

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ПРИДНІПРОВСЬКА ДЕРЖАВНА АКАДЕМІЯ
БУДІВНИЦТВА ТА АРХІТЕКТУРИ



КОРОЛЯНЧУК ДМИТРО ГЕОРГІЙОВИЧ

УДК 669.248

**ОСОБЛИВОСТІ ФАЗОУТВОРЕННЯ МЕТАЛІВ ТА СПЛАВІВ ПРИ
ЕЛЕКТРОКРИСТАЛІЗАЦІЇ НА ТВЕРДОМУ АБО РІДКОМУ
КАТОДІ ОДНАКОВОГО ХІМІЧНОГО СКЛАДУ**

05.02.01 – матеріалознавство

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Дніпро – 2024

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Державному вищому навчальному закладі “Український державний хіміко-технологічний університет” Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник:

доктор технічних наук, професор
Гірін Олег Борисович, Державний вищий навчальний заклад “Український державний хіміко-технологічний університет”, завідувач кафедри матеріалознавства.

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор **Волчук Володимир Миколайович**, Придніпровська державна академія будівництва та архітектури, завідувач кафедри матеріалознавства та обробки матеріалів;

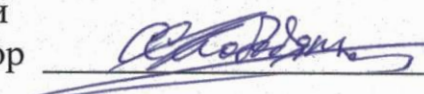
доктор технічних наук, професор **Сухова Олена Вікторівна**, Інститут транспортних систем і технологій НАН України, провідний науковий співробітник відділу надпровідних магнітних систем.

Захист відбудеться “14” червня 2024 р. о 15³⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.085.02 при Придніпровській державній академії будівництва та архітектури за адресою: 49005, м. Дніпро, вул. Архітектора Олега Петрова, 24а, ауд. 202

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Придніпровської державної академії будівництва та архітектури за адресою: 49005, м. Дніпро, вул. Архітектора Олега Петрова, 24а, та на сайті <https://pgasa.dp.ua/dissertation/>

Автореферат розіслано “10” травня 2024 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
Д 08.085.02, д.т.н., професор

 С.О. Слободянюк

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Електрохімічна кристалізація (або електрокристалізація) металів та сплавів відома вже майже два сторіччя і в даний час широко використовується для одержання захисних та функціональних електрохімічних покриттів у оборонній та ракетно-космічній промисловості, машинобудуванні, приладобудуванні, енергетиці, електроніці, машинобудуванні та інших галузях техніки.

Найбільш актуальними є питання, які стосуються безпосередньо процесів фазоутворення електрохімічних покриттів. Вивченню процесів фазоутворення присвячено дуже багато робіт, однак в більшості випадків вони ґрунтуються на теоретичних ґрунтуваннях. Згідно з існуючими концепціями, електрохімічне фазоутворення металу або сплаву у водному розчині відбувається шляхом “вбудовування” в його кристалічну решітку іонів із водного розчину чи атомів, що утворюються на його поверхні. Проте ні одна із існуючих концепцій до теперішнього часу не отримала задовільного експериментального підтвердження. В той же час розуміння механізму процесу утворення нової фази при електрокристалізації металів та сплавів дасть змогу більш ґрунтовно підійти до отримання нових матеріалів у вигляді покриттів з потрібним комплексом властивостей.

Нещодавно була запропонована нова концепція електрохімічного фазоутворення металів та сплавів через стадію переохолодженого рідкого стану, згідно з якою при електрохімічному осадженні металу/сплаву у водному середовищі на твердий катод відбувається утворення сильно переохолодженої металевої рідини у вигляді безлічі рідких кластерів атомів, що виділяються лавиноподібно в різних місцях поблизу катода або зростаючого осаду, і надшвидке її затвердіння при температурі осадження.

Експериментальна перевірка справедливості запропонованої концепції електрохімічного фазоутворення металів та сплавів і поліпшення властивостей електропокриттів та фольг на основі одержаних даних є актуальною темою.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана на кафедрі матеріалознавства Державного вищого навчального закладу “Український державний хіміко-технологічний університет” у відповідності до плану НДР в рамках держбюджетних тем, що фінансувалися МОН України: “Явище фазоутворення металів через стадію переохолодженого рідкого стану в процесі електрокристалізації та напрями його використання” (№ д.р. 0117U001160, 2017-2019 рр.) і “Закономірності фазо-, текстуро-, структуроутворення електрокристалізованих сплавів та їх використання для створення текстурованих наноматеріалів військового призначення” (№ д.р. 0122U001390, 2022-2024 рр.), а також кафедральних НДР: “Особливості структуроутворення матеріалів в залежності від умов їх одержання” (№ д.р. 0116U001731, 2016-2020 рр.) і “Формування структури та властивостей електрокристалізованих сплавів під впливом зовнішніх факторів” (№ д.р. 0121U110865, 2021-2023 рр.).

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи було виявлення особливостей фазоутворення металів та сплавів при електрокристалізації на катоді різного агрегатного стану та однакового хімічного складу і застосування виявлених особливостей для отримання електрохімічних покриттів та фольг з поліпшеними властивостями.

Для досягнення мети в роботі вирішувались наступні задачі:

- вивчити кінетичні закономірності процесу електрокристалізації металів та сплавів на твердому та рідкому катоді однакового хімічного складу;
- виявити особливості фазового складу металів, електрокристалізованих на твердому чи рідкому катоді однакового хімічного складу;
- дослідити особливості фазоутворення сплавів у вигляді твердих розчинів заміщення при електрокристалізації на твердому або рідкому катоді однакового хімічного складу;
- виявити особливості фазоутворення сплавів у вигляді інтерметалевих сполук (інтерметалідів) при електрокристалізації на твердому або рідкому катоді однакового хімічного складу;
- вивчити особливості текстуроутворення модифікацій поліморфних металів та сплавів при уповільненні поліморфного перетворення в процесі електрокристалізації;
- отримати покриття на основі нікелю з аморфною структурою, що мала забезпечувати поліпшену корозійну стійкість;
- отримати мідну фольгу з розгалуженою морфологією поверхні, що мала забезпечувати поліпшені електричні властивості;
- отримати нікелеву фольгу з розгалуженою морфологією поверхні, що мала забезпечувати поліпшену адгезійну міцність.

Об'єкт дослідження – процеси фазоутворення металів та сплавів на початковому етапі їх електроосадження на катода з сплаву Вуда, що мають різний агрегатний стан (твердий чи рідкий).

Предмет дослідження – закономірності формування структури (фазового складу, морфології поверхні і текстури) електрохімічних металевих і композиційних покриттів та фольг у взаємозв'язку з їх властивостями (мікротвердістю, адгезійною міцністю, корозійною стійкістю, електричним опором, відбивною здатністю).

Матеріали та методи дослідження. Електрохімічні покриття металами: Ni, Cu, Fe, Co і сплавами: Cu(Ag), Ni(Cu), Zn-Cu, Cr-Fe отримували на твердому та рідкому катоді однакового хімічного складу (сплав Вуда) для вивчення процесів їх фазоутворення. При проведенні досліджень були застосовані сучасні методи рентгеноструктурного (автоматизований та комп'ютеризований дифрактометр ДРОН-3) та рентгенотекстурного (автоматизовані та комп'ютеризовані дифрактометри ДРОН-2 і ДРОН-3М) аналізу матеріалів, мікроскопічного аналізу матеріалів (растровий електронний мікроскоп РЕМ-106I), імпедансної спектроскопії, корозійної стійкості, мікротвердості, відбивної здатності та адгезійної міцності покриттів та фольг.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в наступному:

1. Вперше встановлено, що швидкість електрокристалізації металів/сплавів збільшується на рідкому катоді у порівнянні з твердим однакового хімічного складу. Одержаний результат дозволив з'ясувати, що швидкість реакції електрохімічного відновлення металевих іонів збільшується в силу ідентичності агрегатного стану матеріалу катода й електроосаджуваного металу/сплаву, принаймні, на початковому етапі електрохімічного фазоутворення.

2. Вперше встановлено ефекти інтенсифікації процесу формування інтерметалідів та виникнення додаткових інтерметалідів, збагачених елементами

катоду, при електрокристалізації металів/сплавів на рідкому катоді у порівнянні з твердим однакового хімічного складу. Одержаний результат дозволив підтвердити, що метали або сплави, які електрокристалізуються, проходять стадію переохолодженого рідкого стану, принаймні, на початковому етапі свого фазоутворення.

3. Вперше встановлено, що при уповільненні поліморфного перетворення в процесі електрокристалізації металу/сплаву відбувається інтенсивне формування текстури його метастабільної модифікації з одночасним пригніченням розвитку текстури стабільної модифікації. Одержаний результат дозволив підтвердити електрокристалізацію поліморфного металу/сплаву з переохолодженого рідкого стану як послідовне проходження ним метастабільних модифікацій і формування на останній стадії фазоутворення модифікації, стійкої за умов осадження.

4. Вперше встановлено ефект зниження перехідного електричного опору на межі струмопідвід/електродний матеріал при застосуванні в якості струмопідводу мідної або нікелевої фольги з розгалуженою морфологією поверхні. Одержаний результат дозволив практично застосувати досліджувану концепцію електрохімічного фазоутворення металів та сплавів для одержання розгалуженої морфології поверхні металеві фольги за рахунок стимульованого зародкоутворення при затвердінні переохолодженої рідкої фази електроосаджуваного металу.

5. Вперше встановлено ефект підвищення міцності адгезійного зчеплення полімерного покриття з мідною чи нікелевою фольгою, обумовлений створенням розгалуженої морфології поверхні металеві фольги внаслідок стимульованого зародкоутворення при затвердінні переохолодженої рідкої фази електроосаджуваного металу. Одержаний результат дозволив довести справедливості концепції електрохімічного фазоутворення металів та сплавів через стадію переохолодженого рідкого стану.

Практичне значення одержаних результатів. Отримано патент України на електроліт для осадження сплаву нікель-фосфор. Розроблений електроліт дозволив одержувати покриття з поліпшеними механічними та хімічними властивостями за рахунок формування аморфної структури затверділої металеві рідини в процесі електроосадження сплавів.

Покриття, отримані з даного електроліту, впроваджені в практику діяльності ТОВ «Науковий парк «Центр трансферу технологій цивільного захисту» (м. Київ), при розробці пожежної техніки спеціального призначення – в обладнанні, яке працює в корозійно-активних середовищах (довідка від 26.04.2022 р.).

На підставі виявлених особливостей структуроутворення розроблено електроліт для осадження срібних покриттів, новизна якого підтверджена патентом України. З даного малотоксичного електроліту з високою швидкістю осадження без примусового перемішування та прокачування розчину при кімнатній температурі можливе одержання блискучих покриттів сріблом.

Результати дисертаційної роботи також впроваджені у навчальний процес кафедри матеріалознавства Державного вищого навчального закладу “Український державний хіміко-технологічний університет” (акт впровадження від 04.12.2023 р.).

Особистий внесок здобувача. За результатами роботи здобувачем опубліковані статті і тези доповідей у співавторстві з науковим керівником та з іншими науковими співробітниками. Здобувачем особисто отримані зразки

електрохімічних покриттів та фольг. Взята участь в проведенні рентгенотекстурних та рентгеноструктурних досліджень електрохімічних покриттів; взята участь у вирішенні методичних питань випробувань покриттів. Автором самостійно проведені випробування фізико-механічних властивостей покриттів та узагальнені одержані результати. Автором проведені іспити корозійної стійкості покриттів, проаналізовані та обговорені результати цих досліджень.

Особистий внесок здобувача полягає в наступному: [1,2,3,4,5,11] – пошук і аналіз літературних джерел, участь у проведенні експериментальних досліджень, обробка та аналіз одержаних результатів; [7,8,9,21,22] – участь у проведенні іспитів покриттів та фольг; [6,13,14,15,17,18,19,20,23,24,25] – обробка та аналіз результатів досліджень, [10,12,16] – участь у розробці електроліту для одержання покриттів.

Основні результати дисертаційної роботи отримані здобувачем самостійно. Здобувач приймав безпосередню участь в обговоренні та написанні статей.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи доповідались та обговорювались на таких конференціях: VIII Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених “Хімія та сучасні технології” (м. Дніпро, Україна, 2017 р.); I Міжнародна (XI Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих вчених “Хімічні проблеми сьогодення” (м. Вінниця, Україна, 27-29 березня 2018 р.); X Міжнародна науково-технічна конференція “Ресурсозбереження та енергоефективність процесів та обладнання обробки тиском в машинобудуванні та металургії” (м. Харків, Україна, 21-23 листопада 2018 р.); XXIX Міжнародна науково-практична конференція “Стародубовські читання 2019” (м. Дніпро, 19 квітня 2019 р.); II Міжнародна наукова конференція студентів, аспірантів і молодих вчених “Хімічні проблеми сьогодення” (м. Вінниця, Україна, 19-21 березня 2019 р.); III Всеукраїнська наукова конференція “Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів ТАСХ-2019” (м. Дніпро 10 квітня 2019 р.); IX Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених “Хімія та сучасні технології” (м. Дніпро 24-26 квітня 2019 р.); I Международная научно-практическая конференция “Science, society, education: topical issues and development prospects” (г. Харьков 16-17 декабря 2019 г.); III Міжнародна наукова конференція студентів, аспірантів і молодих вчених “Хімічні проблеми сьогодення” (м. Вінниця, Україна, 19-21 березня 2019 р.); X Ювілейна Міжнародна науково-практична інтернет-конференція здобувачів вищої освіти та молодих учених “Хімія та сучасні технології” (м. Дніпро, 23-24 листопада 2021 р.); I Міжнародна наукова конференція, що присвячена 100-річчю Дніпровського державного аграрно-економічного університету “Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів ТАСХ-2022” (м. Дніпро, 20 травня 2022 р.); II Міжнародна наукова конференція “Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів ТАСХ-2023”. (м. Дніпро, 20 травня 2023 р.); XI Міжнародна науково-практична інтернет-конференція здобувачів вищої освіти та молодих учених “Хімія та сучасні технології” (м. Дніпро, 06-07 грудня 2023 р.).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 25 наукових праць, із них 5 статей у виданнях, що входять до наукометричних баз даних Scopus та Web of Science (з квантилем Q3), 5 статей – у фахових виданнях України, 2 патенти України.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із анотації, вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел та трьох додатків. Обсяг дисертації складає 186 сторінок, у тому числі 52 рисунка та 50 таблиць. Список використаних джерел містить 142 найменування (по всім розділам), а основний текст дисертації складає 120 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтована актуальність роботи, сформульована мета роботи, викладені наукова новизна та практична цінність отриманих результатів, а також представлені дані щодо апробації результатів дисертаційної роботи.

У **першому розділі** проаналізовано літературні дані щодо механізму утворення електрокристалізованих металів, формування структури, текстури та субструктури електрохімічних покриттів під дією різних факторів. Сформульовані задачі дослідження.

У **другому розділі** розглянуті дані щодо матеріалів та методів дослідження. Електрохімічні покриття металами та сплавами одержували в стандартних або розроблених електролітах. Електроосадження проводили в гальваностатичному режимі.

Дослідження фазового складу покриттів проводили із застосуванням автоматизованого та комп'ютеризованого дифрактометра ДРОН-3 у мідному випромінюванні. Для виконання прецизійного рентгенофазового аналізу межі розділу між катодом і електроосадженим металом забезпечували таку умову рентгенозйомки, при якій ця межа розділу суворо торкалася фокусуєчого кола рентгенівського дифрактометра. Ідентифікацію фаз виконували з використанням бази даних PDF-2 (Powder Diffraction File) Міжнародного центру дифракційних даних – ICDD (The International Centre for Diffraction Data).

Вивчення кристалографічної текстури покриттів виконували із застосуванням методу прямих полюсних фігур на автоматизованих та комп'ютеризованих дифрактометрах ДРОН-2 і ДРОН-3М у хромовому і молібденовому випромінюванні відповідно. При дослідженні морфології поверхні покриттів та фольг застосовували метод растрової електронної мікроскопії (електронний мікроскоп РЕМ-106І).

Мікротвердість визначали на мікротвердомірі ПМТ-3, відбивну здатність – на фотоелектричному блискомірі ФБ-2. Поляризаційні криві отримували за допомогою потенціостату ПИ 50-1. Контроль рН розчинів електролітів проводили за допомогою рН-метра. Аналіз перехідного електроопору на межі розділу металевий струмопідвід/літєвий електрод виконували на аналітичному радіометрі Voltalab PGZ301. Адгезійну міцність полімерного покриття до мідної або нікелевої фольги досліджували із використанням високочутливого електротензометричного метода.

Третій розділ присвячений вивченню кінетики електрокристалізації металів і сплавів та виявленню особливостей фазоутворення металів при електрокристалізації на твердому або рідкому катоді однакового хімічного складу. Якщо прийняти, що початкова фаза електроосаджуваного металу/сплаву являє собою металеву рідину, то найвищу швидкість її утворення слід очікувати на катоді, що має подібний їй агрегатний стан. Тому у випадку заміни твердого катода на рідкий однакового хімічного складу при електроосадженні металу/сплаву швидкість реакції електрохімічного відновлення металевих іонів повинна збільшитися в силу

ідентичності агрегатного стану матеріалу катода й початкової стадії електроосаджуваного металу/сплаву. У цьому зв'язку збільшення швидкості реакції електрохімічного відновлення іонів електроосаджуваного металу або сплаву при заміні твердого катода на рідкий однакового хімічного складу буде служити доказом справедливості досліджуваної концепції.

Було встановлено, що перенапряга виділення металу/сплаву на рідкому катоді менше, чим на твердому; це означає, що утворення металу/сплаву на рідкому катоді буде протікати швидше, чим на твердому. Отриманий результат дозволяє зробити припущення про збільшення швидкості реакції електрохімічного відновлення іонів електроосаджуємих металів або сплавів у випадку заміни твердого катода на рідкий однакового хімічного складу.

Дійсно, порівняння значень констант швидкостей реакцій електрохімічного відновлення іонів металів і сплавів на катодах однакового хімічного складу, що мали різний агрегатний стан, підтверджує зроблене припущення (табл. 1).

Таблиця 1 – Значення констант швидкостей реакцій електрохімічного відновлення іонів металів і сплавів на твердому (k_S) і рідкому (k_L) катодах однакового хімічного складу

Константи швидкостей	Метал або сплав				
	Ni	Co	Fe	Fe-Cr	Fe-Cr-Ni
k_S	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$6,4 \cdot 10^{-8}$	$9,6 \cdot 10^{-7}$	$2,06 \cdot 10^{-7}$	$9,21 \cdot 10^{-7}$
k_L	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$4,1 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$

Як видно з табл. 1, значення константи швидкості k_L на рідкому катоді значно перевищує відповідне значення k_S на твердому катоді однакового хімічного складу. Так, у ряді досліджуваних металів і сплавів найбільші значення співвідношення k_L/k_S відповідають Co (76,6) і Fe-Cr (19,9).

Отже, при заміні твердого катода на рідкий однакового хімічного складу швидкість реакції електрохімічного відновлення іонів електроосаджуємих металів і сплавів зростає. Отриманий експериментальний результат доводить справедливість концепції електрохімічного фазоутворення металів і сплавів через стадію переохолодженого рідкого стану.

Відомо, що при електроосадженні металу на металевий катод на границі розділу між ними виникають хімічні сполуки, переважно інтерметаліди. Тоді у випадку існування електрохімічного фазоутворення металів і сплавів через стадію переохолодженого рідкого стану слід очікувати при заміні твердого катода на рідкий однакового хімічного складу як інтенсифікації процесу формування інтерметалідів на границі розділу між катодом і електроосаджуємих металом, так і виникнення додаткових інтерметалідів, збагачених елементами катода.

Для реалізації вищевикладеної ідеї експерименти по електроосадженню металів виконували з використанням катода, виготовленого зі сплаву Вуда з температурою плавлення $68,5^\circ\text{C}$ й складом: вісмут – 50%, свинець – 25%, олово – 12,5% і кадмій – 12,5%. Метали (Ni, Cu, Fe і Co) електроосаджували при температурах 65°C (на твердий катод) і 75°C (на рідкий катод). В результаті

попередніх експериментів встановили, що фазовий склад сплаву Вуда, використовуваного в якості катода, описується дев'ятьма фазами: чотири металевих елемента (Bi, Pb, Sn і Cd), два інтерметаліди ($PbBi$ і Pb_7Bi_3) і три окисли (Bi_4O_7 , PbO і Pb_3O_4). Дифракційні максимуми вищевказаних фаз, що представлені на рис. 1, на наступних рисунках позначатися не будуть, щоб не ускладнювати ідентифікацію інтерметалідів, виникнення яких очікується.

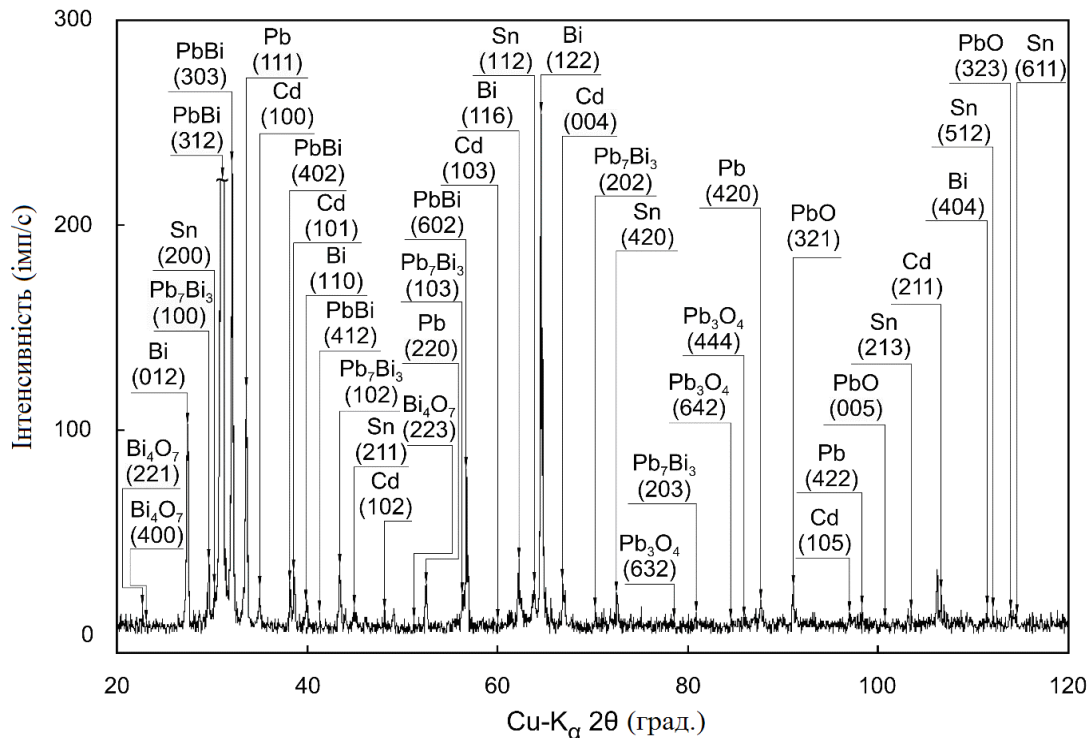
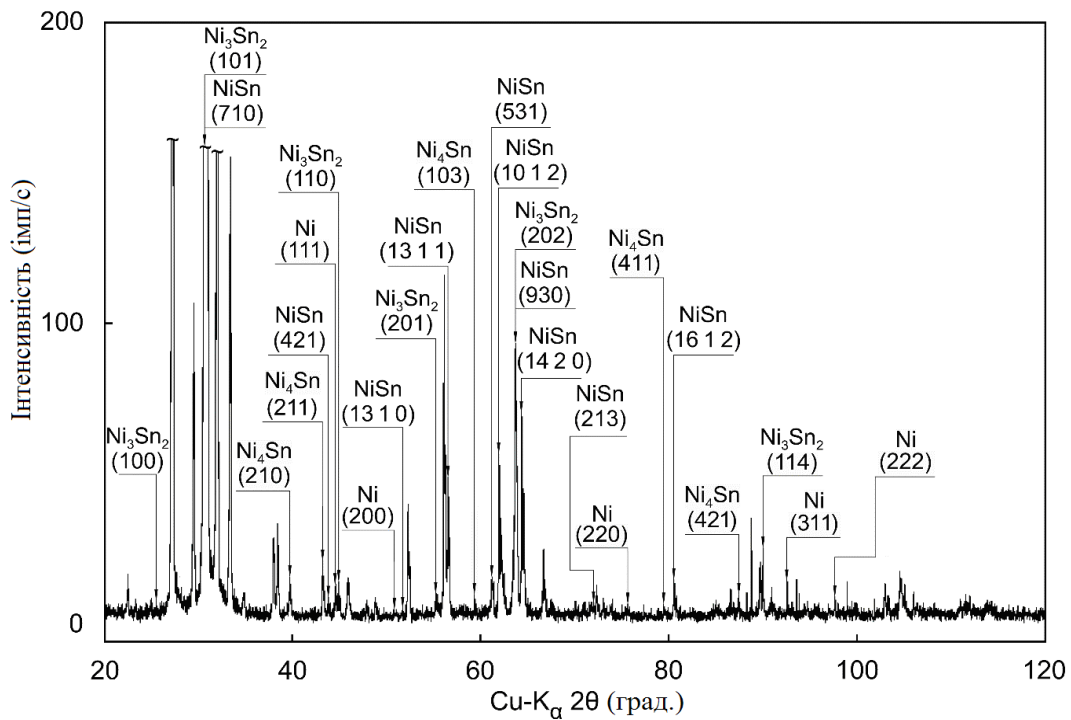


Рисунок 1– Дифрактограма сплаву Вуда, використовуваного в якості катода

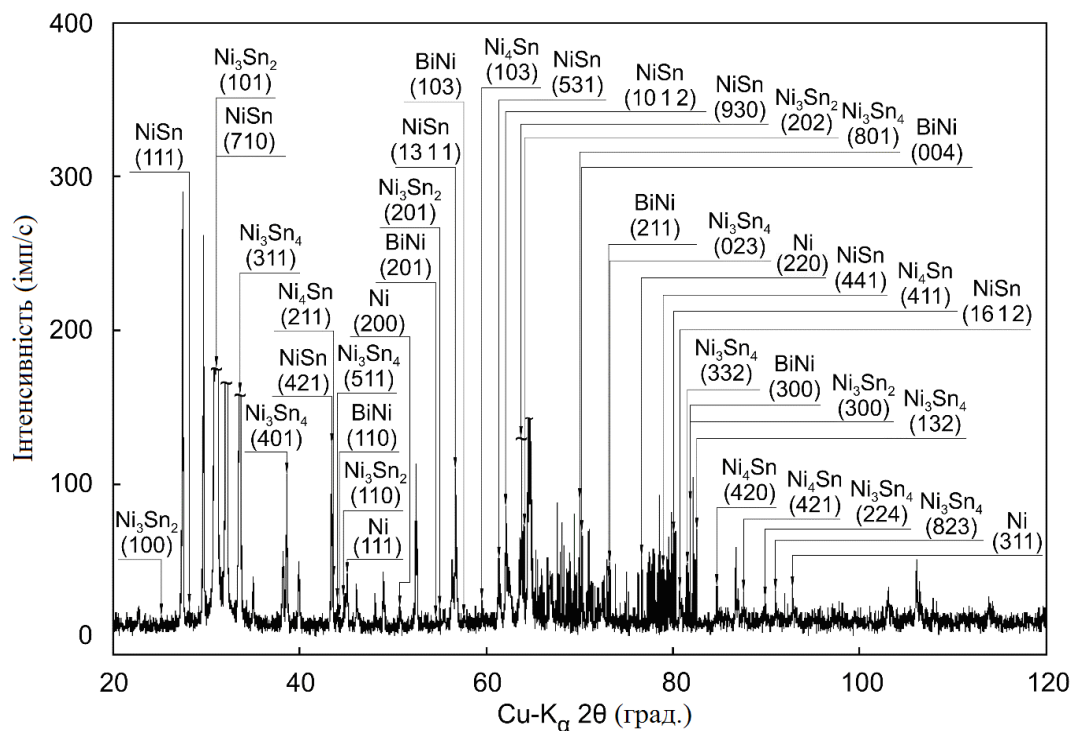
Тривалість процесу електроосадження кожного металу становила 2 с, що було обумовлено трьома причинами. По-перше, досліджувані особливості електрохімічного фазоутворення металів повинні були виявитися найбільше яскраво саме в початковий момент електроосадження. По-друге, внаслідок малої товщини осадів забезпечувалася можливість виконувати рентгенофазові дослідження границі розділу між катодом та осадженим металом через шар металу. І, по-третє, така незначна тривалість процесу електроосадження була зовсім недостатньою для формування інтерметалідів у твердому стані.

Результати виконаних експериментів підтвердили зроблені припущення. Дійсно, як видно із рис. 2, електрохімічне фазоутворення нікелю на рідкому катоді супроводжується більш інтенсивним формуванням інтерметалідів на границі розділу катод/метал у порівнянні з фазоутворенням на твердому катоді. Так, аналіз дифрактограми нікелю, електрокристалізованого на сплаві Вуда, що перебував у твердому стані, свідчить про виникнення на границі розділу між катодом і нікелем трьох фаз (поряд із цілком очікуваною фазою Ni) (рис. 2, а). Ці фази ідентифіковані як інтерметаліди нікелю з оловом: Ni_4Sn , Ni_3Sn_2 і $NiSn$, мольна частка елемента катода (Sn) у яких становить 20, 40 і 50% відповідно. При електрокристалізації нікелю на рідкому катоді процес формування інтерметалідів Ni_4Sn , Ni_3Sn_2 і $NiSn$ значно підсилюється, про що свідчить збільшення інтенсивності дифракційних

максимумів цих фаз при відсутності ефектів екстинкції й текстуроутворення (рис. 2, б).



а



б

Рисунок 2 – Дифрактограми нікелю, електрокристалізованого на твердому (а) або рідкому (б) катоді зі сплаву Вуда при густині струму $1,0 \text{ А/дм}^2$

Як видно з рис. 2, б, крім вищевказаних інтерметалідів на границі розділу рідкий катод/нікель виникли додаткові інтерметаліди: Ni_3Sn_4 і BiNi . При цьому інтерметалід Ni_3Sn_4 характеризується підвищеною мольною часткою олова (57%). Аналогічні результати було отримано й при дослідженні фазоутворення інших

металів (мідь, залізо, кобальт) на твердому або рідкому катодах однакового хімічного складу.

Таким чином, справедливість концепції електрохімічного фазоутворення металів і сплавів через стадію переохолодженого рідкого стану доводиться інтенсифікацією процесу формування інтерметалідів на границі розділу між металевим катодом та металом, що електроосаджується, і виникненням додаткових інтерметалідів, збагачених елементами катода, при заміні твердого катода на рідкий.

Четвертий розділ присвячений вивченню особливостей фазоутворення сплавів у вигляді твердих розчинів заміщення та у вигляді інтерметалідів на твердому або рідкому катоді однакового хімічного складу.

Аналіз результатів виконаних експериментів із використанням сплавів показав повне підтвердження висунутих припущень. Так, виявлені особливості електрохімічного фазоутворення сплавів можна продемонструвати на прикладі аналізу фазового складу границі розділу між катодом зі сплаву Вуда й сплавом у вигляді твердого розчину заміщення на основі міді, легованої сріблом. Рис. 3, а ілюструє дифракційні максимуми, що відповідають як цілком очікуваному твердому розчину срібла в міді $\text{Cu}(\text{Ag})$, так і інтерметалідам, що з'явилися в результаті хімічної взаємодії між елементами (Cd або Sn) твердого катода з однієї сторони й елементом-розчинником (Cu) або розчиненим легуючим елементом (Ag) електроосаджуемого сплаву $\text{Cu}(\text{Ag})$ з іншої.

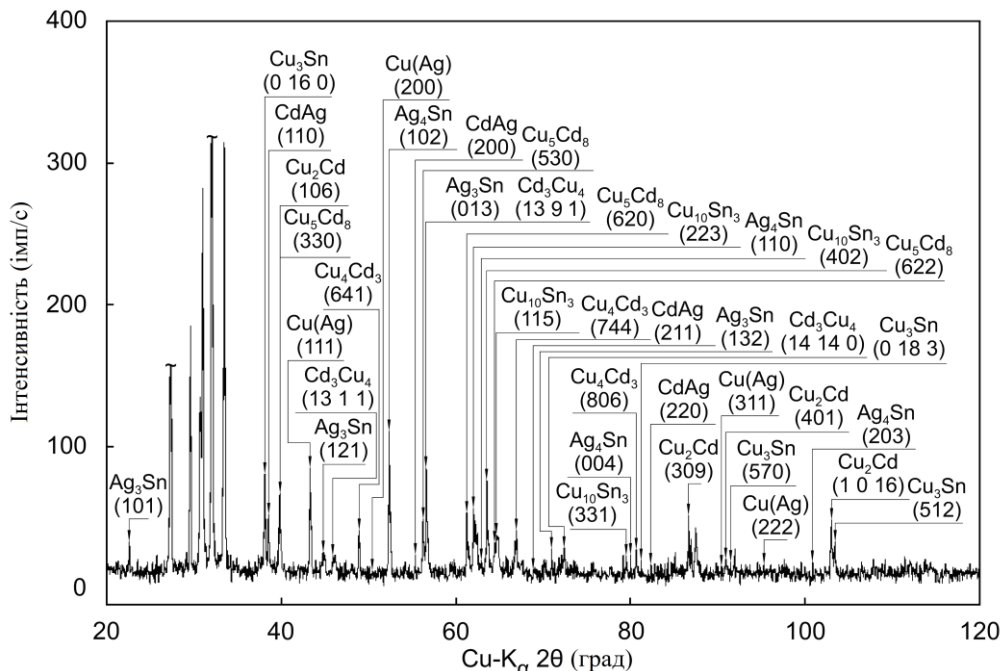
Аналіз дифрактограми (рис. 3, а) свідчить про виникнення на границі розділу між твердим катодом і сплавом цілого спектра інтерметалідів: чотирьох (Cu_2Cd , Cu_4Cd_3 , Cd_3Cu_4 і Cu_5Cd_8) – як результат взаємодії кадмію й міді, двох ($\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$ і Cu_3Sn) – як результат взаємодії олова й міді, двох (Ag_4Sn і Ag_3Sn) – як результат взаємодії олова й срібла, а також одного (CdAg) – як результат взаємодії кадмію й срібла.

Оскільки основною ознакою, що характеризують будь-який інтерметалід, є наявність власної кристалічної решітки, яка відрізняється від кристалічної решітки елементів, які його утворюють, то факт утворення вищевказаних інтерметалідів у процесі електрохімічного фазоутворення сплаву $\text{Cu}(\text{Ag})$ на твердому сплаві Вуда вже доводить проходження сплавом стадії рідкого стану. Дійсно, на відміну від гранецентрованої кубічної решітки, яку мають мідь і срібло, і гексагональної щільноупакованої (кадмій) або об'ємноцентрованої тетрагональної (олово) виявлені інтерметаліди мають найрізноманітніші типи кристалічних решіток, відмінні від вищенаведених.

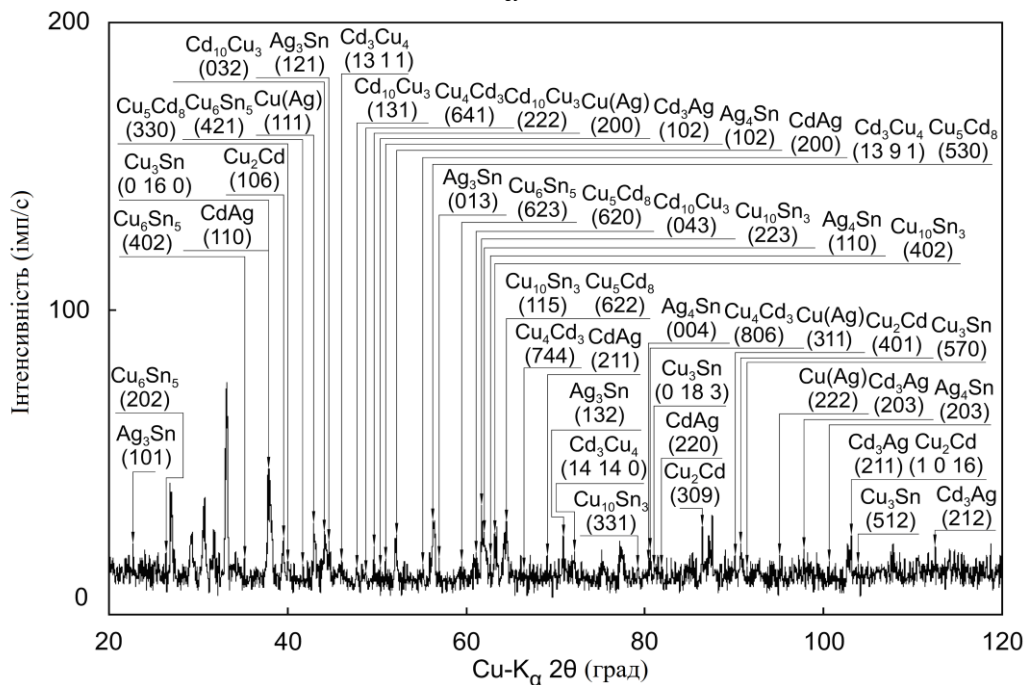
Виникнення інтерметалідів протягом усього 2 с не могло відбуватися інакше, як шляхом кристалізації рідких кластерів сплаву, взаємодіючих з елементами твердого катода. Для практично миттєвої появи інтерметалідів при електрохімічній кристалізації на границі розділу катод/електроосаджуємий сплав необхідно рідкий стан або катода, або сплаву (або того й іншого). Оскільки твердий стан катода був визначений умовами експерименту, то, отже, у рідкому стані перебував електроосаджуємий сплав.

Особливо слід звернути увагу на факт формування інтерметалідів між елементами (Cd або Sn) твердого катода й розчиненим легуючим елементом (Ag) електроосаджуемого сплаву $\text{Cu}(\text{Ag})$. Серія із трьох інтерметалідів (Ag_4Sn , Ag_3Sn і CdAg) у фазовому складі границі розділу переконливо доводить існування стадії

рідкого стану електроосаджуємого сплаву. Внаслідок того, що розчинене в мідному сплаві срібло не є самостійною фазою і його атоми займають вузли решітки міді, виникнення інтерметалідів за участю атомів срібла й атомів елементів катода протягом незначного проміжку часу можливо тільки через стадію рідкого стану сплаву.



а



б

Рисунок 3 – Дифрактограми мідного сплаву, легованого сріблом, електрокристалізованого на твердому (а) або рідкому (б) катодах зі сплаву Вуда при густині струму $2,5 \text{ А/дм}^2$

Рис. 3, б показує, що електрохімічне фазоутворення сплаву Cu(Ag) на рідкому катоді зі сплаву Вуда супроводжується формуванням додаткових інтерметалідів.

Так, крім інтерметалідів, які були виявлені на границі розділу із твердим катодом, були ідентифіковані наступні додаткові фази: $\text{Cd}_{10}\text{Cu}_3$, Cu_6Sn_5 і Cd_3Ag . Поява вищевказаних інтерметалідів на границі розділу з рідким катодом свідчить про дотримання тенденції до збільшення мольної частки елементів катода в інтерметалідах, які формуються при фазоутворенні сплаву на рідкому катоді в порівнянні із твердим.

Аналогічні результати були отримані при дослідженні особливостей фазоутворення сплаву у вигляді твердого розчину заміщення на основі нікелю, легованого міддю.

Таким чином, на підставі аналізу результатів виконаних експериментів встановлені наступні особливості електрохімічного фазоутворення сплавів у вигляді твердих розчинів заміщення на катодах різного агрегатного стану:

- на границі розділу між твердим катодом і електроосаджуємим сплавом виникають інтерметаліди як між елементами катода й елементом-розчинником сплаву, так і між елементами катода й розчинним легуючим елементом сплаву, що не представляє собою самостійну фазу;

- при заміні твердого катода на рідкий однакового хімічного складу електрохімічне фазоутворення сплаву інтенсифікується з утвором додаткових інтерметалідів, збагачених елементами катода.

Справедливість концепції, що розглядається, перевірили також і з використанням сплавів у вигляді інтерметалідів. Дійсно, якщо сплави в процесі їх електрохімічного фазоутворення дійсно проходять стадію рідкого стану, то виникаючі інтерметаліди між спільно осадженими металами слід розглядати як продукт виникнення і затвердіння їх об'єднаної рідкої фази. Взаємодія цієї об'єднаної рідкої фази електроосаджуємого сплаву з твердим металевим катодом призведе до виникнення інтерметалідів на границі розділу катод/сплав.

У разі заміни твердого металевого катода на хімічно ідентичний рідкий виникнення рідкої фази сплаву в процесі електрохімічного фазоутворення буде значно полегшено в силу збігання агрегатного стану катода і сплаву, і ця фаза, природньо, буде збагачуватися елементами катода. Внаслідок цього хімічна взаємодія між металами, що сумісно електрокристалізуються та знаходяться в рідкому стані, інтенсифікується. Також посиляться хімічна взаємодія об'єднаної рідкої фази електроосаджуємого сплаву з елементами рідкого металевого катода на границі розділу катод/сплав.

Кристалізація цієї об'єднаної рідкої фази, збагаченої елементами катода, призведе як до виникнення додаткових інтерметалідів між осаджуєними металами, так і до появи додаткових інтерметалідів між осаджуєним металом і елементами металевого катода. При цьому інтерметаліди, що додатково виникли, будуть містити підвищену мольну частку елемента катода.

Результати експериментів, підтверджують зроблені припущення. Фазовий склад електроосадженого сплаву Zn-Cu характеризується наявністю інтерметалідів між цинком і міддю, а саме електронних сполук: CuZn і Cu_5Zn_8 з вмістом мольної частки базового елемента (Zn) 50 і 62% відповідно.

На користь існування перевіряємої концепції фазоутворення за участю переохолодженої рідкої фази електроосаджуємого сплаву свідчать і особливості фазового складу сплавів Zn-Cu, отримані на рідкому катоді такого ж хімічного

складу, як і твердий. Дійсно, як і передбачалося, електрохімічне фазоутворення сплавів на рідкому катоді супроводжувалося інтенсифікацією процесів, що протікають з виникненням додаткових інтерметалідів як між елементами осаджуемого сплаву, так і між елементами рідкого катода і сплаву.

Утворення в електроосаджуємих сплавах крім раніше виявлених фаз (CuZn і Cu_5Zn_8) додаткової фази CuZn_2 з підвищеною мольною часткою базового елемента (Zn) 67% засвідчує справедливості обговорюваної концепції.

Виявлені особливості формування фаз сплаву Zn-Cu у вигляді електронних сполук між цинком та міддю збігаються з особливостями фазоутворення сплаву Cr-Fe у вигляді сигма-фази між хромом та залізом.

Таким чином, отримані дані дозволили виявити такі особливості електрохімічного фазоутворення сплавів у вигляді інтерметалідів на катодах різного агрегатного стану:

- утворення інтерметалідів як між елементами електроосаджуемого сплаву, так і між елементами твердого металевого катода і сплаву на границі розділу катод/сплав;

- інтенсифікація цих процесів з виникненням додаткових інтерметалідів, збагачених як базовим елементом сплаву, так і елементами катода, при заміні твердого катода на рідкий однакового хімічного складу.

П'ятий розділ присвячений вивченню особливостей текстуроутворення поліморфного металу при уповільненні фазового перетворенні у процесі електрокристалізації.

Відомо, що металургійні поліморфні метали в процесі їх затвердіння з рідкого стану послідовно проходять метастабільні фазові стани й кристалізуються у вигляді модифікації, стабільної при даних термодинамічних умовах. Якщо сповільнити або частково запобігти фазовому перетворенню метастабільної модифікації в стабільну, то в підсумку сформується двофазний стан металу. У випадку ж повного запобігання такого фазового переходу затверділий метал буде перебувати в метастабільному фазовому стані.

У якості модельного поліморфного металу вибрали кобальт, що існує у двох модифікаціях: метастабільної β -модифікації, що має гранецентровану кубічну решітку ($\beta\text{-Co}$), і стабільної α -модифікації з гексагональною щільноупакованою решіткою ($\alpha\text{-Co}$).

Відомо, що зі збільшенням густини струму швидкість електрокристалізації кобальту зростає, що призводить до збільшення кількості метастабільної фази $\beta\text{-Co}$. Враховуючи факт поліморфного перетворення $\beta\text{-Co} \rightarrow \alpha\text{-Co}$ в кобальті за механізмом зсуву, збільшення кількості метастабільної модифікації $\beta\text{-Co}$ сприятиме уповільненню процесу поліморфного перетворення. Враховуючи двофазну будову кобальтових покриттів, переважні орієнтування зерен кожної фази визначали методом комбінації прямих полюсних фігур. Для цього записували текстурограми інтерференцій $\{111\} \beta\text{-Co}$ і $\{10.1\} \alpha\text{-Co}$, з використанням яких будували прямі полюсні фігури (111) і (10.1) відповідно β - і α -модифікацій кобальту. У якості кількісної оцінки ступеню текстурованості поліморфних модифікацій використовували середній кут розсіювання текстури кожної модифікації.

У результаті виконаних експериментів установили, що при всіх режимах одержання покриттів обидві модифікації електроосаженого кобальту є текстурованими. Причому, як впливає із зіставного аналізу текстурогам інтерференцій $\{111\}$ β -Co (рис. 4, а, в) і інтерференцій $\{10.1\}$ α -Co (рис. 4, б, г), зі збільшенням швидкості осадження кобальтових покриттів зміни осей текстури не відбувається, а змінюється лише ступінь досконалості переважних орієнтувань зерен кожної фази.

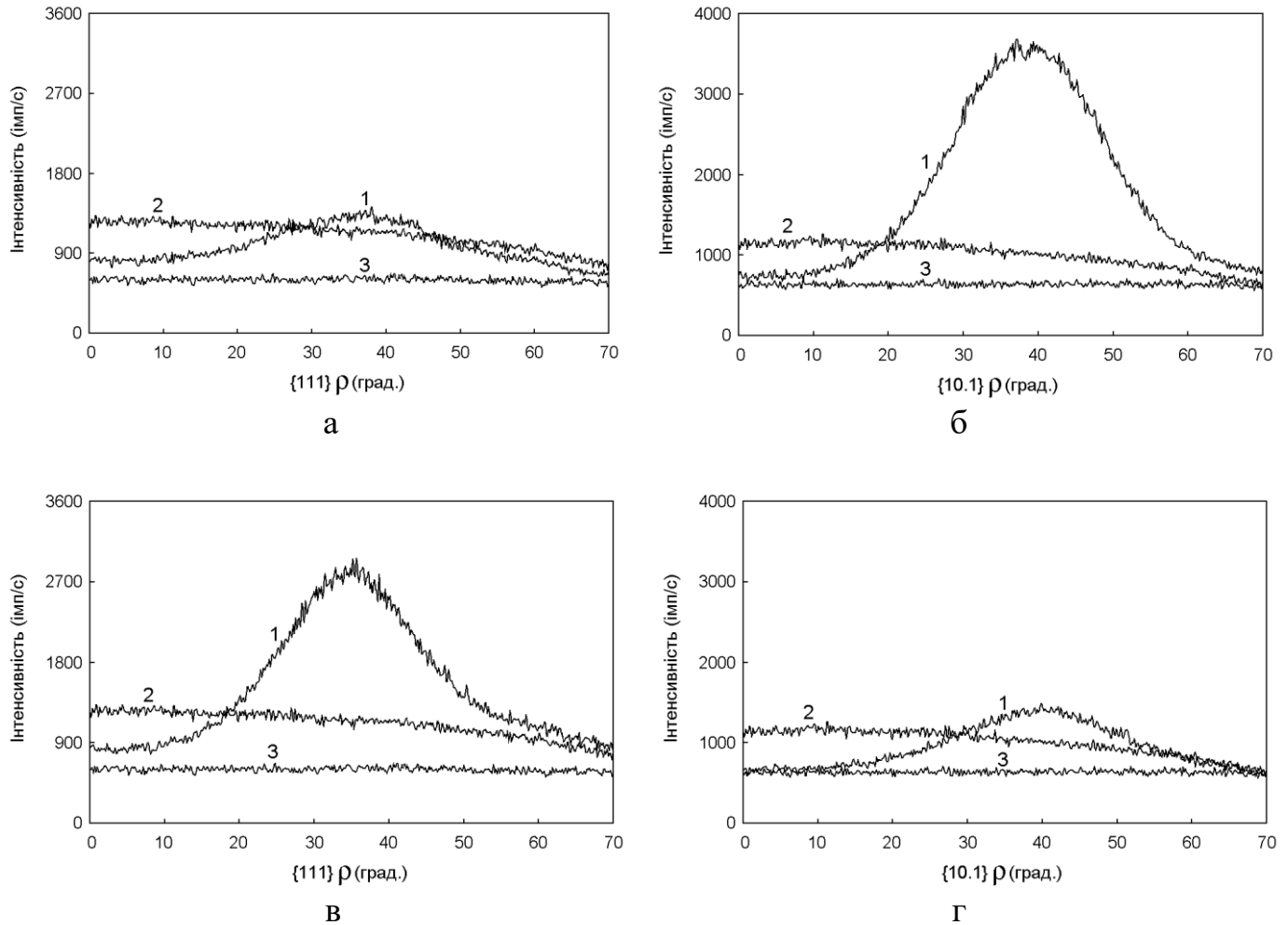


Рисунок 4 – Текстурограми інтерференцій $\{111\}$ β -модифікації (а, в) і $\{10.1\}$ α -модифікації (б, г) кобальтового електропокриття, отриманого при густини струму $0,5 \text{ А/дм}^2$ (а, б) і $10,0 \text{ А/дм}^2$ (в, г): 1 і 2 - текстурні криві покриття і еталона відповідно, 3 - лінія фону

Аналіз прямих полюсних фігур (111) β -модифікації (рис. 5, а) і (10.1) α -модифікації (рис. 5, б) електроосаженого кобальту показав, що текстура описується двома аксіальними орієнтуваннями з осями $[110]$ для β -Co і $[11.0]$ для α -Co, перпендикулярними його поверхні, і хаотичним компонентом.

Дійсно, наявність текстурного максимуму аксіального орієнтування зерен з віссю $[110]$ під кутом $35,3^\circ$ на полюсній фігурі (111) β -модифікації двофазного зразка кобальту (рис. 5, а) у комбінації з текстурним максимумом $[11.0]$ під кутом $40,1^\circ$ на полюсній фігурі (10.1) α -модифікації цього ж зразка (рис. 5, б) дозволило зробити цей висновок.

Встановлено, що при уповільненні поліморфного перетворення в процесі електрокристалізації металу/сплаву відбувається інтенсивне формування текстури його метастабільної модифікації з одночасним пригніченням розвитку текстури стабільної модифікації. Одержаний результат дозволив підтвердити електрокристалізацію поліморфного металу/сплаву з переохолодженого рідкого стану як послідовне проходження ним метастабільних модифікацій і формування на останній стадії фазоутворення модифікації, стійкої за умов осадження.

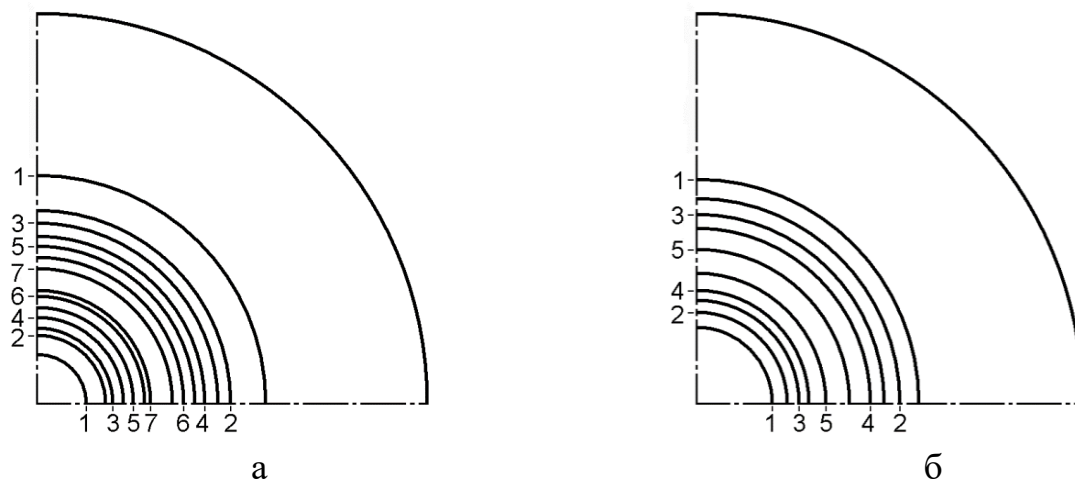


Рисунок 5 – Прямі полюсні фігури (111) (а) і (10.1) (б) кобальту, електроосадженого при температурі 25°C і густині струму 2,5 А/дм²: 1-7 - рівні рівної інтенсивності дифракційних рентгенівських променів

Шостий розділ присвячено практичному використанню виявлених особливостей фазоутворення для отримання електрохімічних покриттів та фольг з поліпшеними властивостями.

Одними з найпоширеніших покриттів, які використовуються у промисловості є покриття нікелем та сплавами нікелю. Змінюючи склад електроліту та умови осадження, можна отримувати покриття з різною структурою та властивостями.

Електрохімічні покриття сплавом Ni-P одержували з розробленого автором електроліту наступного складу, г/л: сульфамат нікелю 250-300, хлорид нікелю 25-30, борна кислота 20-30, ортофосфорна кислота 40-55, гіпофосфіт натрію 5-10, сахарин 0,5-1,5. Осадження відбувалося за температури 20-80°C, катодна густина струму знаходилася в межах 5-20 А/дм².

В результаті проведених рентгеноструктурних досліджень встановили, що додавання іонів фосфору призводить до аморфізації покриттів. На дифрактограмі, представлений на рис. 6, чітко видно гало, яке формується на кутах θ близько 45°, що свідчить про наявність аморфної складової. Додавання в електроліт іонів фосфору призводить також до погладження поверхні, а отже, до збільшення відбивної здатності і декоративного блиску (рис. 7).

На рис. 8 представлено залежність швидкості корозії нікелевих покриттів з різною структурою. Видно, що корозійна стійкість аморфного сплаву зростає на 30 %, у порівнянні з чистим нікелевим покриттям.

Таким чином, встановлено ефект підвищення корозійної стійкості електрохімічного покриття сплавом нікель-фосфор, одержаного в запатентованому

електроліті, за рахунок формування аморфної структури затверділої металевої рідини при запобіганні процесу кристалізації.

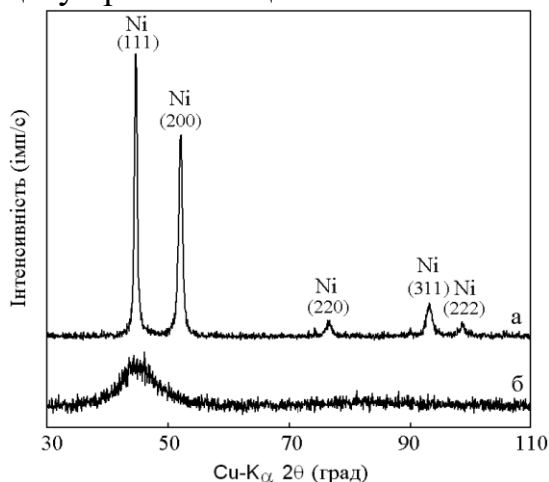


Рисунок 6 – Дифрактограми Ni (а) та покриття сплавом Ni-P (б), одержаним при температурі електроліту 50°C та густині струму 10 А/дм²

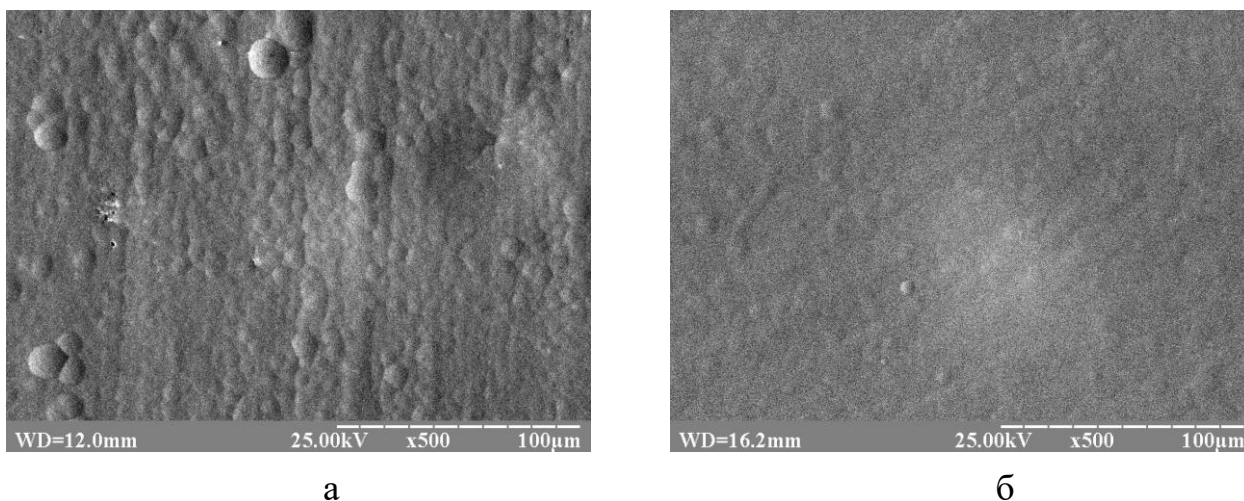


Рисунок 7 – Морфологія поверхні нікелевих покриттів (а) та покриттів сплавом Ni-P (б), одержаних при температурі електроліту 60°C і густині струму 5 А/дм², x500

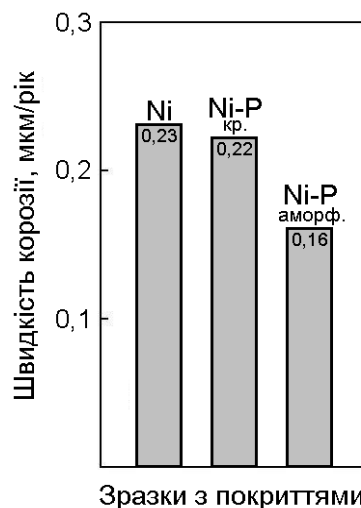


Рисунок 8 – Залежність швидкості корозії для покриттів нікелем з різною структурою

Відомо, що в хімічних джерелах струму вельми важним параметром є величина контактного електричного опору між металевим струмопідводом і електродним матеріалом. Ця величина електроопору залежить від площі омичного контакту, яка визначається мікрорельєфом поверхні металевої фольги, що використовується в якості струмопідводу. При цьому потужність хімічного джерела струму зворотно пропорційна електроопору на межі металевий струмопідвід/електродний матеріал. Ідея дослідження містилася в тому, що створення розгалуженої морфології поверхні електроосадженої металевої фольги, яка використовується в якості струмопідводу, забезпечить низький електричний опір на межі струмопідвід/електродний матеріал. Застосування металевої фольги з дуже розгалуженою морфологією поверхні в якості струмопідводу при виробництві хімічних джерел струму дозволить покращити їх робочі характеристики, зокрема, їх потужність.

Металева (мідну або нікелеву) фольгу одержували як за звичайним методом електроосадження, так і за методом стимульованого зародкоутворення при затвердінні переохолодженої рідкої фази електроосаджуваного металу. Фольгу товщиною 70 мкм отримували в сірчаноокислих електролітах при перемішуванні на титановій основі з подальшим відокремленням. Температура розчинів складала 20°C, густина струму: 5,0 А/дм² (для одержання мідної фольги) та 2,0 А/дм² (для одержання нікелевої фольги).

Аналіз SEM-зображень, представлених на рис. 9, дає підставу стверджувати про принципову морфологічну відмінність поверхні мідної фольги, осадженою за звичайним методом, у порівнянні з мідною фольгою, отриманою за запропонованим методом стимульованого зародкоутворення при затвердінні переохолодженої рідкої фази електроосаджуваної міді. На відміну від незначних поверхневих утворень, якими характеризувалась морфологія поверхні фольги, отриманої звичайним методом (рис. 9, а), морфологія поверхні фольги, що отримана запропонованим методом, була оформлена розгалуженими зернистими конгломератами середнім розміром 0,2-0,3 мм (рис. 9, б).

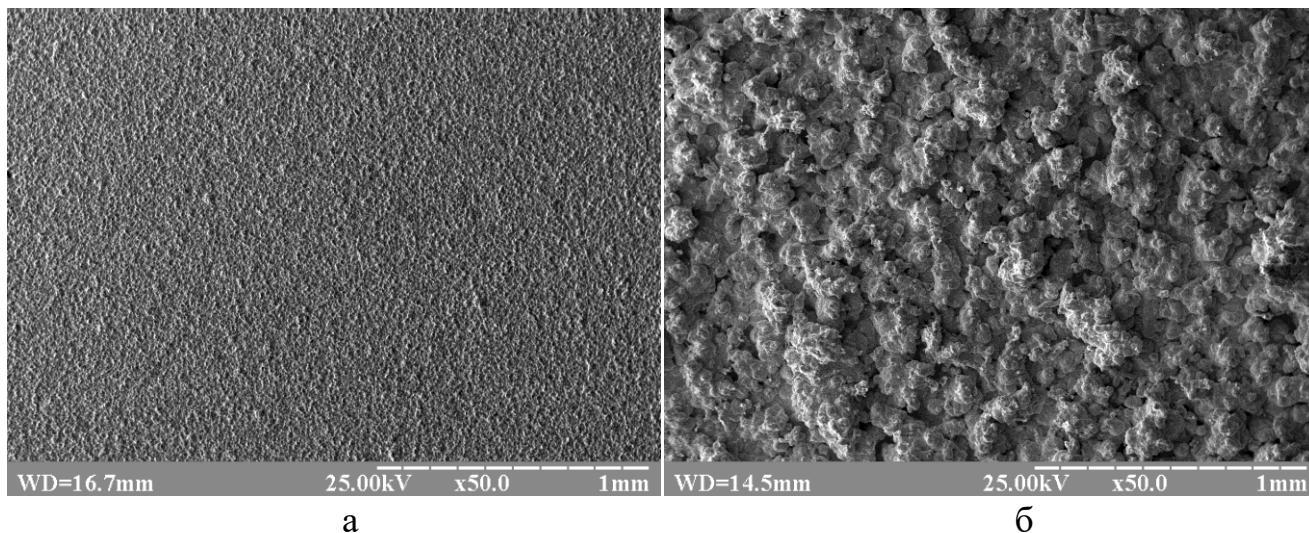


Рисунок 9 – SEM-зображення мідних фольг, одержаних звичайним методом електроосадження (а) і методом стимульованого зародкоутворення при затвердінні переохолодженої рідкої фази електроосаджуваної міді (б), x50

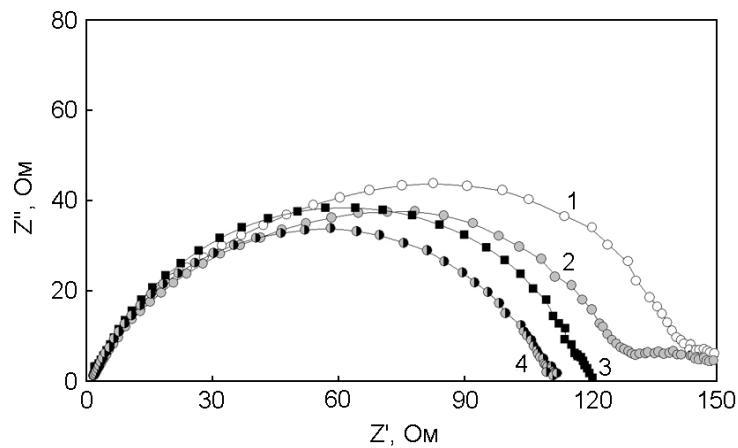


Рисунок 10 – Імпедансні спектри літєвих електродів на нікелевій (1, 2) та мідній (3, 4) фольгах, одержаних звичайним методом електроосадження (1, 3) та методом стимульованого зародкоутворення при затвердінні переохолодженої рідкої фази електроосаджуваного металу (2, 4)

Таким чином, встановлено ефект зниження перехідного електричного опору на межі струмопідвід/електродний матеріал при застосуванні в якості струмопідводу мідної або нікелевої фольги з розгалуженою морфологією поверхні, створеною за рахунок стимульованого зародкоутворення при затвердінні переохолодженої рідкої фази електроосаджуваного металу.

Проблема підвищення міцності адгезійного зчеплення будь-якого покриття з металевою основою є вельми актуальною, адже відшарування покриттів в процесі експлуатації призводить як до відмови роботи технологічних систем, так і до зниження якості продукції. Ідея дослідження містилася в тому, що в разі одержання мідної або нікелевої фольги методом стимульованого зародкоутворення при затвердінні переохолодженої рідкої фази електроосаджуваного металу (на відміну від звичайного метода електрохімічного осадження), можна отримувати фольгу з дуже розгалуженою морфологією, характерною як для поверхневих шарів, так і для будь-яких шарів по перерізу. Використання такої фольги при налагоджуванні високоточних систем забезпечить не тільки їх високу потужність, а й стабільність параметрів в процесі тривалої експлуатації.

Результати виконаних іспитів адгезійної міцності полімерного покриття до мідної чи нікелевої фольги при відшаруванні представлені на рис. 11. Як видно з одержаних даних, адгезійна міцність полімерного покриття до мідної фольги, що отримана методом стимульованого зародкоутворення при затвердінні переохолодженої рідкої фази електроосаджуваної міді, в 8,9 разів перевищувала аналогічну величину адгезійної міцності такого ж покриття до мідної фольги, яка була отримана звичайним методом електроосадження.

Аналогічний результат був одержаний і при порівнювальному аналізі адгезійної міцності полімерного покриття до нікелевої фольги, отриманої запропонованим і звичайним методами електроосадження. Так, адгезійна міцність полімерного покриття до нікелевої фольги, що отримана методом стимульованого зародкоутворення при затвердінні переохолодженої рідкої фази електроосаджуваного нікелю, перевищувала аналогічну величину адгезійної міцності такого ж покриття до нікелевої фольги, одержаної звичайним методом електроосадження, у 8,5 разів (рис. 11).

Таким чином, встановлено ефект підвищення міцності адгезійного зчеплення полімерного покриття з мідною чи нікелевою фольгою, обумовлений створенням розгалуженої морфології поверхні металеві фольги внаслідок стимульованого зародкоутворення при затвердінні переохолодженої рідкої фази електроосаджуваного металу.

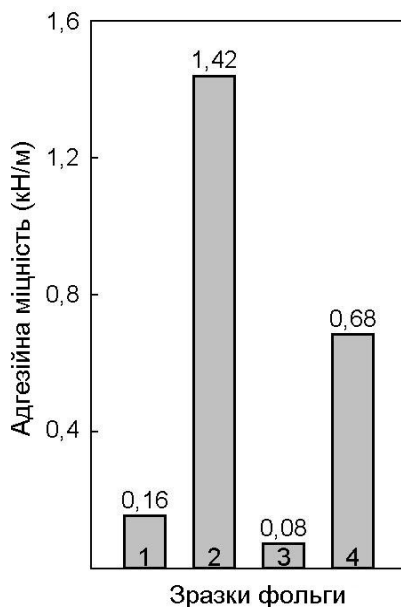


Рисунок 11 – Міцність адгезійного зчеплення полімерного покриття з мідною (1 і 2) та нікелевою (3 і 4) фольгою при відшаруванні; 1 і 3 – фольга, одержана звичайним методом електроосадження; 2 і 4 – фольга, одержана методом стимульованого зародкоутворення при затвердінні переохолодженої рідкої фази електроосаджуваного металу

Виявлений ефект пояснюється тим, що в результаті стимульованого зародкоутворення при затвердінні переохолодженої рідкої фази електроосаджуваного металу швидкість утворення зародків значно перевищує швидкість їх росту, що призводить до розгалуженої морфології поверхні одержуваної фольги, яка забезпечує високу адгезійну міцність на межі розділу покриття/фольга.

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі надано теоретичне узагальнення і запропоноване нове рішення актуальної науково-технічної задачі з установлення особливостей формування фаз, структури та текстури металів і сплавів в процесі їх електрокристалізації, сутність вирішення якої полягає у виявленні особливостей фазоутворення металів та сплавів при електрокристалізації на твердому або рідкому катоді однакового хімічного складу, ідентифікації особливостей формування текстури метастабільної та стабільної модифікацій поліморфних металів, установленні взаємозв'язку структури і властивостей електрокристалізованих металів та сплавів, що дозволило перевірити справедливості концепції електрохімічного фазоутворення металів та сплавів через стадію переохолодженого рідкого стану та застосувати виявлені особливості для отримання електрохімічних покриттів та фольг з поліпшеними властивостями.

На основі одержаних результатів зроблено наступні висновки:

1. При електрохімічному фазоутворенні металів/сплавів на рідкому катоді в порівнянні з твердим однакового хімічного складу відбувається збільшення швидкості реакції відновлення їх іонів.
2. При електрохімічному фазоутворенні металу на твердому металевому катоді зі сплаву Вуда відбувається формування інтерметалідів між елементами катода і електроосаджуваним металом.
3. При фазоутворенні металу на рідкому металевому катоді в порівнянні з твердим однакового хімічного складу процес формування інтерметалідів між елементами катода і електроосаджуваним металом інтенсифікується і виникають додаткові інтерметаліди, збагачені елементами катода.
4. При електрохімічному фазоутворенні сплаву у вигляді твердого розчину заміщення на твердому металевому катоді відбувається формування інтерметалідів як між елементами катода і елементом-розчинником сплаву, так і між елементами катода і розчиненим легуючим елементом, що не становить собою самостійну фазу.
5. При фазоутворенні сплаву на рідкому металевому катоді в порівнянні з твердим однакового хімічного складу процеси формування інтерметалідів між елементами катода і розчиненим легуючим елементом, що не становить собою самостійну фазу, а також між елементами катода і елементом-розчинником сплаву, що електрокристалізується у вигляді твердого розчину заміщення, посилюються і виникають додаткові інтерметаліди між цими елементами, збагачені елементами катода.
6. При електрохімічному фазоутворенні сплаву у вигляді інтерметалевих сполук на твердому металевому катоді відбувається формування інтерметалідів між компонентами осаджуваного сплаву і поряд з цим між елементами катода і компонентами сплаву.
7. При фазоутворенні сплаву у вигляді інтерметалевих сполук на рідкому металевому катоді в порівнянні з твердим однакового хімічного складу виникають додаткові інтерметаліди, збагачені як базовим компонентом сплаву, так і елементами катода.
8. При уповільненні процесу поліморфного перетворення в процесі електрохімічного фазоутворення металу/сплаву відбувається інтенсивне формування текстури метастабільної його модифікації з одночасним стримуванням розвитку текстури стабільної модифікації.
9. Встановлено ефект підвищення корозійної стійкості електрохімічного покриття сплавом нікель-фосфор (на 30%), одержаного в запатентованому електроліті, за рахунок формування аморфної структури затверділої металевої рідини при запобіганні процесу кристалізації.
10. Виявлено ефект зниження перехідного електричного опору на межі струмопідвід/електродний матеріал при застосуванні в якості струмопідводу мідної (на 13%) або нікелевої (на 8%) фольги з розгалуженою морфологією поверхні, створеною за рахунок стимульованого зародкоутворення при затвердінні переохолодженої рідкої фази електроосаджуваного металу.
11. Встановлено ефект підвищення міцності адгезійного зчеплення полімерного покриття з мідною (в 8,9 разів) чи нікелевою (в 8,5 разів) фольгою,

обумовлений створенням розгалуженої морфології поверхні металевої фольги внаслідок стимульованого зародкоутворення при затвердінні переохолодженої рідкої фази електроосаджуваного металу.

12. Визначено напрями практичного використання виявлених особливостей електрохімічного фазоутворення металів та сплавів в гальванотехніці, в енергетиці при виробництві хімічних джерел струму і в ракетно-космічній техніці при виготовленні виробів спеціального призначення.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Girin O.B., Ovcharenko V.I., **Korolyanchuk D.G.** Features of Texture Formation in Polymorphic Metals Being Electrodeposited. *Acta Metallurgica Slovaca*. 2019. Vol. 25, № 4. P. 267-275. (Scopus, Web of Science, Q3). <http://dx.doi.org/10.12776/ams.v25i4.1357>
2. Girin O.B., **Korolyanchuk D.G.** Electrochemical Reduction of Ions in Metals/Alloys at a Liquid Cathode Versus a Solid Chemically Identical One. *Scientific Study & Research: Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry*. 2019. Vol. 20, № 4. P. 639-642. (Scopus, Web of Science, Q3). <http://pubs.ub.ro/?pg=revues&rev=csc6&num=201904&vol=4&aid=4962>
3. Girin O.B., **Korolyanchuk D.G.** Electrochemical Phase Formation of Metals and Alloys at Chemically Identical Solid or Liquid Cathode: Part 1. Metals. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2020. Vol. 56, № 1. P. 28-40. (Scopus, Web of Science, Q3). <https://doi.org/10.3103/S1068375520010068>
4. Girin O.B., **Korolyanchuk D.G.** Electrochemical Phase Formation of Metals and Alloys at Chemically Identical Solid or Liquid Cathode: Part 2. Alloys in the Form of Substitutional Solid Solutions. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2020. Vol. 56, № 3. P. 289-300. (Scopus, Web of Science, Q3). <https://doi.org/10.3103/S1068375520030059>
5. Girin O.B., **Korolyanchuk D.G.** Electrochemical Phase Formation of Metals and Alloys at Chemically Identical Solid or Liquid Cathode: Part 3. Alloys in the Form of Intermetallic Compounds. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2020. Vol. 56, № 4. P. 501-509. (Scopus, Web of Science, Q3). <https://doi.org/10.3103/S1068375520040067>
6. Гірін О.Б., **Королянчук Д.Г.**, Шембель О.М. Напрямок практичного використання в енергетиці явища електрохімічного фазоутворення металів та сплавів крізь стадію переохолодженого рідкого стану. *Металознавство та термічна обробка металів*. 2018. №1 (80). С. 67-73. (Категорія “Б”). <https://doi.org/10.30838/J.PMNTM.2413.240418.67.107>
7. **Королянчук Д.Г.**, Овчаренко В.И., Трофименко В.В. Структура и физико-механические свойства электролитических сплавов Ni-Co. *Металознавство та термічна обробка металів*. 2019. №1 (84). С. 49-53. (Категорія “Б”). <https://doi.org/10.30838/J.PMNTM.2413.260319.49.301>
8. Гірін О.Б., **Королянчук Д.Г.** Підвищення адгезійної міцності полімерного покриття до металевої фольги. *Проблеми тертя та зношування*. 2020. № 3 (88). С. 79-86. (Категорія “Б”). [https://doi.org/10.18372/0370-2197.3\(88\).14929](https://doi.org/10.18372/0370-2197.3(88).14929)

9. **Короляничук Д. Г., В. І. Овчаренко.** Структура та фізико-механічні властивості електрокристалізованих покриттів сплавом Ni-P. *Металознавство та термічна обробка металів.* 2022. № 4 (99). С. 40-46. (Категорія “Б”). <https://doi.org/10.30838/J.PMNTM.2413.271222.40.909>

10. Електроліт для електроосадження Ni-P покриттів: пат. № 141090 Україна: МПК С25D 3/12. заявл. 15.07.2019; опубл. 25.03.2020, Бюл. № 6. 2 с. **Короляничук Д.Г., Овчаренко В.І., Коломієць О.В., Гірін О.Б.**

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

11. Овчаренко В.І., **Короляничук Д.Г.** Морфологія поверхні композиційних електролітичних покриттів кобальт–графіт. *Металознавство та термічна обробка металів.* 2017. № 3. С. 22-28. (Категорія “Б”). <http://mtom.pgasa.dp.ua/article/view/113795>

12. Електроліт для електроосадження блискучих покриттів сріблом: пат. № 127494 Україна: МПК С25D 3/46. заявл. 17.01.2018; опубл. 10.08.2018, Бюл. № 15. 2 с. **Короляничук Д.Г., Овчаренко В.І., Коломієць О.В.**

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

13. Гірін О.Б. Жданов С.І., **Короляничук Д.Г.** Повышение качества цинкового покрытия на внутренней поверхности трубы. *Материалы I Международной научно-технической конференции “Современные электрохимические технологии и оборудование”* 24-25 ноября 2016 г., Минск: БГТУ, Республика Беларусь. Минск, 2016. С. 135-139.

14. Деревянко Є.О., Овчаренко В.І., **Короляничук Д.Г.** Формування тонких композиційних покриттів на основі кобальту. *Матеріали VIII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених “Хімія та сучасні технології”* (26-28 квітня 2017 р., Дніпро: ДВНЗ УДХТУ, Україна). Дніпро, 2017. Т. 5. С. 144.

15. Овчаренко В.І., **Короляничук Д.Г.** Получение блестящих электрохимических серебряных покрытий. *Матеріали X Міжнародної науково-технічної конференції “Ресурсозбереження та енергоефективність процесів та обладнання обробки тиском в машинобудуванні та металургії”* (21-23 листопада 2018 р., Харків: НТУ ХПІ, Україна). Харків, 2018. С. 73-74.

16. **Короляничук Д.Г., Коломієць О.В.** Електроліт для електроосадження блискучих покриттів сріблом. *Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2018): збірник тез доповідей I Міжнародної (XI Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих вчених (27-29 березня 2018 р., м. Вінниця / Донецький національний університет імені Василя Стуса).* Вінниця, 2018. С. 97.

17. **Короляничук Д.Г., Овчаренко В.І.** Получение электролитических покрытий сплавом Ni-Co. *Збірник тез доповідей II Міжнародної наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених “Хімічні проблеми сьогодення”* (19-21 березня 2019 р., Вінниця: ДонНУ імені Василя Стуса, Україна). Вінниця, 2019. С. 125.

18. Овчаренко В.І., **Короляничук Д.Г., Рубан С.О.** Электролитические покрытия сплавами на основе Ni. *Збірник тез доповідей IX Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених “Хімія та сучасні технології”* (24-26 квітня 2019 р., Дніпро: ДВНЗ УДХТУ, Україна). Дніпро, 2019. Т.4. С. 71.

19. Овчаренко В.И., **Короляничук Д.Г.**, Лещенко Н.А. Формирование структуры и свойств электролитических покрытий сплавами на основе никеля. *Матеріали III Всеукраїнської наукової конференції “Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів”* (10 квітня 2019 р., Дніпро: ДДАЕУ). Дніпро, 2019. С. 114-115.
20. **Короляничук Д.Г.**, Овчаренко В.І., Пекарський В.Д. Електролітичні сплави металів підгрупи заліза, як альтернатива хромовим покриттям. *Science, society, education: topical issues and development prospects: Матеріали I Міжнародної науково-практичної конференції* (16-17 декабря 2019 г., г. Харьков). Харьков, 2019. С. 213-217.
21. **Короляничук Д.Г.**, Овчаренко В.І. Електролітичні покриття Ni-P з поліпшеними фізико-механічними властивостями. *Збірник тез доповідей III Міжнародної наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених “Хімічні проблеми сьогодення”* (25-27 березня 2020 р., Вінниця: ДонНУ імені Василя Стуса; Україна). Вінниця, 2020. С. 116.
22. **Короляничук Д.Г.**, Овчаренко В.І., Лахман М.С. Одержання електролітичних покриттів Ni-P з поліпшеними властивостями. *Хімія та сучасні технології : X Ювілейна Міжнародна науково-практична інтернет-конференція здобувачів вищої освіти та молодих учених* (23-24 листопада 2021 р., Дніпро). Дніпро, 2021. Т. V. С. 30-32.
23. **Короляничук Д.Г.**, Овчаренко В.І., Лахман М.С. Перспективи застосування Ni-P покриттів. *Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів ТАСХ-2022: I Міжнародна наукова конференція, що присвячена 100-річчю Дніпровського державного аграрно-економічного університету* (20 травня 2022 р., Дніпро). Дніпро, 2022. С. 252-253.
24. **Короляничук Д.Г.**, Овчаренко В.І., Казанкіна В.М. Структура та властивості композиційних електролітичних покриттів кобальту з вуглецевим наноматеріалом. *Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів ТАСХ-2023: Матеріали II Міжнародної наукової конференції*. (20 травня 2023 р., Дніпро). Дніпро, 2023. С. 186-188.
25. **Короляничук Д.Г.**, Овчаренко В.І., Зімін Д.О. Композиційні електролітичні покриття кобальту з вуглецевим наноматеріалом. *Хімія та сучасні технології : XI Міжнародна науково-практична інтернет-конференція здобувачів вищої освіти та молодих учених* (06-07 грудня 2023 р., Дніпро). Дніпро, 2023. Т. V. С. 48-49.

АНОТАЦІЯ

Короляничук Д.Г. **Особливості фазоутворення металів та сплавів при електрокристалізації на твердому або рідкому катоді однакового хімічного складу.** – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 05.02.01 «Матеріалознавство» (13 – Механічна інженерія).– ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Придніпровська державна академія будівництва та архітектури Міністерства освіти і науки України, Дніпро, 2023.

Дисертаційна робота присвячена встановленню особливостей фазоутворення металів та сплавів при електрокристалізації на катоді різного агрегатного стану та

однакового хімічного складу і отриманню з використанням виявлених особливостей електрохімічних покриттів та фольг з поліпшеними властивостями.

Одержані експериментальні результати підтвердили справедливість концепції електрохімічного фазоутворення металів та сплавів через стадію переохолодженого рідкого стану. Визначено напрями практичного використання виявлених особливостей електрохімічного фазоутворення металів та сплавів в гальванотехніці, в енергетиці при виробництві хімічних джерел струму і в ракетно-космічній техніці при виготовленні виробів спеціального призначення.

Ключові слова: електрохімічне фазоутворення, структура, фазовий склад, текстура, електрохімічне покриття, інтерметалід, рідкий катод.

SUMMARY

Korolyanchuk D.G. **Features of phase formation in metals and alloys during electrocrystallization at a solid or liquid cathode of the same chemical composition.** – Qualifying scientific work on manuscript rights.

Dissertation for the degree of Candidate of Technical Sciences (Doctor of Philosophy) in the 05.02.01 «Materials Science» (13– Mechanical Engineering). – SHEI "Ukrainian State University of Chemical Technology", Prydniprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture» of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Dnipro, 2023.

The dissertation is devoted to revealing the features of phase formation in metals and alloys during electrocrystallization at cathodes of different aggregate states but the same chemical composition, and application of the identified features in the production of electrochemical coatings and foils with enhanced properties.

Electrochemical crystallization (or electrocrystallization) of metals and alloys has been known for almost two centuries and is now widely used to obtain protective and functional electrochemical coatings in the defense and space industries, mechanical engineering, instrument engineering, energy engineering, electronics, mechanical engineering and other fields of technology.

The issues directly related to nucleation processes in electrochemical coatings are quite topical. A great deal of research has addressed nucleation processes, but in most cases they have been based on theoretical foundations. According to the current concepts, the electrochemical phase formation of a metal or alloy in an aqueous solution occurs by "embedding" the ions from the aqueous solution, or atoms formed on the metal or alloy surface, into their crystal lattices. However, none of the existing concepts has yet received satisfactory experimental validation. Meanwhile, a deeper insight into the mechanism of formation of a new phase during the electrocrystallization of metals and alloys will allow for a more thorough approach to obtaining new materials with the desired set of properties.

A new concept of electrochemical phase formation in metals and alloys through the supercooled liquid state stage has been proposed recently. According to this concept, the electrochemical deposition of a metal/alloy at a solid cathode in an aqueous medium involves the emergence of a highly supercooled metal liquid in the form of a multitude of liquid clusters of atoms released in an avalanche-like manner in different places near the cathode or growing deposit; the metal liquid then undergoes an ultra-fast solidification at the deposition temperature.

The purpose of the work was to experimentally verify the above concept by identifying the features of the phase formation in metals and alloys during electrocrystallization at a solid or liquid cathode of the same chemical composition and, should the validity of the proposed concept be confirmed, to apply it to improve the properties of electrochemical coatings.

It has been established that the rate of reduction of metal/alloy ions increases at a liquid cathode compared to a solid cathode of the same chemical composition. During electrochemical phase formation of metal at a solid metal cathode made of Wood's metal, intermetallics are formed between the cathode elements and the electrodepositing metal. During metal phase formation at a liquid metal cathode compared to a solid metal cathode of the same chemical composition, the process of intermetallic formation between the cathode elements and the metal to be deposited is intensified and additional intermetallics enriched with cathode elements are formed. During the electrochemical phase formation of an alloy in the form of a solid substitution solution at a solid metal cathode, intermetallics are formed both between the cathode elements and the alloy solvent element, and between the cathode elements and the dissolved alloying element, which is not an independent phase. During phase formation of an alloy at a liquid metal cathode, compared to a solid cathode of the same chemical composition, the processes of intermetallic formation between the cathode elements and the dissolved alloying element, which is not an independent phase, as well as between the cathode elements and the solvent element of the alloy, which is being electrocrystallized in the form of a solid substitution solution, are enhanced and additional intermetallics between these elements appear, enriched with cathode elements. During the electrochemical phase formation of an alloy in the form of intermetallic compounds at a solid metal cathode, intermetallics are formed between the components of the alloy to be deposited and, at the same time, between the cathode elements and alloy components. The process of alloy phase formation in the form of intermetallic compounds at a liquid metal cathode gives rise to additional, compared to a solid cathode of the same chemical composition, intermetallics enriched in both the base alloy component and cathode elements. When the process of polymorphic transformation slows down in the process of electrochemical phase formation of a metal/alloy, intensive formation of the texture of its metastable modification occurs with simultaneous restraint of the development of the stable modification texture.

On the basis of a developed electrolyte, the regularities of electrodeposition of Ni-P alloy coatings were studied. It was found that the addition of phosphorus ions to the nickel plating electrolyte leads to amorphization of the coatings, which in turn enhances corrosion resistance, microhardness, and reflectivity compared to crystalline deposits.

On the basis of a developed electrolyte, the regularities of electrodeposition of Ni-P alloy coatings were studied. It was found that the addition of phosphorus ions to the nickel plating electrolyte leads to amorphization of the coatings, which in turn enhances corrosion resistance, microhardness, and reflectivity compared to crystalline deposits. The research revealed a reduction of the transient electrical resistance at the current lead/electrode material interface when using copper or nickel foil as a current lead with a branched surface morphology created due to stimulated nucleation during solidification of the supercooled liquid phase of the electrodepositing metal. The study established an effect of enhancing the strength of the adhesive bond between the polymer coating and the

copper or nickel foil, due to the creation of a branched morphology of the metal foil surface by stimulated nucleation during solidification of the supercooled liquid phase of the electrodepositing metal. The directions of a practical application of the identified features of electrochemical phase formation in metals and alloys have been defined, including galvanic engineering, the production of chemical current sources in energy industry, and the manufacture of special purpose products in rocket and space technology. The obtained experimental results confirm the validity of the concept of electrochemical phase formation in metals and alloys through the stage of supercooled liquid state.

Key words: electrochemical phase formation, structure, phase composition, texture, electrochemical coating, intermetallic compound, liquid cathode