



**ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН
УНИВЕРСИТЕТ**

**ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ
КАТЕДРА „НЕОРГАНИЧНИ И ЕЛЕКТРОХИМИЧНИ
ПРОИЗВОДСТВА”**

маг.инж. Анелия Валентинова Гъзова

**Електрохимично отлагане и структура на двойни сплави между сребро,
антимон и калай**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
на дисертация

за придобиване на образователната и научна степен „доктор”
по научна специалност 5.10. Химични технологии
(Технология на електрохимичните производства)

Научни ръководители: доц. д-р инж. Любомир Петков
доц. дхн д-р инж. Цветина Доброволска

Научно жури: 1. доц.д-р Людмил Фачиков – председател, рецензент
2. доц.д-р Рашко Рашков - рецензент
3. проф. Антон Момчилов - становище
4. доц.д-р Любомир Петков - становище
5. доц.д-р Боряна Цанева - становище

София, 2016

Дисертационният труд е написан на 101 страници, съдържа 37 фигури и 3 таблици. Цитирани са 106 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет за защита на заседание на разширения катедрен съвет на научното звено на катедра „НЕП”, състояло се на 18.03.2016.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 18 юли 2016 г. от 14:00. часа в зала 424, сграда „А” на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересуващите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.



**ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН
УНИВЕРСИТЕТ**

**ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ
КАТЕДРА „НЕОРГАНИЧНИ И ЕЛЕКТРОХИМИЧНИ
ПРОИЗВОДСТВА”**

маг.инж. Анелия Валентинова Гъзова

**Електрохимично отлагане и структура на двойни сплави между сребро,
антимон и калай**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
на дисертация

за придобиване на образователната и научна степен „доктор”
по научна специалност 5.10. Химични технологии
(Технология на електрохимичните производства)

Научни ръководители: доц. д-р инж. Любомир Петков
доц. д-р инж. Цветина Доброволска

Научно жури:

1. доц.д-р Людмил Фачиков – председател, рецензент
2. доц.д-р Рашко Рашков - рецензент
3. проф. Антон Момчилов - становище
4. доц.д-р Любомир Петков - становище
5. доц.д-р Боряна Цанева - становище

София, 2016

Дисетационния труд е написан на 101 страници и съдържа 37 фигури, 3 таблици и 106 цитирани литературни източници. Номерата на фигурите и цитираната литература в автореферата съвпадат с тези в дисертацията.

Благодаря на научните си ръководители доц. д-р инж. Любомир Петков и доц. д-р инж. Цветина Доброволска за помощта, която ми оказаха при изработването на настоящия труд.

УВОД

Настоящото развитие на технологиите силно променя необходимостта от нови материали, в едно с изискванията относно техните свойства. Електроотлагането на сплавите е част на електрохимията, която се характеризира с възможността да се произвеждат сравнително нескъпи и високоефективни материали при добре контролирани условия (ток, потенциал, температура). 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.

Намирането на подходящи електролити за получаване на сплавите сребро-антимон, сребро-калай и антимон-калай е актуален проблем и към момента, независимо от факта, че това съвсем не са екзотични сплави за период от последните 50 години. Основните проблеми са свързани с необходимостта да се избегнат известните и добре работещи електролити за получаване на горепосочените сплави, съдържащи обаче свободен цианид.

На основание на нашите интензивни изследвания през последните години предизвикателство се оказва и получаването на периодични пространствено-временни структури на повърхността на електрода при електроотлагане на сплавите сребро-калай и сребро-антимон при различни експериментални условия. При електроотлагането на двойни сплави от металите сребро, калай и антимон от водни разтвори могат да се формулират следните нерешени задачи:

Сплавта сребро-калай е много важен материал за припои, особено след забраната за използване на олово. Независимо от интензивни опити, стабилни нецианидни електролити за отлагането на сплавта не са създадени. Причината е в окислението на двувалентния калай до четиривалентен, при което сребърния йон мигновено се редуцира в разтвора. Една от малкото възможности за получаване на сребърно-калаената сплав са цианидно – пирофосфатните електролити. От тези електролити са получени покрития с определена подреденост (вълни), съставени от различни фази на сплавта. Антимонът, като легиращ метал в сплавта със сребро (до 5 тегл. %) осигурява блясък на благородния метал. При увеличаване на състава на антимон в покритието на повърхността на електрода се наблюдават структури. Това

е една сериозно изследвана система, но се работи с един сравнително трудоемък начин за подготвяне на електролита. Могат ли да бъдат получени периодични пространствено-времеви структури при електроотлагането на тези две сплави от други, несъдържащи свободен цианид електролити и ще имат ли те аналогичния елементарен и фазов състав - това е един от въпросите, на който трябва да си отговорим в настоящата работа. Сплавта калай-антимон, електроотложена от водни електролити е практически не изследвана. Установено е обаче, че блестящите покрития със сплави на основата на калай осигуряват добра паяемост на изделията с безкиселинни флюсове. Електроотложената сплав, съдържаща около 5-10 тегл. % антимон предотвратява прехода на калай от бяла модификация в сива и осигурява повишаване на стабилността на припоя при продължително съхраняване на детайлите. Освен това, тази сплав има повишени антифрикционни свойства и повишена корозионна устойчивост по сравнение с чистия калай. Фазовата диаграма показва наличие на интерметални съединения, което предполага възможност за получаване на хетерогенни покрития.

Втората цел на настоящето изследване е намирането на подходящи електролити за отлагане на сплавта антимон-калай с цел получаване на покрития в широк диапазон от състава на металите, както и намиране на условия за наблюдаване на хетерогенни по състава си покрития.

I. ЦЕЛ И ЗАДАЧИ

Целта на настоящия дисертационен труд е изучаване на електрохимичните процеси при отлагането на двойни сплави на сребро, калай и антимон от електролити, недържащи свободен цианид и определянето на условията за наблюдаване на пространствено-временни явления върху повърхността на електрода.

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

1. Изучаването на кинетиката на процесите на разделното и съвместно отлагане на среброто, калай и антимон посредством метода на цикличната волтамперометрия
2. Изучаването влиянието на условията на електролиза върху параметрите на покритията – фазов състав, повърхностна морфология и микротвърдост.
3. Дефиниране на условията за получаване на пространствено-времени структури при сплавите на среброто.

III. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ МЕТОДИ

Съставът на работните електролити е представен в Таблица 2, както и е обозначен и в под фигурния текст на фигурите.

Таблица 2.

Компоненти	Количество, g dm ⁻³
Sn as Sn ₂ P ₂ O ₇ /Umicore/	0-30
Ag as KAg(CN) ₂ /Umicore/	0-16
Sb as K(SbO)C ₄ H ₄ O ₆ /Merck/	0-30
C ₄ H ₄ O ₆ KNa*4H ₂ O	0-60
K ₄ P ₂ O ₇ /Umicore/	0-280
KSCN/Merck/	0-60

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

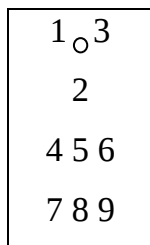
Електродните процеси при отлагането на сплавите са изследвани с метода на цикличната волтаперометрия. Експериментите са провеждани в стъклена триелектродна клетка с обем 50-100 cm³ при стайна температура и без разбъркване на електролита. Работните електроди, в повечето случаи са от мед, месинг и платина, и са с площ 1 cm². Използвани са два противоелектрода, изработени от платина. Използваните сравнителни електроди са обозначени в подфигурния текст, но в повечето случаи това е сребърно-хлориден (Ag|AgCl) електрод, чиито потенциал спрямо нормален водороден електрод е, съответно $E_{\text{Ag|AgCl}} = 0.197 \text{ V}$. Експериментите са проведени с компютърно управляем потенциостат-галаностат: модел 273A на Princeton Applied Research с програмата за корозионни изследвания SuiteCorr. Скоростта на развивка, при която са направени изследванията е от 2

до 5000 mV s⁻¹. Скоростта на развивка в подфигурния текст е обозначена с *v*. Преди всеки експеримент повърхността на работния електрод е подлагана на стандартно обезмасляване и ецване в разреден разтвор на HNO₃.

Покритията са отлагани в електролизната клетка с обем 100 cm³ при стайна температура, при галваностатични или потенциостатични условия. Изследванията, посветени на сплавите сребро-калай, сребро-антимон и антимон-калай са осъществени върху меден или месингов електрод. Отложените покрития са с дебелини между 1 и 10 μm. Използвани са подложки от мед и месинг с размери най-често 2×1×0,03 cm. Преди отлагането подложките се обезмасляват електрохимично и декапират в 20 %-ен разтвор на H₂SO₄ по стандартна процедура. В случай на отлагане на сребърни сплави с цел избягване контактното отлагане на среброто, електродът е въвеждан в електролита под ток.

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

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



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

Фазовият състав на покритията е определян с рентгенова дифракция, а

разпределението на елементите в покритието е изследвано с рентгенов микроанализ (EDX и XRF).

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

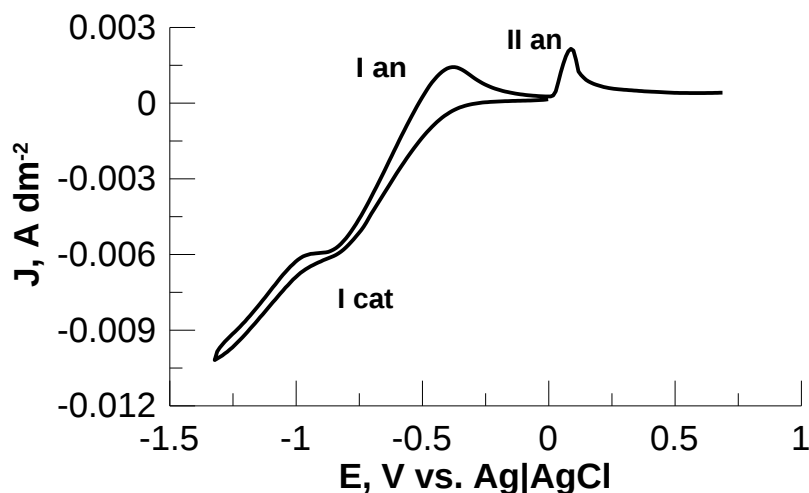
Повърхностната морфология на покритията е изследвана със сканираща електронна микроскопия (SEM) Jeol 6390 и HITACHI.

Микротвърдостта на отложените покрития (H_v) е измервана на 3 различни места по височина на електрода и е пресмятана средната аритметична стойност от измерените резултати. Измерванията са проведени с апарата DURIMET II (Leitz) при натоварване $P = 50$ g.

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

Експериментални резултати и обсъждане

IV. Електроотлагане на сребро



Фигура.4. Циклична-волтампетрична крива за отлагане на Ag от електролит, съдържащ воден разтвор на сребро 16 g dm^{-3} Ag като $\text{KAg}(\text{CN})_2$, при $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

В литературата съществува изчерпателна информация за електрохимичните процеси в цианидните електролити за посребряване

[39,100-102], но такава няма достатъчно за нецианидните електролити за отлагане на сплавите сребро-калай [103] и сребро – антимон [4,5,93], където освен това работните съотношения на компонентите са други.

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

На фигура 4 е показана цикличната волтамперометрична крива на електролит, съдържащ $16 \text{ g dm}^{-3} \text{ Ag}$. При останалите концентрации на сребро, отговарящи на работните концентрации в сплавните електролити се получават аналогични резултати. Крива 1 е получена във воден разтвор на $\text{KAg}(\text{CN})_2$ върху предварително ецвана платинена подложка. Върху кривата се регистрират един катоден максимум при около $-0,7 \text{ V}$ и два пика на окисление при $-0,4 \text{ V}$ и $+0,145 \text{ V}$. Може да се предположи, че отлагането на сребро се извършва от един комплекс. Това е видно от цикличните волтамперометрични криви върху различни подложки при които върху подложка от сребро, злато, индий и стъкловиден въглерод се получава само един пик [104]. Вероятно първият катоден максимум е свързан с редукция на оксидни слоеве върху повърхността на платината. Среброто се отлага най-лесно върху собствената си подложка и платина, и почти с еднаква трудност (при по-отрицателни потенциали) върху другите подложки. Разтварянето на образувалото се сребърно покритие се осъществява при втория аноден максимум, докато първия се свързва с образуването на пасивационен слой от трудно разтворими съединения на среброто [104].

Електрохимичните процеси, преминаващи в резултат на електродните реакции, които не са свързани с химичните превръщания или явленията на адсорбция, обикновено се определят като неусложнени преноси на заряд, независимо от броя на преносимите в тези процеси на електрони. Електродните процеси могат да бъдат обратими, квазиобратими или напълно

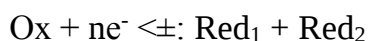
необратими. Като обратим процес се разбира такъв процес, при който скоростта на пренос на заряд при правия и обратен ход превишава скоростта на контролираният от дифузията масопренос на електроактивните частици в направление към повърхността на електрода или от него, в резултат на което на границата на електрод-електролит във всеки момент от времето се установява равновесие между окислената и редуцирана форма на електроактивните частици, а съотношението между концентрациите на тези форми се определя от уравнението на Нернст [105].

Необратими процеси са тези, скоростта на преноса на заряда на които има крайна величина, която се определя от активността на електроактивните частици на повърхността на електрода и величината на кинетичната константа, зависеща от потенциала на електрода. Тези процеси се разделят на квазиобратими и напълно необратими. В първия случай съществува краен диапазон от потенциали, в който скоростта на електродния процес се явява алгебрична сума от скоростите на преноса на заряд при правия и обратен случай. И обратно, за напълно необратим процес, такъв диапазон не съществува, затова определяемият ток при който и да е потенциал съответства на тока на правата или на обратна реакции.

На основание на математическия апарат и казаното по-горе, са определени диагностични критерии за определяне на вида протичащ процес (Таблица 3) и на основание именно на тези критерии са направени редица предположения за протичащите процеси в разгледаните електролити за отлагане на металите сребро, антимон и калай поотделно и заедно. Основната цел е да се проследи как комплексообразувателите влияят в промяната на вида контролираща реакция, като прецизирането на стадийността на процеса излиза извън рамките на настоящия труд.

Необходимо е да се спомене, че често използваният в литературата критерий на обратимост на електродния процес изисква към себе си критично отношение – например, ако промяната на потенциала на пика е в резултат не

на намаляване на концентрацията на електроактивните частици, а на пасивация на електрода, тогава, в резултат на катодния процес се образуват 2 продукта или един продукт, но в количество два пъти превишаващо това на вземащите участие в реакцията реагенти, т.е. реализира се случай, когато протича обратим процес от вида:



И тогава потенциала на пика на волтамперограмата зависи от скоростта на сканиране на потенциала и следователно, разглежданият критерий не може да бъде използван.

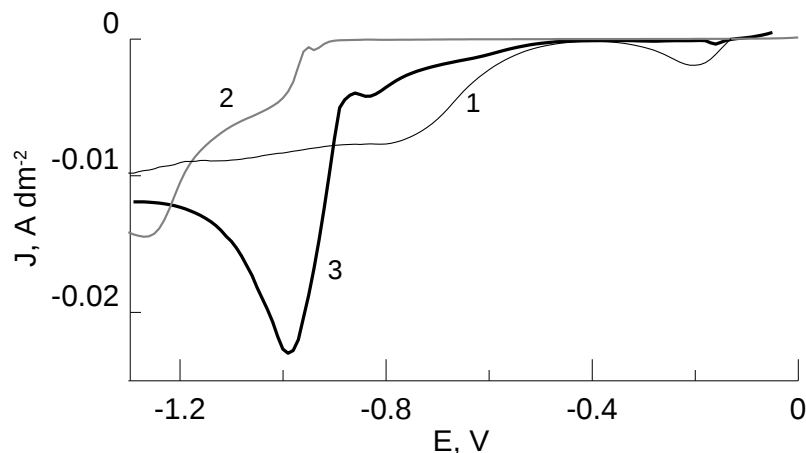
От това следва, че при много от случаите обратимите процеси на редукция на електроактивните частици могат да бъдат отнесени към необратимите в резултат на несъвършенствата на методиката за получаване на експерименталните резултати или поради използването им за обработка на съотношенията, изведени за най-простия електроден процес. Друга причина, поради която разрядът на такива частици може да бъде отнесен към необратимите процеси се явява влиянието на страничните явления – такива като например пасивацията на повърхността на малкоразтворимите продукти на реакцията.

Диагностични критерии за определяне на вида протичащ процес Таблица 3.

Вид на процеса	E_p	$E_p^c - E_p^a$	$I_p \cdot v^{-1/2}$	$\Delta E_p = E_p - E_p^c$	Забележка
1. Обратим преход на заряда	Не зависи от V	$59/n \text{ mV}$ при 25°C и не зависи от V и C	Не зависи от v	1 и не зависи от V	Ако Re е неразтворимо то: $I_p^a/I_p^c > 1$
2. Необратим преход на заряда	Измества се в катодната област на $30/6n \text{ mV}$ при 10-кратно увеличени е на V	При обратната развивка няма ток	Не зависи от V	При обратната развивка няма ток	
3. Квазиобратим преход на заряда	Измества се с увеличени е на V	Може да достигне $60/n \text{ mV}$ но само при малки V с нарастване на V , $E_p^c - E_p^a$ расте	Не зависи от V	1 само за $b=0,5$	Видимо напомнят необратим преход с увеличаване скоростта на развивка
4. Обратима химична реакция, предшестваща обратимия преход на заряда	Измества се анодно с нарастване на V		Намалява не с нарастване на V	Обикновено по-голямо от 1 и нараства с увеличаване на V	Кривите напомнят обратния случай
5. Обратима химична реакция, предшестваща	Измества се с нарастване на V	При обратна развивка няма ток	Намалява с нарастване на V	При обратна развивка няма ток	

<i>необратими я преход на заряда</i>					
<i>6.Обратима химична реакция, следваща след обратим преход на заряда</i>	Измества се в катодна област с нарастване на V		Не се изменя при изменени е на V	Става по- малко от 1 при нараства не на V	Ако b – е малко и химичната реакция е с голяма скорост кривите са сходно
<i>7.Необрати ма химична реакция, следваща след обратим преход на заряда</i>	Измества се в катодна област на $30/n$ mV при малки V и на по- малка стойност при големи V		Не зависи от V	Нараств а и се стреми към 1 при нараства не на V	

IV.1. Електроотлагане на сплав сребро-калай



Фигура.10. Поляризационни криви, получени в електролит, съдържащ Ag (крива 1) и Sn (крива 2) поотделно и заедно (крива 3), получени при $\nu=20 \text{ mV s}^{-1}$, в g dm^{-3} :

Крива 1: Ag-5; $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -280, KSCN-60;

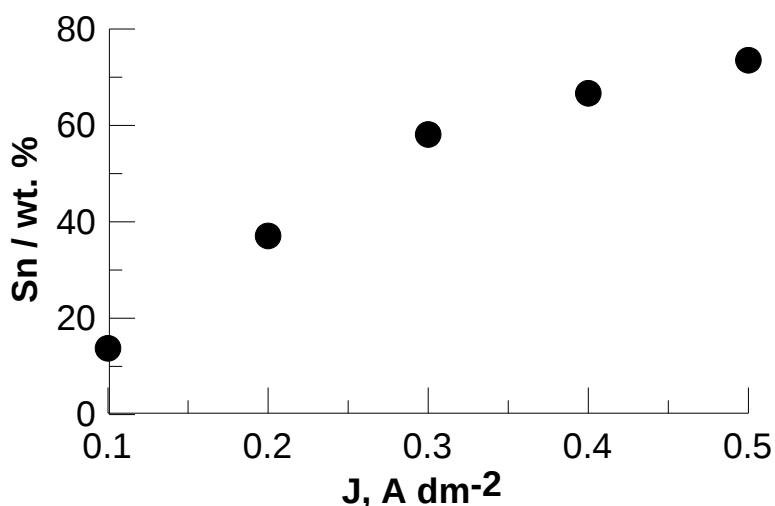
Крива 2: Sn-50; $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -280, KSCN-60;

Крива 3: Ag-5; Sn-50; $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -280, KSCN-60.

Фигура 10 представя катодната част на поляризационните криви, получени в електролити, съдържащи калай и сребро поотделно и заедно. Електроотлагането на среброто (крива 1) се характеризира с катоден максимум при потенциал от -0.2 V , като този пик съответства на максималната скорост на реакцията при редукция на сребърни йони от сребърно-цианиден комплекс. Това означава, че независимо от голямото количество пирофосфатни йони в електролити (вж таблица 1 със състав на работните електролити), последните не влияят върху поляризацията на катодния процес на сребърното отлагане. Електродните процеси на редукция на сребро в пирофосфатен електролит са представени в дисертационния труд на С. Нинева (София, ИФХ-2012). Важно е да се отбележи, че константата на нестабилност на пирофосфатния комплекс на сребърния едновалентен йон е $K_{\text{inst}} = 10^{-4}$. Това е слаб комплекс, сравнено със силния сребърно-цианиден комплекс, чиято константа на неустойчивост е около $K_{\text{inst}} = 10^{-22}$.

Крива 2 (Фигура 10) представя поведението на калаените йони в сплавния електролит, в отсъствие на сребро. Две добре видими вълни има при

потенциали $-1,0\text{ V}$ и $-1,25\text{ V}$. Първият малък катоден максимум (при $-0,8\text{ V}$) в сплавния електролит (крива 3) съвпада с потенциалите, при които се редуцира сребърния йон. Незначителното изместване на пика по сравнение с този в електролита без калай може да бъде обяснено с различното количество лиганди около сребърния йон. Вторият катоден максимум, появяващ се при потенциали около тези на редукция на калаения йон от чист калаен електролит отговаря на образуването на сребърно-калаена фаза.



Фигура.13. Зависимост на съдържанието на калай в сплавните покрития Ag-Sn от плътността на тока в електролит, съдържащ $50\text{ g dm}^{-3}\text{ Sn}$ като $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 280\text{ g dm}^{-3}\text{ K}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 10\text{ g dm}^{-3}\text{ Ag}$ като $\text{KAg}(\text{CN})_2 + 60\text{ g dm}^{-3}\text{ CKNS}$, при $v = 20\text{ mV s}^{-1}$.

На фигура 13 е представена зависимостта на състава на покритието (тегл. % Sn) от плътността на тока. Видно е, че с увеличаване на плътността на тока съдържанието на калай в покритието расте, което е в унисон с резултатите, получени с циклична волтаперометрия. При ниски плътности на тока покритията са светли, сребърно-подобни. С увеличаване на плътността на тока покритията стават видимо хетерогенни. В горната част на електрода покритията са по-богати на калай, а в долната – на сребро. При достигане на състава до около 42-50 тегл. % калай на повърхността на електрода се наблюдава голямо разнообразие от периодични пространствено-временни структури – фигура 14.

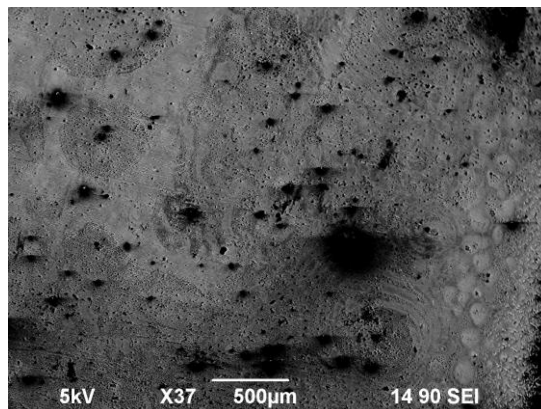


Фигура 14. Оптични изображения на спирални структури на покрития от сплав Ag-Sn. Съставът на електролита е Ag-5; Sn-50; $K_4P_2O_7$ -280, KSCN-60. Ширината на изображението е 2 mm.

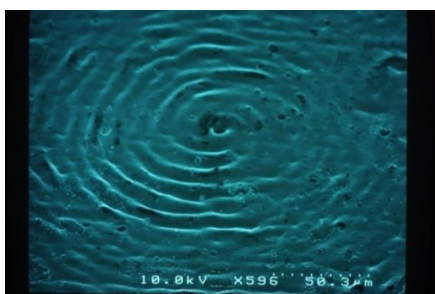
Електронномикроскопското изображение е бледо, което се дължи на приблизително еднакъв състав в тъмните и светли зони, както и на еднакъва повърхностна морфология и вида на кристалитите в тях (фигура 15). Изображението е получено при ниска енергия, като при по-стандартната за разглеждане на такива изображения – около 20 keV, добра разделителна способност на структурите не се наблюдава. Разликата в състава в различните, оптично добре видими структури е минимална. Забелязва се една „надупченост“ участъците, по-богати на калай. Имайки предвид, че структурите се виждат много добре и с достатъчно добър контраст (фигура 14) под оптически микроскоп, се налага извода, че вълновите фронтове се движат с достатъчно голяма скорост, така, че дебелината на образуваните при тяхното разпространение тъмни и светли ламели е значително по-малка от дълбочината на проникване на електронния лъч при EDAX – анализа и по този начин се получава усреднена информация за процентния състав на двете оптически добре различаващи се зони.

Именно това е причината наблюдаването на тъмните и светли зони с високо качество да може да се извърши само при ниско ускоряващо напрежение на електронния лъч – фигура 16. При високи ускоряващи напрежения,

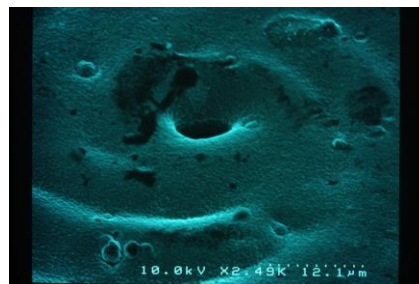
различните зони на периодичните пространствено-времени структури не са добре разграничими.



Фигура 15. Електронно-микроскопско изображение на част от покритие, показано на фигура 14, получено на CEM JEOL at 20 keV.



а)

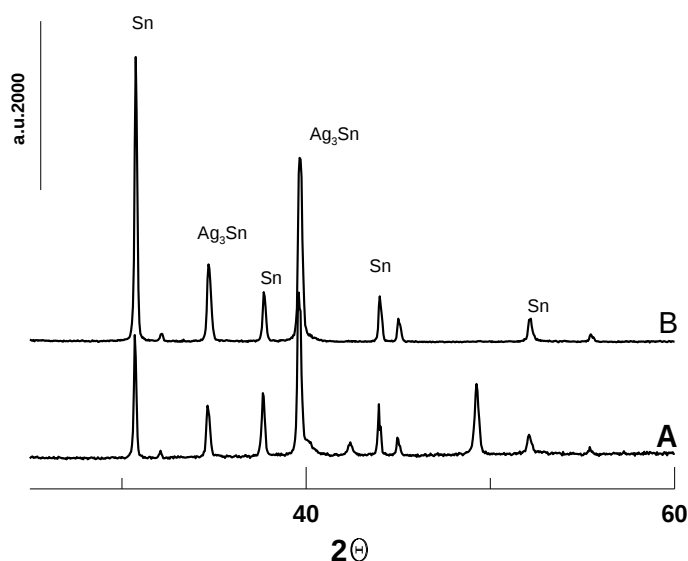


б)

Фигура 16. Електронно-микроскопски изображения на част от покритията, показани на фигури 14 и 15.

а); б) при различни увеличения, получени на CEM Hitachi при 10 keV.

На фигура 15 а, б е представена морфологията на центъра на спиралата. При известния пример на реакционно-дифузионен механизъм – реакцията на Белоусов-Жаботински спирални образувания с много витки се получават чрез „скъсване“ на вълна. В случай на сплавта сребро-калай някакъв „начален“ дефект се наблюдава в центъра на ротиращата спирална вълна. Това е възможно да е резултат от адсорбция на някакви замърсявания или водородоотделяне върху това място на повърхността.



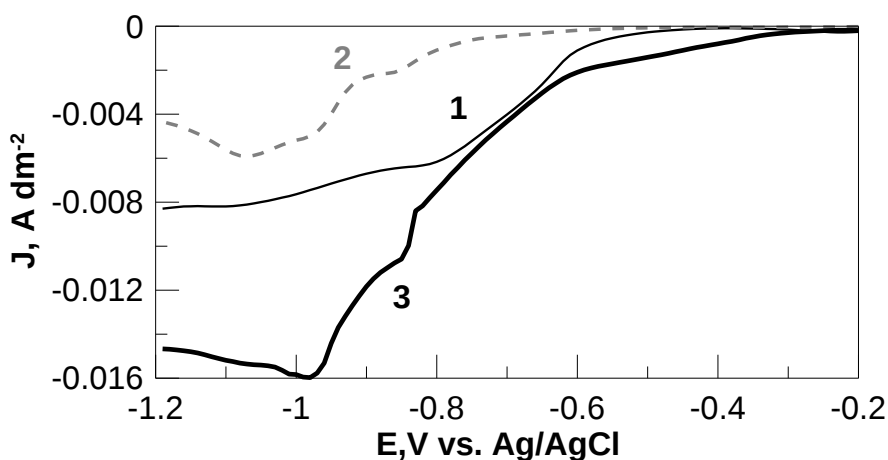
Фигура.17. Дифрактограми на образци, получени от електролит съдържащ Ag-5; Sn-50; $K_4P_2O_7$ -280, KSCN-60 в $g\ dm^{-3}$:

A - образец с 44 wt. % Sn ($0.2\ A\ dm^{-2}$);
B- образец с 56 wt. % Sn ($0.3\ A\ dm^{-2}$).

Фигура 17 представя фазовия състав на покрития с различно съдържание на калай. Когато съдържанието в покритията е около 44-56 тегл.% (когато на повърхността на катода) се наблюдават периодични пространствено-времеви структури) се наблюдават рефлексите на 2 различни фази – тези на Ag_3Sn и Sn. Допълнителното увеличаване на съдържанието на калай (над 56 тегл. %) в

покритието води само до промяна на интензитета на рефлексите в представените дифрактограми.

IV.1. Електротлагане на сплав сребро – антимон



Фигура.18. Поляризационни криви, получени в електролит, съдържащ Ag и Sb, поотделно и заедно, получени при $\nu=20 \text{ mV s}^{-1}$, в g dm^{-3} :

Крива 1: Ag-16; $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ –60; KSCN-150

Крива 2: Sb-7.5; $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ –60; KSCN-150

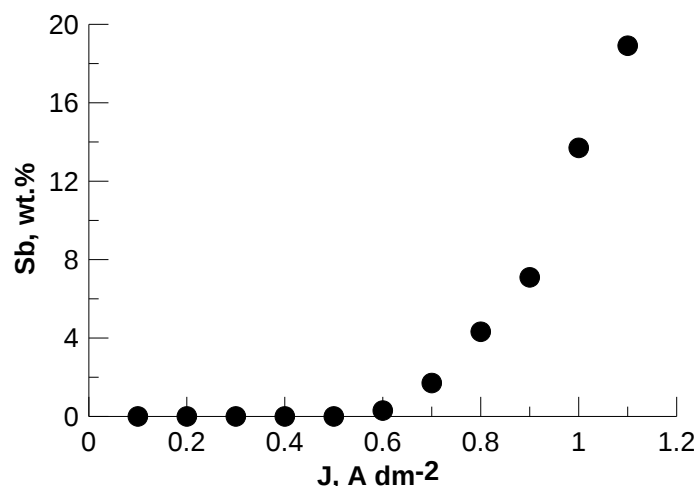
Крива 3: Ag-16; Sb-7.5; $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ –60; KSCN-150

Фигура 18 представя циклично волтаперометричните криви, получени в електролит за отлагане на сплав сребро–антимон в присъствие на металите поотделно и заедно. И тук, както при електроотлагането на сплав-калай среброто е по-положителния метал и отлагането започва при потенциали около -0.6 V . Антимонът при този състав на електролита се редуцира при потенциали от около -1.1 V . Сплавната крива показва регулярния тип на отлагане на описваната сплав.

Цикличните волтаперометрични криви на сплавен електролит, съдържащ само антимонови йони, както и двата метала (този, съдържащ само сребро е представен на фигура 8) са представени на фигура 19 и 21 и съответните токова зависимост, както и зависимостта потенциал от скорост на развивка – фигура 20 и 22.

При ниски плътности на тока до $0,5 \text{ A dm}^{-2}$ покритията са сребърни на вид и практически без съдържание на антимон. След $0,5 \text{ A dm}^{-2}$ съдържанието на антимон да се увеличава в покритието и достига до 20 тегл. % при $1,1 \text{ A dm}^{-2}$ (фигура 23).

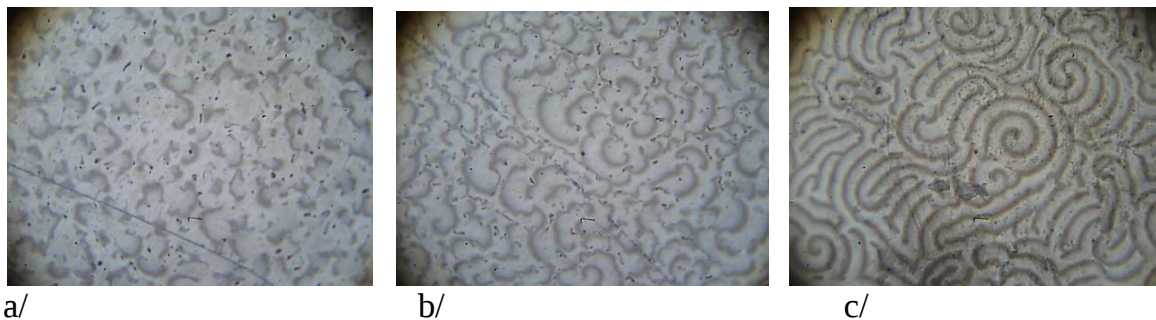
След $0,6 \text{ A dm}^{-2}$ покритието е сивкаво, с блясък. С увеличаване плътността на тока покритията, разгледани при оптични увеличения показват определено структурообразуване в резултат на сплавната хетерогенност (от $0,9$ до $1,2 \text{ A dm}^{-2}$).



Фигура.23. Зависимост на съдържанието на антимон в сплавните покрития Ag-Sb от плътността на тока в електролит: Ag-16; Sb-7.5; $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ –60; KSCN-150.

Това ясно потвърждава, че и в този електролит при определени плътности на тока се осигуряват условия за образуване на периодични пространствено-времеви структури. Подобно явление е било наблюдавано от проф.Кръстев и съавтори в един малко по-друг състав на електролита.

На фигура 24 са представени такива оптични изображения в зависимост от плътността на тока. Наблюдава се развитие в структурирането – при по-ниски токове покритието е на петна, като с увеличаване на плътността на тока тези петна се оформят в по-организирани конгломерати (фигура 23b), за да прераснат в спирални образувания при още по-висока плътност на тока (фигура 23c).



Фигура.24. Оптични изображения на хетерогенни покрития със структури, получени в електролит със състав: Ag-16; Sb-7.5; $C_4H_4O_6KNa \cdot 4H_2O$ –60; KSCN-150.

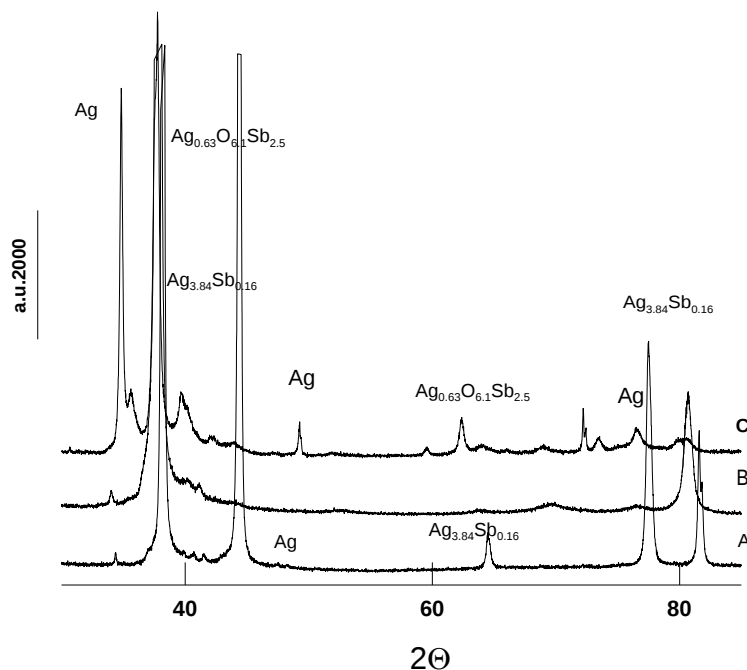
Ширината на изображението е 2 mm:

a) $0.8 A dm^{-2}$ (7 wt. % Sb); b) $1.0 A dm^{-2}$ (9 wt. % Sb);

c) $1.1 A dm^{-2}$ (11 wt. % Sb);

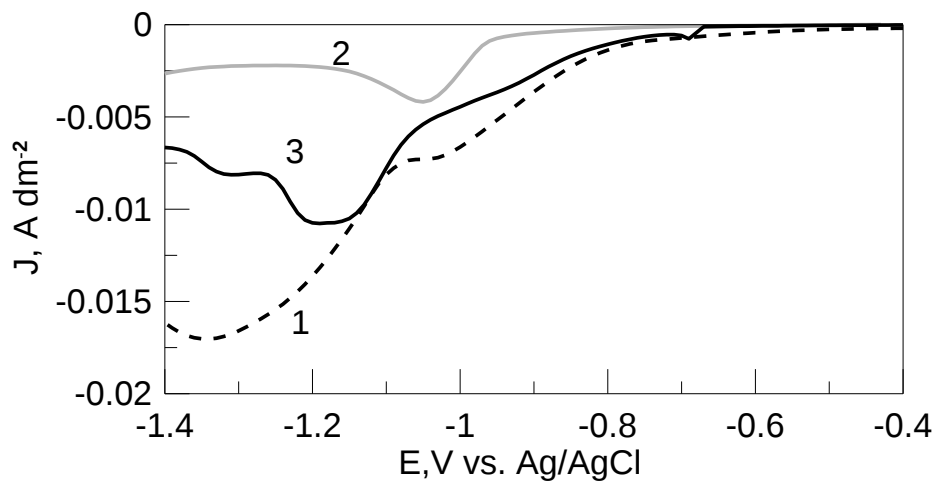
Фазовият състав на покритията с различно съдържание на антимон е показано на фигура 25. При съдържание на антимон 2 тегл. % дифрактограмата показва наличие на рефлексии на α -фазата на среброто. Съгласно фазовата диаграма на сплавта разтворимостта на антимона в среброто е около 6-7 тегл. %.

Повишаването на съдържанието на антимон в покритието (крива В, покритие със 7 тегл. % Sb и крива С, покритие с 11 тегл. % Sb, съответно), появяват се рефлексите на 2 фази $Ag_{3.84}Sb_{0.16}$ и $Ag_{0.63}O_{6.1}Sb_{2.5}$. Тези резултати ясно потвърждават, че структурообразуването, т.е. формирането на периодични пространствено-времеви структури се появяват при елементарен и фазов състав, подобен на този, представен при други изследвания.



Фигура.25. Дифрактограми на образци, получени от електролит, съдържащ Ag и Sb, поотделно и заедно, получени при $v=20 \text{ mV s}^{-1}$, в g dm^{-3} .
 A - 2 wt. % Sb ($0,6 \text{ A dm}^{-2}$);
 B - 7 wt. % Sb ($0,8 \text{ A dm}^{-2}$);
 C- 11wt. % Sb ($1,1 \text{ A dm}^{-2}$).

IV.2. Електроотлагане на сплав антимонон – калай



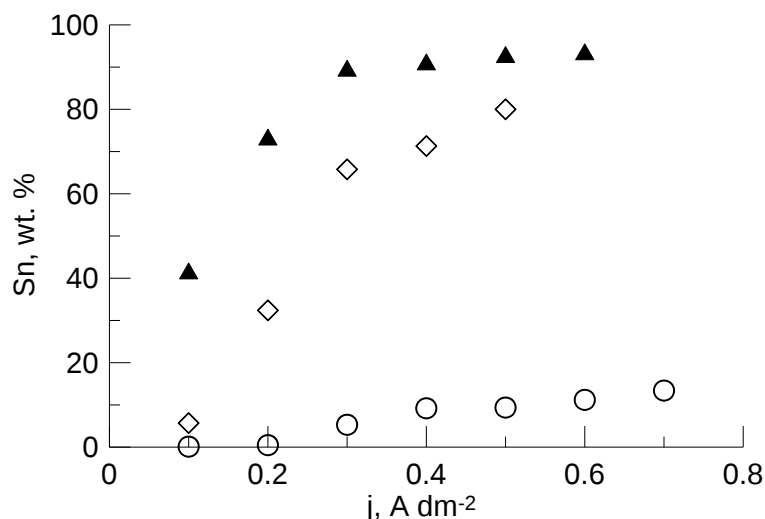
Фигура.26. Поляризационни криви, получени в електролит, съдържащ Sn и Sb, поотделно и заедно, получени при $v=20 \text{ mV s}^{-1}$, в g dm^{-3} :

Крива 1: Sb - 5; $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 60; $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -150

Крива 2: Sn - 5; $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 60; $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -150

Крива 3: Sb - 5; Sn-5; $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 60; $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -150

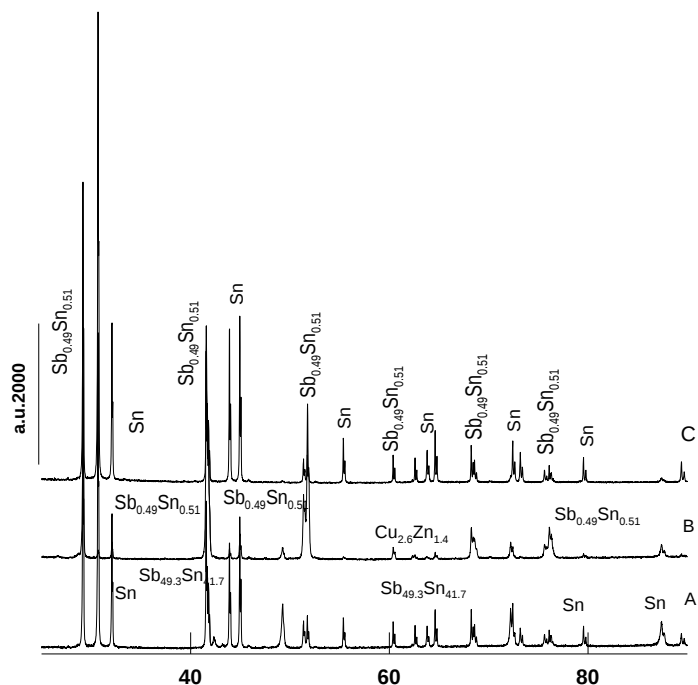
Редукцията на антимон (крива 1) започва при -0,75 V и се наблюдават два пика, като първия препокрива пика на редукция на двувалентния калай в изследвания електролит (крива 2). Поляризационната крива на сплавния електролит има ход, разположен между кривите на отделните метали.



Фигура.32. Съдържанието на калай в покрития Sn-Sb в зависимост от плътността на тока.

▲ Sn - 30; Sb - 5; $C_4H_4O_6KNa \cdot 4H_2O$ - 60; $K_4P_2O_7$ -150;
 ◊ Sn - 5; Sb - 5; $C_4H_4O_6KNa \cdot 4H_2O$ - 60; $K_4P_2O_7$ -150;
 ○ Sn - 5; Sb - 30; $C_4H_4O_6KNa \cdot 4H_2O$ - 60; $K_4P_2O_7$ -150

Зависимостта на съдържанието на покритието от плътността на тока е представено на фигура 32. Получените резултати потвърждават факта, че антимонът е по-положителния елемент в сплавната система и с увеличаване на плътността на тока неговото съдържание намалява. Електролитите са стабилни и при състав 5 g dm⁻³ Sn and 5 g dm⁻³ Sb осигуряват широк процентен състав на калай (от 0 до 80 тегл %). Оптичната хетерогенност на покритията с 50-70 тегл. % Sn е добре изразена, но без каквато й да е индикация за наличие на структури, подобни на тези, наблюдавани електроотлагане на сплавти Ag-Sn и Ag-Sb.



Фигура.33. Дифрактограми на образци, получени от електролит съдържащ $\text{Sn} - 5 \text{ g dm}^{-3} + \text{Sb} - 5 \text{ g dm}^{-3}$; $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa} \cdot 4\text{H}_2\text{O} - 60 \text{ g dm}^{-3}$; $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - 150 \text{ g dm}^{-3}$.
 A - 41 wt. % Sn; (0,2 A dm^{-2}); B - 66 wt. % Sn (0,3 A dm^{-2});
 C- 77 wt. % Sn (0,4 A dm^{-2}).

Фигура 33 показва фазовия състав на покритията със съдържание на Sn между 41 и 77 тегл. %.

Дифрактограма А съответства на покритие с 41 тегл. % Sn и се наблюдават рефлексите на фазите $\text{Sb}_{49.3}\text{Sn}_{41.7}$ and Sn. При по-високо съдържание на Sn в покритието (криви В и С) се наблюдават рефлексите на фазата $\text{Sb}_{0.49}\text{Sn}_{0.51}$ и Sn . Получените резултати могат да бъдат на основата на бъдещи изследвания при образуваните на подредени структури при хетерогенни Sb-Sb сплави.

VI. Изводи

1. Разработени са състави на пирофосфатно-тиацианатни електролити за отлагане на сплав сребро-калай със съдържание на калай до 60 тегл. %.
2. Установено е, че с увеличаване на плътността на тока съдържанието на калай в покритието расте. При ниски плътности на тока покритията са сребърно подобни, а при високо съдържание на калай – хетерогенни.
3. Определени са условията на ускоряващото напрежение, при което се наблюдават пространствено-времеви структури: тъй като дебелината на образуване на тъмни и светли ламели е по-малка от дълбочината на електронния лъч. Наблюдаването е възможно само при ниско ускоряващо напрежение.
4. При съдържание на калай 42-50 тегл. % при сплавното покритие се наблюдава голямо разнообразие от периодично пространствено-времеви структури. В съответствие с данните от рентгено структурния анализ на структурите, отговарят две различни фази: Ag_3Sn и Sn .
5. Получени са сплавни покрития сребро-антимон от електролити съдържащи калиево натриев тартарат и цианидни комплекси на среброто (несъдържащи свободен цианид). Посредством диагностичните критерии е установено, че контролът на реакциите (катодни и анодни) е дифузионен. Характерът на контрола се запазва и при въвеждането във електролита за отлагане на сплавта калиев тиоцианат.
6. С увеличаването на плътността на тока съдържанието на антимон в покритието расте и достига до 20 % при плътност на тока $1,1 \text{ A dm}^{-2}$.
7. Фазовия състав на сплавните покрития сребро-антимон зависи от съдържанието на антимон в тях. При съдържание на 2 тегл.% антимон дифрактограмите показват наличие на алфа фаза на среброто. С повишаване на съдържанието на антимон в покритието, съответно 7 % и 11 % води до поява на рефлексите на две фази: $\text{Ag}_{3.84}\text{Sb}_{0.16}$ и $\text{Ag}_{0.63}\text{O}_{6.1}\text{Sb}_{2.5}$. Установено е, че пространствено-времеви структури се наблюдават при горепосочения състав на покритието.

8. Проведени са системни изследвания върху тартаратно-пирофосфатни комплекси за отлагане на сплавта антимон-калай.
9. Посредством метода на цикличната волтамперометрия е установено, че катодния процес при отлагане на сплавта протича при дифузионен контрол.
10. Антимонът в сплавта антимон-калай се явява по-положителен метал, като с увеличаването на плътността на тока нараства съдържанието на калая. Електролитите, съдържащи $5 \text{ g dm}^{-3} \text{ Sn}$ и $5 \text{ g dm}^{-3} \text{ Sb}$ са стабилни и позволяват получаването на богати на калай (до 80 тегл.%) покрития.
11. При съдържание на калай до 41 тегл.% в покритието се наблюдават фазите $\text{Sb}_{49.3}\text{Sn}_{41.7}$ и Sn . При съдържание на калай в покритието над 41 тегл.% се наблюдават рефлексии на фазите $\text{Sb}_{0.49}\text{Sn}_{0.51}$ и Sn .
12. При наличието на калай в покритието 50-70 тегл.% е наблюдавана добре изразена оптична хетерогенност, а без каквато и да е индикация за наличието на структури подобни на тези при сплавите сребро-калай и сребро-антимон. Получените резултати могат да бъдат основа на бъдещи изследвания, свързани с образуването на самоорганизация при хетерогенните калай-антимон сплави.

VII. Приноси

1. Установени са състави на електролити, несъдържащи свободен цианид за отлагането на качествени покрития за двойни слани на среброто с антимона и калая, както и на сплав антимон-калай.
2. Изследвана е кинетиката на индивидуалното и съвместно отлагане на компонентите на двойните сплави, както и параметрите на получаваните покрития.
3. Намерени са условията за отлагането на сплавни покрития, при които се наблюдават пространствено-времеви структури.

Списък с научни публикации по дисертацията:

„Electrodeposition and structure of binary alloys of silver, tin and antimony „ by A.Gyozova, I. Krastev, L. Petkov and Ts. Dobrovolska, is accepted for publication in the special issue of journal “Bulgarian Chemical Communications”.

Резултатите от дисертационния труд са докладвани на:

1. Участие с постер доклад „Electrodeposition of Silver-Tin Alloys” A. Gyozova, I. Krastev, L. Petkov and Ts. Dobrovolska на конференция EDNANO-10, 2014 – в Oberwesel am Rhein, Германия , 19-22 март 2014.
2. Трети научен семинар по физикохимия за млади учени и докторанти участие с постер доклад на тема „Електроотлагане на сплав Ag-Sn” A. Гъзова, И. Кръстев, Л. Петков и Ц. Доброволска, 13-15 Май, 2014г.
3. Участие с устен доклад „Self-organization during electrodeposition of Ag-Sb and Ag-Sn alloys” A. Gyozova, I. Krastev, L. Petkov and Ts. Dobrovolska на конференция EDNANO-11, 2015 – в Balatonfured, Унгария , 10-12 септември 2015.

Дисертационният труд е обсъден и насрочен за защита от разширен катедрен съвет при катедра „НЕП”, състоял се на 18.03.2016.

Изследванията включени в дисертационния труд са проведени предимно в ИФХ БАН. Някои измервания са проведени в University of Kassel and INA - Institute of Nanostructure Technologies and Analytics, Physics Dept. Касел, Германия.

Наукометрични показатели:

В дисертацията е включена 1 публикуван труд в международно списание с импакт фактор и има данни за още една публикация.