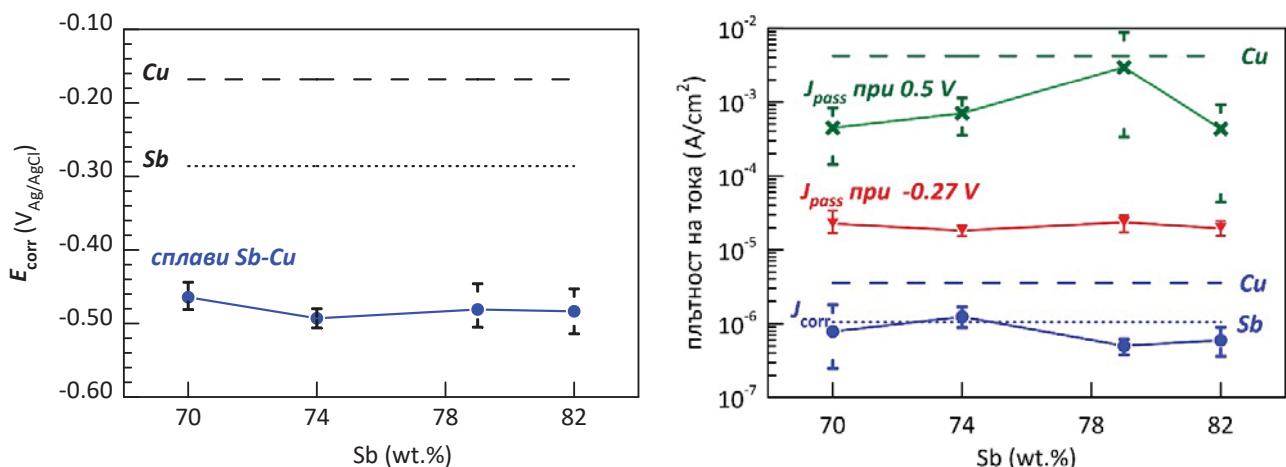
където ϵ_0 е константата на диелектричната проницаемост на вакуума, а A е повърхността на електрода. Следователно, престоя в корозионна среда води до изтъняване на пасивния филм и/или увеличаване на проницаемостта на оксидния слой, тъй като водата и активните хлоридни йони проникват в оксидния слой през юонно-проводящите канали и пори.

5.2. Корозионни поляризационни изследвания

Поляризационните зависимости на Sb-Cu покрития в 0,5 M NaCl (фиг. III-35) показват сходно поведение в областта на корозионния потенциал и многостепенно преобразуване на повърхностните слоеве при анодна поляризация. На фиг. III-36 са представени средните стойности на характеристичните корозионни параметри, определени от поляризационните зависимости като E_{corr} , J_{corr} , както и стойностите на плътността на тока на първото анодно плато (при потенциал от -0,27 V спрямо Ag/AgCl) и на втората широка област с дифузионно ограничен процес (при потенциал от 0,50 V спрямо Ag/AgCl). В сравнение с поведението на чистите метали мед и антимон (пунктирните линии на фиг. III-36-а и III-36-б) покритията с различно съдържание на антимон имат с около 350 mV по-отрицателен корозионен потенциал от този на медта и около 180 mV от този на антимона. Тези стойности са близки до потенциала на реакцията на окисление на антимона до Sb_2O_3 :



Фиг. III-35. Потенциодинамични зависимости на: (а) всички покрития от сплав Sb-Cu в 0,5 M NaCl и (б) покритие CuSb79 без и с престой за 24 часа в 0,5 M NaCl.



Фиг. III-36. Зависимости на основните корозионни параметри (E_{corr} , J_{corr} , J_{pass} при -0,27 и при 0,50 V) от състава на Sb-Cu слоя в 0,5 M NaCl.

В неутрална хлоридна среда общото корозионно поведение на Sb-Cu сплавите е сходно за изследваните образци и зависи от химическата устойчивост на антимона. Този резултат е очакван, тъй като антимонът е едновременно елементът с най-високо съдържание и има по-отрицателен потенциал. По-положителната стойности на E_{corr} на чистия антимон може да се свърже с наличие на естествен пасивен слой от Sb_2O_3 върху полираната повърхност на електрода. Въпреки разликата в корозионните потенциали, скоростта на корозия (J_{corr}) на покритията от Sb-Cu сплави е близък до тази на антимоновия електрод и е от 3 до 7 пъти по-ниска от тази на медта, като не надвишава 2 $\mu A/cm^2$ (фиг. III-36-б).

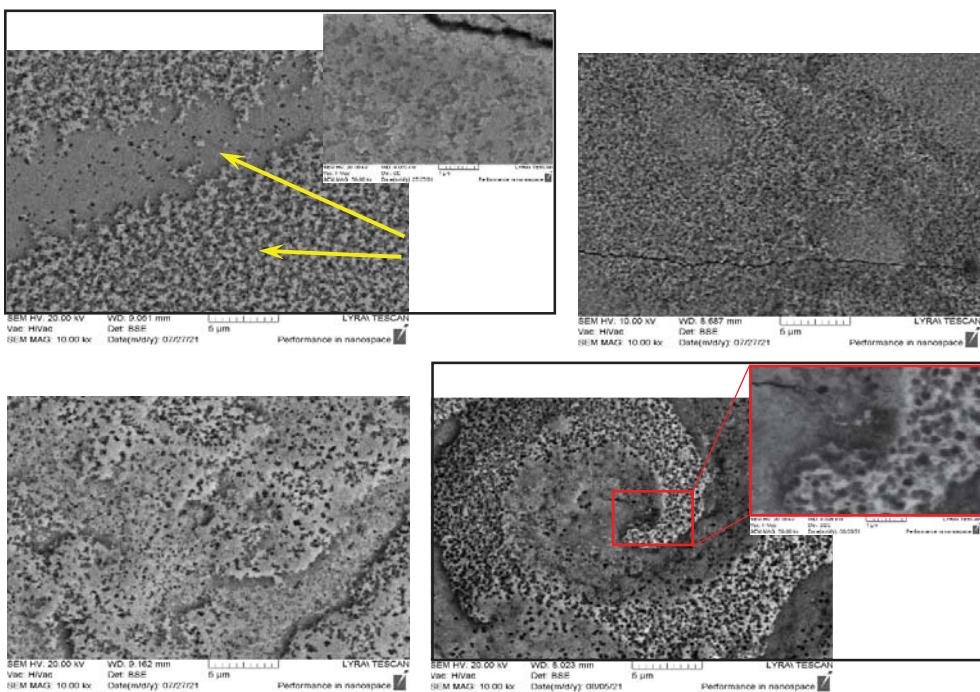
Анодната поляризация в 0,5 M NaCl води до сложен многоетапен процес на трансформация на пасивните слоеве и взаимодействието им с хлоридната среда. При слаба анодна поляризация от -0,36 V до 0,20 V vs. Ag/AgCl (или 150-300 mV спрямо E_{corr}) се наблюдава дифузионно ограничение на процеса, което очертаava първо дифузионно стъпало с плътност на тока около 20 $\mu A/cm^2$. Допълнителната анодна поляризация стимулира процеса на анодно разтваряне, което води до очертаването на два анодни пика (пик I при -0,09 V и пик II при -0,03 V). До около 0 V спрямо Ag/AgCl многоетапният процес на анодно пасивно преобразуване на филма е завършен и се установява стационарно състояние, при което плътността на тока се ограничава от йонната проводимост на оксидния слой. Стойностите на анодния ток при 0,5 V за покритията от антимонова сплав остават по-ниски от тези за медта (фиг. III-36-б). Изглежда, че слоят CuSb82 с най-ниско съдържание на мед има най-ниска миграция на иони.

Зависимостта на поляризацията на слой CuSb79 след 24 h в NaCl е показана на фиг. III-35-б. Този слой е избран, тъй като демонстрира най-нестабилно поведение по отношение на дифузионно ограничения ток при 0,5 V. След еднодневен престой в хлоридна среда най-съществените промени на поляризационната зависимост се наблюдават при потенциали, по-положителни от -0,2 V, където плътността на анодния ток остава с около един порядък по-висока от тази на образеца, изследван непосредствено след потапянето в NaCl. Този резултат може да се свърже с по-високата йонна проводимост на пасивния слой,

пропит с хлорид, която беше разгледана по-горе във връзка с EIS тестовете. Въпреки това ширината на хистерезиса и спадът на потенциала за двета образеца са сходни. Това показва добра стабилност на Cu-Sb слоевете към хлоридните йони, въпреки че хлоридите $SbCl_3$ и $CuCl_2$ са добре разтворими във вода (съответно 987 g/100 g H_2O и 75,7 g/100 g H_2O при 25 °C).

5.3. Повърхностен анализ на покрития Sb-Cu след анодна поляризация

SEM наблюденията на Sb-Cu слоевете след анодна поляризация в 0,5 M NaCl разкриват голям брой плитки полусферични микропити с размери под 0,5 μm (фиг. III-37). Те са концентрирани главно в изпъкналите зони, богати на антимон до получаване на силно порести структури. Локализацията на корозионната атака в зоните на пукнатините не е регистрирана и след корозионните изпитвания те остават непокътнати и с непроменени размери (фиг. III-37-а-вмъкната част и III-37-б). Това корозионно поведение е неочаквано, като се има предвид известният факт, че тесните пукнатини се считат за силно податливи на локална кревис корозия, особено при анодна поляризация в хлоридни разтвори. Наблюдаваните аномалии най-вероятно са резултат от слоестата структура на покритието (фиг. III-21). Може да се предположи, че вътрешните слоеве действат като своеобразна бариера и предотвратяват развитието на корозионната атака в дълбочина. EDX анализът в точка (фиг. III-37-а) потвърди, че анодната поляризация стимулира разтварянето на богатите на антимон области и води до обогатяване с мед. По този начин съдържанието на мед в плоските зони остава близо до 15 тегловни %, както преди корозионното изпитване.



Фиг. III-37. SEM изображения на повърхността на (a) CuSb70, (b) CuSb72, (c) CuSb79 и (d) CuSb82 след потенциодинамична поляризация в 0,5 M NaCl.

В тези области се наблюдават значително по-малко питинги в сравнение с първоначално изпъкналите и богати на антимон области. След анодната поляризация антимоновите кристали в тези области са заменени от силно корозирала пореста структура. Оказва се, че при анодна поляризация и преминаване през различни окси-хидрокси форми на антимона изпъкналите области, богати на Sb, се разтварят преференциално с тенденция към изравняване на състава и релефа по цялата повърхност, като съставът на повърхностните слоеве, определен в различни точки, остава в рамките на 14-16 тегл. % Cu. Корозионната атака обаче не е типичната питингова корозия, при която анодният процес се локализира около катодни включения в изолирани области, за да образува ями с размер десетки микрометри и да защити съседните области. За разлика от това, анодната поляризация на Sb-Cu сплавите в 0,5 M NaCl води до появата на близко разположени и сходни по размер микропори. Пореста структура наподобява на тези, получени при анодиране на вентилни метали като алуминий, титан, ванадий и др.

IV. Приноси на дисертационния труд

- 1.** Разработени са електролити за отлагане на покрития Cu-Sb в широк диапазон от плътности на тока позволяващи получаване на покрития съдържащи от 0 до 80 % Sb.
- 2.** Предложен е механизъм за изследване влиянието на кинетиката на отлагане върху структурата и свойствата на сплавни покрития от Cu-Sb.
- 3.** За първи път са намерени условията за електроотлагането на сплав Cu-Sb, при които се наблюдават слоесто-спирални структури (ППВС), съставени от фазите Cu₂Sb и чист антимон.
- 4.** Определено е влиянието на химичната и морфологична нееднородност на слоеве от Cu-Sb върху корозионно-електрохимичното им поведение в 0,5 M разтвор на NaCl и е доказано, че анодната поляризация води до образуване на различни оксиди и оксихидроксиди на антимона. Предложена е нова еквивалентна схема описваща корозионно-електрохимичното поведение на сплавните слоеве в неутрална среда.

Списък на публикации:

- 1. Vasil S. Kostov, Ivan N. Krastev and Tsvetina V. Dobrovolska**, “Pattern formation during electrodeposition of copper antimony alloys”; Journal of Electrochemical Sience and Engineering 2016, 6(1) p. 105-111; doi: 10.5599/jese.235
- 2. Vasil Kostov**, “Cu-Sb ALLOY ELECTRODEPOSITION FROM PYROPHOSPHATE ELECTROLYTES”, Journal of Chemical Technology and Metallurgy 2022, Volume 57, Issue 4, p. 754 – 759 ; ISSN 13147471 – Q3, IF = 0,83
- 3. V. Kostov and Ts. Dobrovolska**, “Structure Formation and Multi-layering in an Electrodeposited Copper-Antimony Alloy”, Portugaliae Electrochimica Acta, (manuscript number 1169-22) – Q3, IF = 1,69

Доклади по темата:

1. 5ти Научен семинар по физикохимия за млади учени и докторанти 19-21 април 2016 г. Институт по Физикохимия, София, устен доклад.
2. V.Kostov, I. Krastev, Ts. Dobrovolska, Electrodeposition of Cu-Sb alloy COST MP1407 14.10-16.10 2016 г. Атина, Гърция .
3. В. Костов, „Електрохимично получаване, състав и структура на сплав мед-антимон“, Колоквиум на Институт по физикохимия, февруари 2017.
4. Мултислойност и самоорганизация при електроотложени сплави на Cu – Sb; 6ти Научен семинар по физикохимия за млади учени и докторанти 9-11 юли 2017 г. Боровец, устен доклад.
5. В. Костов, „Електрохимично получаване , състав и структура на сплав мед–антимон“, Колоквиум на Институт по физикохимия, февруари 2018 г.
6. Методи за охарактеризиране на електроотложена сплав Cu – Sb; 7ти Научен семинар по физикохимия за млади учени и докторанти 25-27 април 2018 г. Пловдив, устен доклад.
7. В. Костов, „Електрохимично получаване и свойства на сплавни покрития на антимон с мед и паладий“, Колоквиум на Институт по физикохимия, декември 2019
8. V. Kostov, I. Krastev and Ts. Dobrovolska, „Morphology of the structured copper-antimony electrodeposited alloys“; 12th INTERNATIONAL WORKSHOP ON ELECTRODEPOSITED NANOSTRUCTURES, 16-18 March 2017, Sofia, Bulgaria, Poster Presentation.
9. В. Костов, „ЕЛЕКТРООТЛАГАНЕ НА ДВОЙНИ СПЛАВИ НА МЕД, КАЛАЙ, АНТИМОН И КОБАЛТ“ (Литературен обзор) „Лятно училище“ ИФХ - 2017 (18-21 септември 2017) „Рибарица, България, Постер.
10. „Structure formation in copper-antimony electrodeposited alloys“ 20th Inter. Conference Materials, Methods & Technologies (26-30 June 2018) , Елените, България, Постер.
11. I. Krastev, Ts. Dobrovolska, V. Kostov, M. Georgiev, “Self – organization Phenomena and Pattern Formation during Electrodeposition of Alloys”, 6-та Европейска конференция по кристален растеж ,16 – 20 септември 2018 г., Варна – постерен доклад.