

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Державний вищий навчальний заклад

«Український державний хіміко-технологічний університет»

Придніпровська державна академія будівництва та архітектури

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису



**КОРОЛЯНЧУК ДМИТРО ГЕОРГІЙОВИЧ**

УДК669.248

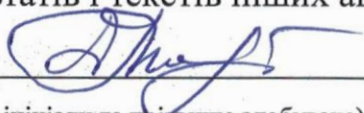
**ДИСЕРТАЦІЯ**

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

05.02.01 – Матеріалознавство  
(шифр і назва спеціальності)

13 - Механічна інженерія  
(галузь знань)

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук.  
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.



Д.Г. Королянчук

(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник Гірін Олег Борисович, доктор технічних наук, професор

Дніпро – 2023

## АНОТАЦІЯ

*Королянчук 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.

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

Досить актуальними є питання, які стосуються безпосередньо процесів зародкоутворення в електрохімічних покриттях. Вивченню процесів зародкоутворення присвячено дуже багато робіт, однак в більшості випадків вони основані 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 жодна 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 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.

Метою роботи було експериментально перевірити вищевказану концепцію через виявлення особливостей фазоутворення металів та сплавів при електрокристалізації на твердому або рідкому катоді однакового хімічного складу і в разі її справедливості застосувати для поліпшення властивостей електрохімічних покриттів.

Якщо прийняти, що початкова фаза металу/сплаву, який електрокристалізується, 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 електрокристалізації металу/сплаву швидкість реакції електрохімічного відновлення металевих іонів повинна збільшитися в силу ідентичності агрегатного стану матеріалу катода й початкової стадії металу/сплаву, який електрокристалізується. У зв'язку з цим збільшення швидкості реакції електрохімічного відновлення іонів електроосаджуваного металу або сплаву при заміні твердого катода на рідкий однакового хімічного складу буде служити доказом справедливості запропонованої концепції.

Порівняння значень констант швидкостей реакцій електрохімічного відновлення іонів металів і сплавів на катодах однакового хімічного складу, які мають різний агрегатний стан, показує, що утворення металу/сплаву на рідкому катоді відбувається швидше, чим на твердому.

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 металом, який електрокристалізується, так і виникнення додаткових інтерметалідів, збагачених елементами катода.

Для реалізації вищевикладеної ідеї експерименти по електроосадженню металів виконували з використанням катода, виготовленого зі сплаву Вуда.

Тривалість процесу електроосадження кожного металу становила 2 с тому, що особливості електрохімічного фазоутворення металів виявляються найбільше яскраво саме в початковий момент електроосадження, є можливість виконувати рентгенофазові дослідження границі розділу між катодом та осадженим металом через тонкий шар металу і, при незначній тривалості процесу електроосадження, не встигають формуватися інтерметаліди у твердому стані.

Встановлено, що електрохімічне фазоутворення досліджуваних металів на рідкому катоді супроводжується більш інтенсивним формуванням інтерметалідів на границі розділу катод/метал у порівнянні з їх фазоутворенням на твердому катоді. Так, аналіз дифрактограми нікелю, електрокристалізованого на сплаві Вуда, який перебуває у твердому стані, свідчить про виникнення на границі розділу між катодом і нікелем трьох фаз:  $\text{Ni}_4\text{Sn}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  і  $\text{NiSn}$ . При електрокристалізації нікелю на рідкому катоді процес формування інтерметалідів  $\text{Ni}_4\text{Sn}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  і  $\text{NiSn}$  значно підсилюється, про що свідчить збільшення інтенсивності дифракційних максимумів цих фаз при відсутності ефектів екстинкції й текстуроутворення. З аналізу дифрактограм встановлено, що крім вищевказаних інтерметалідів на границі розділу рідкий катод/нікель виникли додаткові інтерметаліди:  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  і  $\text{BiNi}$ .

Аналогічні результати було отримано й на інших металах – міді, залізі, кобальті.

Для перевірки достовірності отриманих результатів становило інтерес провести аналогічні дослідження й для електроосаджених сплавів. Відомо, що при спільному електроосадженні декількох металів у результаті їх хімічної взаємодії між собою на катоді утворюються кристалічні фази, які в залежності від атомно-кристалічної структури можна розділити на тверді розчини заміщення та інтерметалічні сполуки (або інтерметаліди).

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 сплавом, який електроосаджується, 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 утворенням додаткових інтерметалідів, збагачених елементами катода.

Відомо, що поліморфні метали в процесі їх затвердіння з рідкого стану послідовно проходять метастабільні фазові перетворення 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 обрали кобальт, який існує у двох модифікаціях: метастабільної  $\beta$ -модифікації, яка має гранецентровану кубічну решітку ( $\beta$ -Co), і стабільної  $\alpha$ -модифікації з гексагональною щільноупакованою решіткою ( $\alpha$ -Co).

У результаті виконаних експериментів установили, що при всіх режимах одержання покриттів обидві модифікації електрокристалізованого кобальту є текстурованими. Причому, як впливає із зіставного аналізу текстурogram інтерференцій  $\{111\}$   $\beta$ -Co і інтерференцій  $\{10.1\}$   $\alpha$ -Co, при уповільненні поліморфного перетворення в процесі електрокристалізації кобальту відбувається інтенсивне формування текстури його метастабільної модифікації з одночасним пригніченням розвитку текстури стабільної модифікації, що є черговим доказом справедливості концепції електрохімічного фазоутворення металів і сплавів через стадію переохолодженого рідкого стану.

Визначення напрямів практичного застосування виявлених особливостей у різних галузях техніки можливе шляхом підвищення якості продукції за рахунок поліпшення властивостей електрохімічних матеріалів у вигляді фольг, покриттів або плівок, які застосовуються в промисловому процесі.

На основі розробленого електроліту вивчили закономірності електроосадження покриттів сплавом Ni-P. Встановлено, що додавання іонів фосфору в електроліт нікелювання призводить до аморфізації покриттів, що у свою чергу підвищує корозійну стійкість, мікротвердість та відбивну здатність у порівнянні із кристалічними осадами.

Відомо, що в хімічних джерелах струму вельми важливим 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.

Було проведено дослідження морфології поверхні електрокристалізованих металів. На відміну від незначних поверхневих утворень, якими характеризувалась морфологія фольги, отриманої звичайним методом, морфологія поверхні фольги, яка отримана запропонованим методом стимульованого зародкоутворення при затвердінні переохолодженої рідкої фази електроосаджуваного металу, була оформлена розгалуженими зернистими агрегатами середнім розміром 0,2-0,3 мм.

Імпедансні спектри літєвих електродів з мідними струмовими підводами показали, що діаметр півкола годографа склав 120 Ом для електродів на мідній фользі, отриманій звичайним методом, і лише 106 Ом для електродів на мідній фользі, одержаній запропонованим методом стимульованого зародкоутворення при затвердінні переохолодженої рідкої фази електроосаджуваної міді. Аналогічні результати були отримані і при дослідженні електродів з нікелевими струмовими підводами. Отже, встановлено ефект зниження перехідного електричного опору на межі струмопідвід/електродний матеріал при застосуванні в якості струмопідводу мідної або нікелевої фольги з розгалуженою морфологією поверхні.

З результатів виконаних іспитів адгезійної міцності полімерного покриття до мідної або нікелевої фольги при відшаруванні видно, що адгезійна міцність

полімерного покриття до мідної фольги, яка отримана методом стимульованого зародкоутворення при затвердінні переохолодженої рідкої фази електроосаджуваної міді, майже в 9 разів перевищувала аналогічну величину адгезійної міцності такого ж покриття до мідної фольги, яка була отримана звичайним методом електроосадження. Аналогічні результати були отримані і при дослідженні нікелевої фольги.

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

**Ключові слова:** електрокристалізація, покриття, фазовий склад, сплав Вуда, зародкоутворення

## 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.

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.

If we assume that the initial phase of the metal/alloy to be electrocrystallized is a metallic liquid, then the highest rate of its formation should be expected at the cathode that has a similar aggregate state. Therefore, in the case of replacing a solid cathode with a liquid one of the same chemical composition during the electrocrystallization of a metal/alloy, the rate of the electrochemical reduction of metal ions should increase due to the identical aggregate state of the cathode material's and initial stage of the metal/alloy to be electrocrystallized. In this regard, evidence of the proposed concept validity should be an increase in the reaction rate of the electrochemical reduction of ions of the electrodepositing metal or alloy after the solid cathode has been replaced by a liquid cathode of the same chemical composition.

A comparison of the rate constants of the electrochemical reduction of ions of metals and alloys at cathodes having the same chemical composition but different



aggregate states shows that the formation of a metal/alloy occurs faster at a liquid cathode than at a solid one.

It is known that when a metal is being electrodeposited at a metal cathode, then chemical compounds, mainly intermetallics, form at the interface between them. Then, in the case of electrochemical phase formation in metals and alloys via the supercooled liquid state stage, a replacement of a solid cathode with a liquid one of the same chemical composition should give rise to an intensified formation of intermetallic compounds at the interface between the cathode and the metal being electrocrystallized, and to appearance of additional intermetallic compounds enriched with cathode elements. To implement the above idea, experiments on electrodeposition of metals were performed using a cathode made of Wood's metal.

The duration of the electrodeposition process was 2 s for each metal for a number of reasons: it is at the initial moment of electrodeposition that the features of electrochemical phase formation in metals are most pronounced; a thin layer of metal makes it possible to perform X-ray phase studies of the interface between the cathode and deposited metal; and, a short duration of the electrodeposition process prevents formation of intermetallic compounds in the solid state. It has been found that the electrochemical phase formation of the studied metals at the liquid cathode is accompanied by a more intense formation of intermetallics at the cathode/metal interface compared to their phase formation at a solid cathode. For example, the analysis of the diffractogram of nickel electrocrystallized at the solid-state Wood's metal reveals the formation of three phases at the interface between the cathode and nickel:  $\text{Ni}_4\text{Sn}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ , and  $\text{NiSn}$ . During the electrocrystallization of nickel at a liquid cathode, the process of formation of  $\text{Ni}_4\text{Sn}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ , and  $\text{NiSn}$  intermetallics became significantly intensified, as evidenced by an increase in the intensity of the diffraction maxima of these phases in the absence of extinction and texture formation. From the analysis of the diffractograms, it was found that  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  and  $\text{BiNi}$  intermetallics appeared at the liquid cathode/nickel interface in addition to the previously mentioned ones. Similar results were obtained for other metals such as copper, iron, and cobalt.

To verify the validity of the results, it was of interest to conduct similar studies for electrodeposited alloys. It is known that in the co-deposition of several metals,

crystalline phases are formed at the cathode as a result of their chemical interaction with each other; the crystalline phases can be divided into solid substitution solutions and intermetallic compounds (or intermetallics) depending on their atomic and crystal structures.

Based on the results of the experiments, the following features of electrochemical phase formation in alloys in the form of solid substitution solutions at cathodes of different aggregate states were revealed:

- at the interface between the solid cathode and the electrodepositing alloy, intermetallics appear both between the elements of the cathode and the solvent element of the alloy, and between the elements of the cathode and the dissolved alloying element of the alloy, which is not an independent phase;
- when a solid cathode is replaced with a liquid cathode of the same chemical composition, the electrochemical phase formation in the alloy is intensified with the formation of additional intermetallics enriched with cathode elements.

It is known that polymorphic metals successively undergo metastable phase transformations in the process of solidification from the liquid state, and crystallize in the form of a modification that is stable under given thermodynamic conditions. If the phase transformation of a metastable modification into a stable one is slowed down or partially prevented, a two-phase state of the metal will be formed as a result. Furthermore, in the case of complete prevention of such a phase transition, the solidified metal will be in a metastable phase state.

Cobalt was chosen as a model polymorphic metal, which exists in two modifications: the metastable  $\beta$ -modification, which has a face-centered cubic lattice ( $\beta$ -Co), and the stable  $\alpha$ -modification with a hexagonal densely packed lattice ( $\alpha$ -Co).

As a result of the experiments, it was established that both modifications of electrocrystallized cobalt are textured under all modes of obtaining coatings. Moreover, as follows from a comparative analysis of the texture patterns of  $\{111\}$   $\beta$ -Co interferences and  $\{10.1\}$   $\alpha$ -Co interferences, the slowed-down polymorphic transformation during the electrocrystallization of cobalt results in an intensive formation of the texture in its metastable modification with simultaneous suppression of the texture development in the stable modification. This is another proof of the

validity of the concept of electrochemical phase formation in metals and alloys through the supercooled liquid state.

Practical applications of the identified features in various fields of technology may involve improving the quality of products by enhancing the properties of electrochemical materials, such as foils, coatings or films, used in industrial processes.

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.

It is known that in chemical current sources, an important parameter is the value of the contact electrical resistance between the metal current lead and electrode material. The value of electrical resistance is dependent on the area of ohmic contact, which is determined by the microrelief of the surface of the metal foil used as a current lead. The power of a chemical current source is inversely proportional to the electrical resistance at the metal conductor/electrode material interface.

The surface morphology of electrocrystallized metals was studied. In contrast to the minor surface formations that characterized the morphology of the foil obtained by the conventional method, the surface morphology of the foil obtained by the proposed method of stimulated nucleation during solidification of the supercooled liquid phase of the electrodepositing metal was formed by branched grain aggregates with an average size of 0.2-0.3  $\mu\text{m}$ .

The impedance spectra of lithium electrodes with copper current leads showed that the diameter of the hodograph semicircle was 120  $\Omega$  for electrodes on copper foil obtained by the conventional method, and only 106  $\Omega$  for electrodes on copper foil obtained by the proposed method of stimulated nucleation during the solidification of the supercooled liquid phase of electrodeposited copper. Similar results were obtained in the study of electrodes with nickel current leads. Therefore, there has been established an effect of reducing the transient electrical resistance at the current lead/electrode material interface when copper or nickel foil with a branched surface morphology is used as a current lead.

The peel tests of the adhesive strength between the polymer coating and copper or nickel foil showed that the adhesive strength between the polymer coating and the copper foil obtained by the method of stimulated nucleation during solidification of the supercooled liquid phase of electrodepositing copper was almost 9 times higher than the adhesive strength between the same coating and the copper foil obtained by the conventional method of electrodeposition. Similar results were obtained in the study of nickel foil.

Thus, the study has established the effect of an increase in the strength of the adhesive bond between the polymer coating and copper or nickel foil due to the formation of a branched morphology of the metal foil surface as a result of stimulated nucleation during the solidification of the supercooled liquid phase of the electrodepositing metal.

**Keywords:** electrochemical phase formation, structure, phase composition, texture, electrochemical coating, intermetallic, liquid cathode

## 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. Напряг 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. **Королянчук 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. **Королянчук 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. Гирич О.Б. Жданов С.И., **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 ХП, 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.И.** 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.И., **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.И., Пекарський В.Д.** Электролитичні сплави металів підгрупи заліза, як альтернатива хромовим покриттям. *Science, society, education: topical issues and development prospects: Матеріали I Міжнародної науково-практичної конференції* (16-17 грудня 2019 г., г. Харків). Харків, 2019. С. 213-217.
21. **Короляничук Д.Г., Овчаренко В.И.** Электролитичні 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.И., 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. **Королянчук 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. **Королянчук 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. **Королянчук 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.



## ЗМІСТ

	С.
ВСТУП.....	20
РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ І ВИБІР НАПРЯМКУ ДОСЛІДЖЕННЯ...	27
1.1 Процеси утворення нової фази при електрокристалізації.....	27
1.1.1 Теорії зародкоутворення при електрокристалізації металів та сплавів...	28
1.2 Нова концепція електрохімічного фазоутворення металів та сплавів.....	32
1.3 Формування інтерметалідів в електрокристалізованих металах та сплавах.....	41
1.4 Список використаних джерел.....	45
РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	53
2.1 Методика приготування робочих розчинів.....	53
2.2 Метод одержання електролітичних покриттів.....	53
2.3 Метод дослідження морфології поверхні електролітичних покриттів.....	53
2.4 Метод дослідження фазового складу електролітичних покриттів.....	56
2.5 Метод дослідження текстури покриттів.....	58
2.6 Методика визначення мікротвердості електролітичних покриттів.....	60
2.7 Методика виміру перехідного електричного опору.....	61
2.8 Метод дослідження корозійних властивостей.....	62
2.9 Метод дослідження адгезійної міцності.....	63
2.10 Список використаних джерел.....	64
РОЗДІЛ 3 ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ВІДНОВЛЕННЯ ІОНІВ МЕТАЛІВ ТА СПЛАВІВ НА РІДКОМУ КАТОДІ У ПОРІВНЯННІ З ТВЕРДИМ ІДЕНТИЧНОГО ХІМІЧНОГО СКЛАДУ.....	66
3.1 Електрохімічні особливості виділення металів та сплавів на рідкому катоді.....	66
3.2 Збільшення швидкості реакції електрохімічного відновлення іонів металів/сплавів при заміні твердого катоду на рідкий однакового хімічного складу.....	69

3.3 Особливості фазоутворення металів при електрокристалізації на твердому або рідкому катоді однакового хімічного складу.....	70
3.4 Фазовий склад сплаву Вуда.....	72
3.5 Фазоутворення нікелю.....	76
3.6 Фазоутворення міді.....	82
3.7 Фазоутворення заліза.....	87
3.8 Фазоутворення кобальту.....	90
3.9 Висновок з розділу.....	90
3.10 Список використаних джерел.....	91
<b>РОЗДІЛ 4 ОСОБЛИВОСТІ ФАЗОУТВОРЕННЯ СПЛАВІВ У ВИГЛЯДІ</b>	
<b>ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ЗАМІЩЕННЯ ТА ІНТЕРМЕТАЛІДІВ</b>	
<b>ПРИ ЕЛЕКТРОКРИСТАЛІЗАЦІЇ НА ТВЕРДОМУ АБО</b>	
<b>РІДКОМУ КАТОДІ ОДНАКОВОГО ХІМІЧНОГО СКЛАДУ.....</b>	
	<b>92</b>
4.1 Особливості фазоутворення сплавів у вигляді твердих розчинів заміщення при електрокристалізації на твердому або рідкому катоді однакового хімічного складу.....	92
4.1.1 Фазоутворення сплаву у вигляді твердого розчину заміщення на основі нікелю, легованого міддю.....	95
4.1.2 Фазоутворення сплаву у вигляді твердого розчину заміщення на основі міді, легової сріблом.....	104
4.2 Особливості фазоутворення сплавів у вигляді інтерметалідів при електрокристалізації на твердому або рідкому катоді однакового хімічного складу.....	111
4.2.1 Фазоутворення сплаву у вигляді електронних сполук між цинком та міддю.....	114
4.2.2 Фазоутворення сплаву у вигляді сигма-фази між хромом та залізом.....	121
4.3 Висновки з розділу.....	126
4.4 Список використаних джерел.....	127
<b>РОЗДІЛ 5 ОСОБЛИВОСТІ ТЕКСТУРОУТВОРЕННЯ ПОЛІМОРФНОГО</b>	
<b>МЕТАЛУ ПРИ УПОВІЛЬНЕННІ ФАЗОВОГО ПЕРЕТВОРЕННЯ</b>	

В ПРОЦЕСІ ЕЛЕКТРОКРИСТАЛІЗАЦІЇ.....	130
5.1 Зміни текстури метастабільної та стабільної модифікацій кобальту при уповільненні процесу поліморфного перетворення збільшенням густини струму.....	131
5.2 Зміни текстури метастабільної та стабільної модифікацій кобальту при уповільненні процесу поліморфного перетворення введенням до електроліту домішок.....	139
5.3 Висновки з розділу.....	141
5.4 Список використаних джерел.....	141
<b>РОЗДІЛ 6 НАПРЯМИ ПРАКТИЧНОГО ВИКОРИСТАННЯ ВИЯВЛЕНИХ ОСОБЛИВОСТЕЙ ФАЗОУТВОРЕННЯ МЕТАЛІВ ТА СПЛАВІВ.....</b>	<b>145</b>
6.1 Гальванотехніка.....	145
6.2 Енергетика.....	159
6.3 Ракетно-космічна техніка.....	165
6.4 Висновки з розділу.....	172
6.5 Список використаних джерел.....	172
<b>ВИСНОВКИ.....</b>	<b>178</b>
Додаток А Довідка про використання результатів дисертаційної роботи.....	181
Додаток Б Акт про впровадження результатів дисертаційної роботи.....	182
Додаток В Список публікацій здобувача за темою дисертаційної роботи.....	183

## ВСТУП

**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 ґрунтовані 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 катодаи зі 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 катода, 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

справедливість 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 металевої 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 всіх розділах), а основний текст дисертації складає 120 сторінок.

## РОЗДІЛ 1

### ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ І ВИБІР НАПРЯМКУ ДОСЛІДЖЕННЯ

Вивчення механізму утворення і зростання зародків нової фази, як типового фазового переходу першого роду має велике теоретичне і прикладне значення, оскільки саме на початкових стадіях процесу закладаються багато властивостей електрохімічних (або гальванічних, електролітичних, електроосаджених, електрокристалізованих) покриттів [1]. Розвиток нової техніки вимагає отримання тонких безпористих струмопровідних, магнітних і захисних шарів, а це можливо лише на основі ретельного дослідження закономірностей формування нової фази, оскільки саме на початкових етапах формуються структура та властивості електрокристалізованих матеріалів [2-4]. Закономірності зародкоутворення вивчаються досить давно, але й на сьогоднішній день немає однозначного розуміння даного процесу. Тому велика кількість робіт присвячена даній проблемі [1-33].

#### 1.1 Процеси утворення нової фази при електрокристалізації

Перебіг більшості електрохімічних процесів призводить до утворення на електродах нових фаз. Наприклад, при осадженні на твердих електродах металів, а також малорозчинних солей або оксидів, що утворюються електрохімічно на межі електрод-розчин, виникають кристалічні або аморфні осади, які за складом або тільки за структурою відрізняються від матеріалу основного електрода. Нова тверда фаза утворюється і при безпосередньому електрохімічному перетворенні однієї твердої речовини в іншу. Нова фаза у вигляді бульбашок утворюється при електрохімічному виділенні газів на електродах. Тільки при виділенні металів, добре розчинних у рідкому металі-електроді, і при протіканні окисно-відновних процесів, коли вихідні і кінцеві продукти добре розчинні, нова фаза не утворюється. Якщо безпосередньо в результаті протікання електрохімічного процесу з'являється нова фаза, процес часто набуває характерні особливості. Для утворення перших зародків нової фази потрібно якесь "початкове"

перенапруження. Перенапруження кінцевої, хоча і меншою, величини зазвичай потрібно і для подальшого росту елементів нової фази (кристалів, бульбашок). Величина перенапруження пов'язана з величиною енергії утворення нової фази. Досвід показує, що величина початкового перенапруження часто досягає сотень мілівольт, а перенапруження зростання – десятків мілівольт. У тих випадках, коли перенапруження електрохімічної стадії електродного процесу невелике, а перенапруження утворення і зростання нової фази значне, воно може виявитися вирішальним для визначення характеру та напрямку електродного процесу [2].

### 1.1.1 Теорії зародкоутворення при електрокристалізації металів та сплавів

Основи науки про механізм утворення нової фази з пересичених розчинів, що не супроводжується переносом струму через границю розділу, були закладені роботами Дж. Гіббса [5,6]. Для теорії зародження і росту кристалів велике значення мали роботи Г. Вульфа, М. Фольмера [7], І. Странського та Р. Каішева [8] та ін. [9-12].

Існує два основних напрями концепцій утворення зародків нової фази – гомогенне [13-19] та гетерогенне зародкоутворення [20-30]. В електрохімічних системах переважно використовують теорію гетерогенного зародкоутворення. Згідно з цією теорією вважається, що зародок має форму шару. Формування зародку відбувається шляхом прямого вбудовування атомів із розчину в кристалічну решітку металу [20]. Розглянемо лише деякі елементарні сторони цього питання. Відповідно до класичної теорії зародкоутворення критичний радіус тривимірного зародка, здатного продовжити своє зростання на чужорідній поверхні, залежить від перенапруги та описується рівнянням Томпсона [1, 4, 20] (1.1):

$$r_3 = \frac{2 \cdot \sigma \cdot v}{n \cdot F \cdot \eta}, \quad (1.1)$$

де  $\sigma$  - поверхневий натяг рідини;

$v$  - її молярний об'єм;

$n$  - заряд іонів;

$F$  - число Фарадея;

$\eta$  - перенапруга виділення металу.

Критичний радіус двомірного зародка виражається рівнянням [18] (1.2):

$$r_2 = \frac{2 \cdot \sigma_k \cdot S}{n \cdot F \cdot \eta}, \quad (1.2)$$

де  $\sigma_k$  - питома крайова енергія зародка висотою в атомний шар;

$S$  - площа, яку займає зародок.

Зародкоутворення переважно відбувається на активних центрах основи. Такими центрами є порушення суцільності основи, дефекти кристалічної решітки катода, а також макроскопічні недосконалості поверхні. Активні центри розрізняються між собою за адсорбційною та енергетичною активностями, і тому в процесі електролітичного зародкоутворення вони вимагають різної перенапруги кристалізації. Чим вища активність центру, тим менша величина критичної перенапруги і тим більше ймовірність появи кристалічного зародка [31, 32].

Вважається, що поява тривимірного кристалічного зародка полегшується присутністю твердої поверхні, причому величина зменшення роботи повинна залежати від природи поверхні, на якій з'являється зародок. Робота утворення зародка буде тим менше, чим менше величина поверхневого натягу на кордоні між вже наявною і знову утвореною фазами. Тому подібність між кристалічними решітками обох фаз полегшує появу кристалічного зародка.

Істотна різниця між рідкою і твердою фазою виявляється при розгляді умов їх подальшого зростання. У той час як у випадку рідкої поверхні подальше приєднання частинок до вже утвореної краплі відбувається безперешкодно, утворення кожного нового шару на межі зростаючого кристала становить труднощі, до деякої міри подібних до тих, які виникають при утворенні зародка кристала. Це відбувається тому, що різні положення атома (ми обмежимося тут розглядом випадку атомної решітки) на межі зростаючого кристала енергетично нерівноцінні. Пояснимо це на кількох найпростіших прикладах [2].

Уявімо собі грань кристала кубічної системи, розділену на ряд елементарних осередків на зразок шахової дошки. Розглянемо різні положення атома на такій межі з точки зору міцності їх зв'язку. Нехай атом, зображений у

вигляді кубика, знаходиться на середині грані (рис. 1.1, а); у такого атома тільки один найближчий сусід, а саме той атом, який знаходиться під ним. Взаємодія розглянутого атома з поверхнею в значній мірі визначається взаємодією з тим єдиним атомом, який лежить безпосередньо під ним, а не з більш далекими атомами, що входять до складу кристалічної решітки. Очевидно, положення атома, зображене на рис. 1.1, а, енергетично невигідне. Положення приєднаного атома більш сприятливе, якщо він примикає до вже закінченому ряду (атом, позначений хрестиком на рис. 1.1, б), так як в цьому випадку у нього є два найближчих сусіди. Ще більший вигаш енергії виходить, якщо атом стає в положення, позначене хрестиком на рис. 1.1, в, коли атом продовжує розпочатий ряд, дотичний з раніше заповненим; в цьому випадку атом має вже трьох найближчих сусідів. Якщо заповнення нової площини достатньої довжини робити послідовно, ряд за рядом, то приєднання переважної більшості атомів відбувається в умовах, відповідних останнім розглянутому випадку (так званого випадку повторюваного кроку).

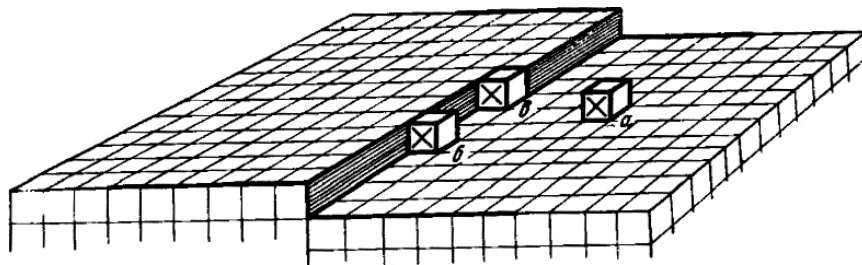


Рисунок 1.1 – Різні положення атома на зростаючій грані кристала [2]

З викладеного ясно, що атоми, які знаходяться на частково заповненій поверхні грані кристала, енергетично нерівноцінні; атоми по краях заповненої ділянки мають надлишок вільної енергії в порівнянні з атомами в його середині. У разі тривимірного тіла енергетична нерівноцінність атома в об'ємі і на поверхні призводить до появи поверхневого натягу для “двомірних” тіл, тобто для утворень, що складаються з одного молекулярного шару. Подібним же чином потрібно ввести поняття крайового натягу  $\rho$ . Перемноження величини крайового натягу на довжину периметра  $l$ , що обмежує зайняту частину поверхні грані

(рис. 1.2), визначає надлишок вільної енергії в такому двовірному тілі в порівнянні з енергією, що міститься в тій же кількості речовини, але входить до складу нескінченно протяжної заповненої площини.

У випадку двовірного кришталіка, що нас цікавить, величина  $\rho$ , природно, залежить від напрямку лінійної межі, подібно до того, як величина  $\sigma$  залежить від орієнтації грані кристала [2].

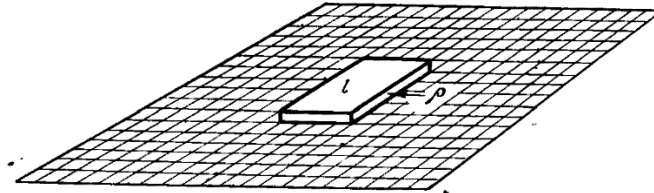


Рисунок 1.2 – Схематичне зображення двовірного зародка на зростаючій грані [2]

Так, можна показати, що між величиною пересичення і лінійними розмірами двовірного кришталіка, термодинамічно сталого при даному пересичення, існує співвідношення, входить крайовий натяг  $\rho$ . Це співвідношення визначає величину двовірного кришталіка, який може служити в якості зародка для утворення нового шару на даній межі. Для роботи утворення такого зародка  $A_1$  виходить вираз, який чисельним коефіцієнтом відрізняється від виразу для роботи утворення тривірного зародка (1.3):

$$A_1 = \frac{1}{2} \cdot \sum \rho_i \cdot l_i \quad (1.3)$$

Подальше зростання двовірного зародка на грані кристала може відбуватися легше, ніж утворення двовірного зародка. Зростання зародка приводить до поступового закономірного заповнення межі. Тут треба зробити одне зауваження. За викладеної коротко вище теорії Коссея і Странського [2, 8] виходить, що ймовірність протікання процесу подальшого зростання поверхні кристала найбільша в тому місці, де при укладанні будівельного матеріалу виходить найбільший вигравш енергії. Це уявлення здається таким, що суперечить загальному принципу кінетики реакцій, згідно з яким ймовірність протікання реакції залежить від величини енергії активації (тобто від найбільш енергоємного

проміжного стану), а не від сумарної енергії реакції. Однак протиріччя це уявне. Результиуючу швидкість росту фази в даному місці треба розглядати як різницю швидкостей двох значно більш швидких елементарних процесів – прямого і зворотного: процесу укладання будівельних елементів (енергія активації тут значно менше, ніж енергія активації утворення зародка) і процесу видалення їх з того ж місця. Чим вираш енергії укладання в даному місці більше, тим менше швидкість зворотного процесу – виходу будівельних елементів з даного місця.

Викладені міркування дозволяють дати наступну картину росту кристалу. При деякому (невеликому) пересичення на закінченому шарі можуть досить часто виникати двомірні зародки нового шару. Такий зародок, швидко розростаючись, заповнює всю поверхню новим шаром, на якому потім виникає новий зародок, і т. д. Таким чином, зростання кристала відбувається пошарово, причому кожен шар має товщину порядку молекулярних розмірів. [1, 2].

Необхідно відзначити, що зображена тут картина росту кристалу надзвичайно спрощена. Зокрема, ми припускали, що форма зростаючого кристала ідеально правильна. Зростаючі реальні кристали завжди виявляють відхилення від такої ідеальної будови, особливо при помітних пересиченнях. Як показує більш детальний аналіз, наявність таких відхилень зменшує роботу утворення двомірних зародків і знижує межу пересичення, при якій ще можливе зростання кристала з помітною швидкістю [2]. Розглянуті вище теорії потребують використання статистичних та мікроскопічних величин, які не можливо виміряти прямими методами, що ускладнює отримання реалістичної інформації [27].

Описані вище теорії не мають належного експериментального підтвердження.

## 1.2 Нова концепція електрохімічного фазоутворення металів та сплавів

На основі узагальнення результатів експериментальних та теоретичних досліджень нещодавно була запропонована нова концепція електрохімічного фазоутворення металів та сплавів через стадію переохолодженого рідкого стану. Розвиток та доказова база цієї концепції детально проаналізована в недавньому



огляді [34]. Як відзначається в огляді, суть даної концепції полягає в тому, що при електрохімічному осадженні металу або сплаву у водному середовищі на твердий катод відбувається утворення сильно переохолодженої металевої рідини в вигляді великої кількості рідких кластерів атомів, які виділяються лавиноподібно в різних місцях поблизу катоду або осаду, який утворюється, та надшвидке її затвердіння при температурі осадження. Існування цього явища обумовлено дуже швидким (вибуховим) характером виділення металу або сплаву внаслідок ланцюгової реакції електрохімічного утворення атомів та переходом кластерів атомів або їх об'єднань з рідкого стану у більш стабільний твердий.

В огляді [34] та у попередніх роботах [35-57] показано, що справедливість вищевикладеної концепції доводиться такими експериментально отриманими результатами:

- формуванням у процесі електрохімічного осадження металів дифракційної картини аморфного стану та зміною її на дифракційну картину кристалічного стану без підведення теплоти [35];

- електрохімічним фазоутворенням металів/сплавів у вигляді фаз з аморфною структурою затверділої металевої рідини при запобіганні процесу кристалізації [48];

- виникненням у шарах електроосаджуваних металів, прилеглих до катода, сферолітів та квазікристалів, характерних для прикордонних шарів розділу металу з тиглем при надшвидкій кристалізації сильно переохолодженого розплаву [55];

- електрохімічним фазоутворенням металів/сплавів у вигляді фаз із квазікристалічною структурою при запобіганні формуванню періодично впорядкованої кристалічної структури [56];

- електрохімічним фазоутворенням поліморфних металів у вигляді метастабільних модифікацій, характерних для металів, закристалізованих з рідкого стану з дуже великою швидкістю [52];

- дотриманням певного орієнтаційного співвідношення між решітками зерен стабільної та метастабільної модифікацій електроосаджуємого

поліморфного металу, що є характерним для фазових переходів, що відбуваються з дуже великою швидкістю [52];

– виникненням в електроосаджуваному металі пористої структури, що має всі особливості, характерні для пористої структури литого матеріалу, що затвердів з рідкого стану в насиченому середовищі водню, і що полягають в ідентичності орієнтації та форми пір, наявності ефектів коагуляції пір, припинення зростання пір і зародження нових пір протягом усього періоду кристалізації при електроосадженні [57];

– посиленням пористості металу із збільшенням насичення його воднем у процесі електроосадження [43];

– електрохімічним фазоутворенням металів у вигляді фаз із високодефектною кристалічною структурою, що відповідає металам, закристалізованим з рідкого стану з дуже великою швидкістю [39];

– збільшенням концентрації точкових, лінійних та поверхневих дефектів кристалічної будови металів із підвищенням переохолодження при електроосадженні [34];

– утворенням в електроосаджуваних металах структурного стану, що має всі особливості, характерні для металів, що затверділи з сильно переохолодженої металевої рідини, і полягають у подрібненні субструктури та зеренної структури, переході морфології поверхні від грубої дендритної до тонкої сферичної та переході структурного стану від кристалічного рекристалізованого до аморфного зі збільшенням переохолодження при електроосадженні [38];

– підвищенням ступеня текстурування електроосаджуваних металів зі збільшенням переохолодження при їхньому електроосадженні [36];

– виникненням текстурної неоднорідності зеренної структури та субструктури в електроосаджуваних металах та в різних компонентах їхньої текстури [36];

– посиленням текстурної неоднорідності зеренної структури та субструктури в електроосаджуваних металах із збільшенням переохолодження при електроосадженні [36];

- утворенням інтерметалідів в електроосаджуваних сплавах двох металів різної валентності [53];
- формуванням карбідів та гідридів в електроосаджуваних перехідних металах, легованих вуглецем та воднем відповідно [43];
- утворенням евтектик у сплавах двох спільно електроосаджаємих металів [40];
- виникненням хімічних сполук у межі розділу металевий катод/електроосаджувальний метал [54];
- збільшенням щільності осадів металів, електроосаджених при незначному силовому впливі перпендикулярно фронту кристалізації, що супроводжується зменшенням їх пористості та зниженням інтенсивності рентгенівських дифракційних максимумів [49];
- пригніченням процесу текстуроутворення електроосаджуваних металів аж до повного розпорядкування кристалічних решіток зерен та виникненням нової текстури з меншою поверхневою енергією під дією незначної зовнішньої сили в напрямку, протилежному до вихідної осі текстури [46];
- посиленням процесу текстуроутворення електроосаджуваних металів під дією незначної зовнішньої сили, спрямованої вздовж осі текстури [42];
- подрібненням внутрішньокристалічної структури та морфології поверхні осадів металів, електроосаджуваних при незначному силовому впливі перпендикулярно фронту кристалізації [46];
- збільшенням щільності дислокацій в осадах металів, електроосаджуємих при незначному силовому впливі перпендикулярно фронту кристалізації [47];
- виникненням хвилеподібних форм у вигляді брижів або зибів на поверхні осадів металів, електроосаджених під дією незначної сили паралельно фронту кристалізації [50];
- хвилеподібним перебігом поверхневих шарів осадів металів, електроосаджених при незначному силовому впливі паралельно фронту кристалізації, що включає вигинання хвиль механічними перешкодами та виникнення піни на гребнях хвиль [50];

- зміною форми осадів металів, електроосаджуваних при незначному силовому впливі паралельно фронту кристалізації, що включає потовщення краю осаду, далекого у напрямку дії сили, його деформацію та подовження [45];
- переважним розвитком осадів електроосаджуваних металів за краєм катода у напрямку зовнішньої сили незначної величини, що діє паралельно фронту кристалізації [51];
- формуванням анізотропної конфігурації осадів електроосаджуємих металів, зменшенням шорсткості і згладжування морфології їх поверхні під впливом незначної сили паралельно фронту кристалізації [45];
- пластичним деформуванням поверхневих шарів осадів електроосаджуваних металів затверділими частинками, що переміщуються під дією незначної сили під кутом до фронту кристалізації [47];
- наявністю відбитків неметалевих частинок із зображенням їхньої конфігурації та морфології в місцях відшаровування останніх від поверхні осадів металів, електроосаджених при незначному силовому впливі під кутом до фронту кристалізації [34].

У вищезгаданому огляді підкреслюється два важливі моменти. По-перше, металева рідина, що виникає в мікрооб'ємах електроосаджуємого металу, завжди знаходиться в сильно переохоложеному стані. І, по-друге, металева рідина електроосаджуємого металу є наслідком його високоенергетичного стану (а не високотемпературного, яке є окремим випадком високоенергетичного стану).

Зокрема, у роботі [35] на підставі даних дифракції рентгенівських променів було встановлено, що при електрокристалізації ренію, утворюється рідка фаза осадуємого металу, яка кристалізується при температурі його осадження.

З метою перевірки даного припущення досліджували зміни структури металів (ренію, кадмію та цинку) безпосередньо в процесі їх електрокристалізації з водних розчинів на графітовому катоді, для чого розробили методику рентгенівського дифрактометричного аналізу.

На рис. 1.3, а представлені дифрактограми ренію, отримані на різних етапах його електрокристалізації на графітовому катоді, які ілюструють закономірності структуроутворення, що спостерігалися для всіх досліджених металів.

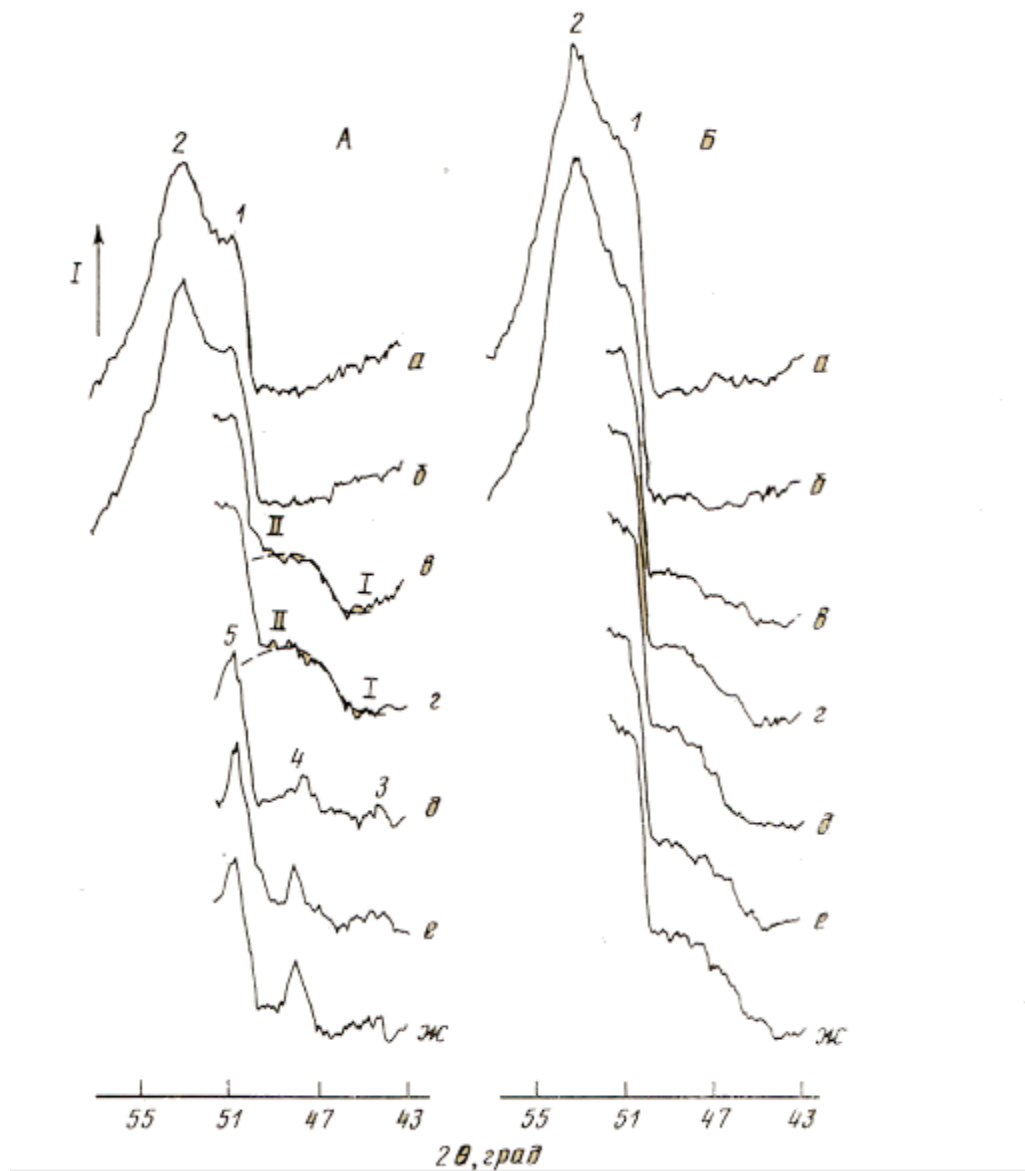


Рисунок 1.3 – Дифрактограми ренію, отримані безпосередньо в процесі його електрокристалізації на графітовому катоді; 1 і 2 - дифракційні максимуми (10.0) і (10.1) графіту, 3, 4 і 5 - дифракційні максимуми (10.0), (00.2) і (10.1) ренію; а і б - рентгенозйомки відповідно до і після наповнення електрохімічної комірки електролітом, в-ж - рентгенозйомки в процесі електроосадження;  $\text{CoK}_\alpha$ - випромінювання; температура сірчаноокислого електроліту 293 К; густина струму: А - 100, Б - 15 А/дм<sup>2</sup> [35]

Дифрактограми а й б на рис. 1.3 відповідають відображенням від графітового катода до і після наповнення електрохімічної комірки електролітом. На них під кутами 50 і 52,6° видно близько розташовані дифракційні максимуми графіту (10.0) і (10.1). З порівняння цих дифрактограм випливає, що дифракція

рентгенівських променів від електроліту не вносить суттєвих змін в одержувану дифракційну картину, а лише підвищує рівень фону дифрактограм.

Запис дифрактограми (рис. 1.3, в) почалася одночасно з процесом електроосадження (густина струму  $100 \text{ A/дм}^2$ ). На ній поряд з дифракційними максимумами від катода зафіксовано дифузне гало в інтервалі кутів  $45\text{-}50^\circ$ , характерне для металевої рідини (область II-I, усереднена пунктирною лінією). З плином часу електролізу дифузне гало від рідкого ренію посилюється (дифрактограма г на рис. 1.3). Через деякий час після початку електроосадження дифракційна картина різко змінюється: на дифузному гало під кутами  $44,2$ ;  $47,57$  і  $50,5^\circ$  з'являються дифракційні максимуми (10.0), (00.2) і (10.1) кристалічного ренію (дифрактограма д на рис. 1.3), що свідчить про кристалізацію ренію з його рідкої фази. Подальше електроосадження призводить до підвищення інтенсивності максимумів кристалічного ренію (дифрактограми е і ж на рис. 1.3).

Для перевірки трактування області I-II на дифрактограмах в і г (рис. 1.3) як дифузного гало від металевої рідкої фази провели аналогічні рентгенозйомки ренію, який осаджували на графітовий катод при густині струму  $15 \text{ A/дм}^2$ , тобто при такому режимі, при якому на дифрактограмах осаду, витягнутого з електрохімічної комірки, завжди фіксувалася структура переохолодженої металевої рідини.

Утворення аморфної структури в ренії, отриманому при густині струму  $15 \text{ A/дм}^2$ , підтверджено методами польової іонної мікроскопії та диференціального термічного аналізу. Аналіз дифрактограм в-ж на рис. 1.3, Б, отриманих в процесі електроосадження аморфного ренію, показав, що характерною їх особливістю є виникнення в інтервалі кутів  $45\text{-}50^\circ$  дифузного гало, відповідного утворення в осаді переохолодженої металевої рідини. З порівняння цих дифрактограм з дифрактограмами в і г на рис. 1.3, А випливає, що область I-II на останніх обумовлена рідким станом ренію [35].

Ще одне підтвердження, яке більш детально розглянемо, – це електрохімічне фазоутворення металів/сплавів у вигляді фаз із квазікристалічною структурою при запобіганні формуванню періодично впорядкованої кристалічної структури. В результаті проведених у роботі [55]

досліджень виявили наявність сферолітів (рис. 1.4) у шарах електроосаджених металів, прилеглих до катода.

Так, сфероліти електроосажденної міді (рис. 1.4, а-в) мали пірамідально-гранну будова кристалів, радіально вихідних з одного центру. Сфероліти електроосажденного свинцю (рис. 1.4, г-е) характеризувались радіально-плоскостним будовам у відмінності від сферолітів кобальту, які мали пелюстково-лучову будову (рис. 1.4, ж-и). Характерною ознакою сферолітної форми всіх агрегатів кристалів у шарах електроосаджених металів, прилеглих до катода, є те, що вони мали радіально-лучеву будову і виходили з одного центру.

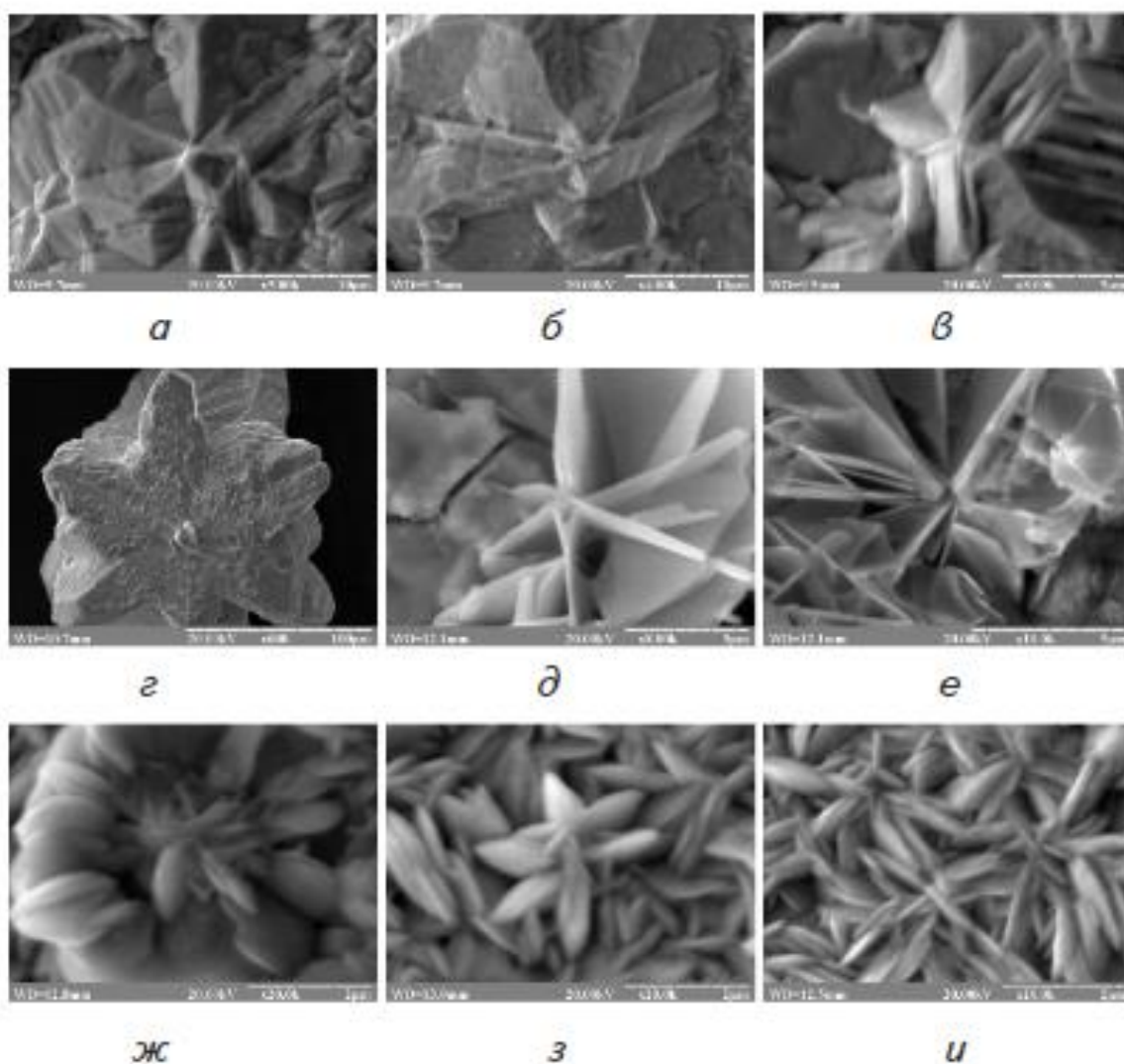


Рисунок 1.4 – Растрові електронно-мікроскопічні зображення шарів електроосаджених металів, прилеглих до катода, що демонструють виникнення сферолітів: а-в – міді; г-е – свинцю; ж-и – кобальту [55]

Квазікристали з віссю симетрії п'ятого порядку, заборонені класичною кристалографією, також були виявлені в шарах електроосаджених металів, прилеглих до катоду (рис. 1.5). Такі квазікристали, як і сфероліти, мають будову, характерну для кожного досліджуваного електроосадженого металу. Наприклад, будова п'ятикутних квазікристалів електроосадженої міді описувалося пірамідально-гранними формами (рис. 1.5, а, рис. 1.5, б), в той час як такі ж квазікристали електроосадженого свинцю мали радіально-площинну будову (рис. 1.5, в, рис. 1.5, г).

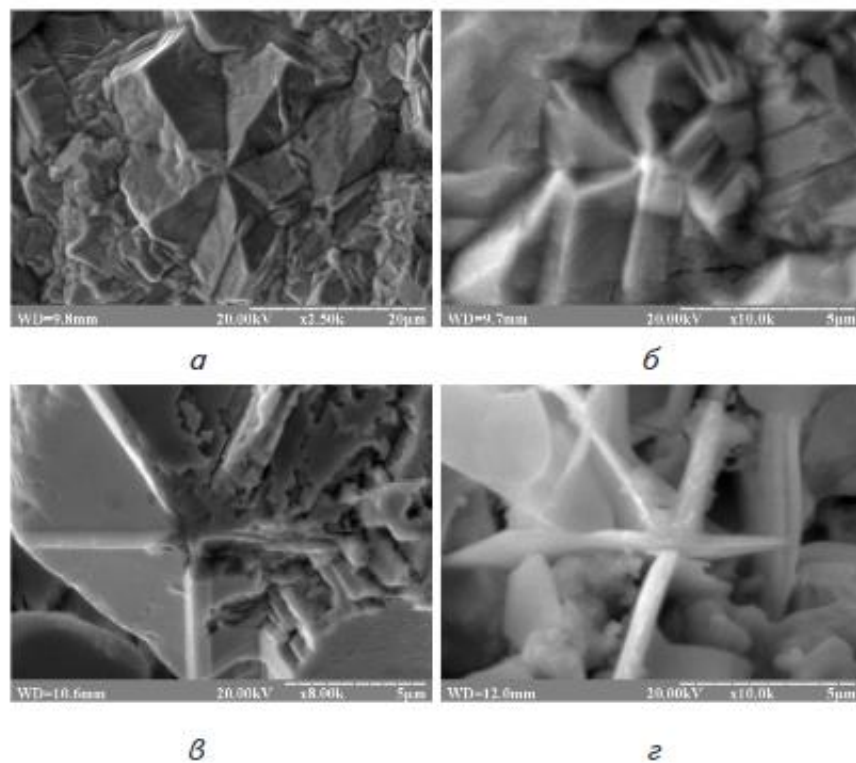


Рисунок 1.5 – Растрові електронно-мікроскопічні зображення шарів електроосаджених металів, прилеглих до катода, що ілюструють виникнення пентагональних квазікристалів: а, б – міді; в, г – свинцю [55]

Різноманітність форм сферолітів і пентагональних квазікристалів, що добре виявляються в шарах металів, що контактують з підкладкою, свідчить про їх існування, що доводить висунуту концепцію фазоутворення електроосаджуваних металів шляхом утворення сильно переохолодженої металевої рідини і надшвидкого її затвердіння [55].

Дана концепція отримала підтвердження в багатьох роботах [34-57].



### 1.3 Формування інтерметалідів в електрокристалізованих металах та сплавах

Так, загальновідомим є той факт, що інтерметаліди утворюються внаслідок хімічної взаємодії двох металів при їх сплавленні, при розпаді пересиченого твердого розчину одного металу в іншому, а також в результаті інтенсивної пластичної деформації. Одним з доказів існування концепції електрокристалізації металів та сплавів через стадію переохолодженого рідкого стану є формування інтерметалідів в утворених осадах. Так, в роботі [53], було досліджено фазовий склад електроосаджених сплавів систем Cu-Zn и Cu-Sn. В результаті проведених досліджень було виявлено наявність проміжної фази у вигляді інтерметаліди  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  у сплавах системи Cu-Zn. Так, на дифрактограмі (рис. 1.6.) крім дифракційних максимумів твердого розчину заміщення є чіткі дифракційні максимуми, цинку в міді  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$ .

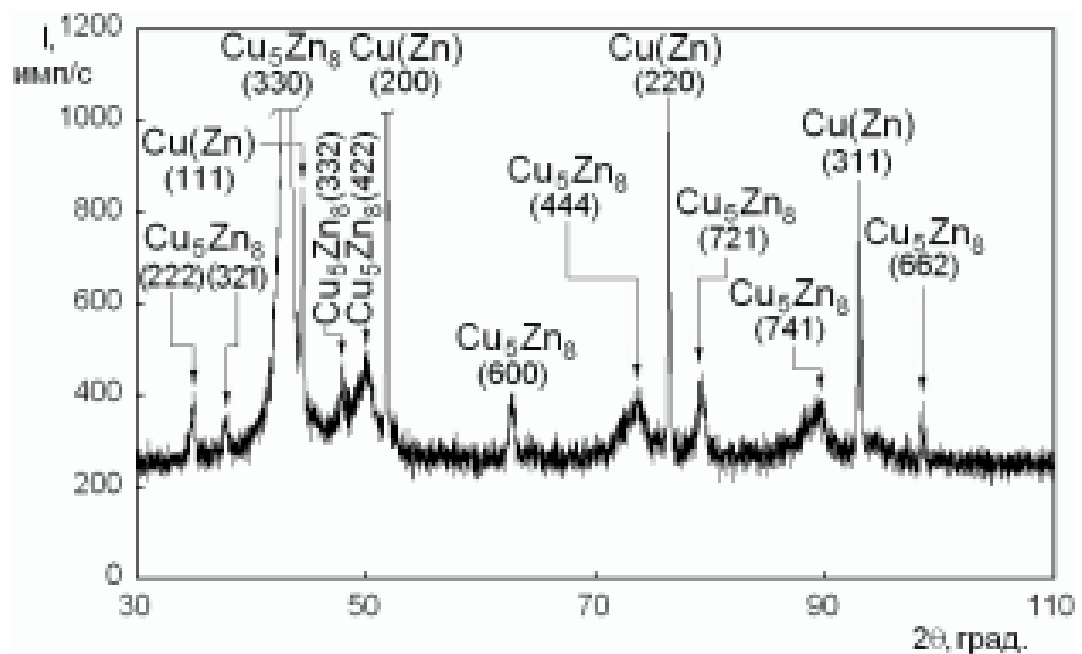


Рисунок 1.6 – Дифрактограма сплаву Cu-Zn, що демонструє утворення інтерметаліду  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  при спільній електрокристалізації міді та цинку, Cu-K $\alpha$  [53]

При цьому експериментальні та довідкові дифракційні дані інтерметаліду  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  (табл. 1.1) показали дуже добрий збіг, що доводить існування цієї сполуки

в досліджуємому сплаві. Варто відзначити, що кристалічна решітка D82 інтерметаліду  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  принципово відрізняється від решіток А1 и А3 компонентів, які його утворюють: міді та цинку відповідно.

Подібні дані були отримані при електроосадженні системи Cu-Sn, які дозволили зробити висновок, що в результаті хімічної взаємодії міді та олова при їх сумісній електрокристалізації формується інтерметалід  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  [53].

Таблиця 1.1 – Експериментальні та довідкові дані дифракційних характеристик інтерметаліду  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  в електроосаджуємому сплаві системи Cu-Zn [53]

HKL	Експериментальні дані		Довідкові дані	
	d/n, нм	I, імп/с	d/n, нм	I, відн. од.
222	0,256	408	0,256	0,07
321	0,237	347	0,237	0,05
330	0,209	3416	0,209	1,00
332	0,188	447	0,188	0,05
422	0,181	500	0,181	0,03
600	0,1481	418	0,1481	0,06
444	0,1282	410	0,1282	0,03
633	0,1206	451	0,1206	0,10
741	0,1094	387	0,1094	0,04
662	0,1015	387	0,1015	0,03

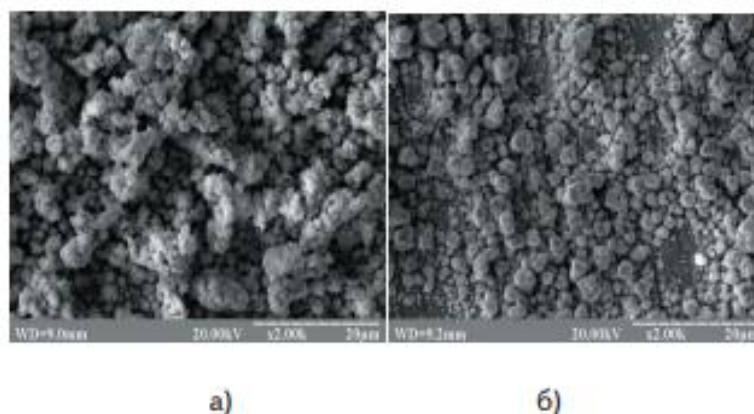


Рисунок 1.7 – Мікроструктура поверхні електроосаджених сплавів систем Cu-Zn (а) Cu-Sn (б) [53]

Так як утворення інтерметалідів призводить до структурної неоднорідності сплавів, то дані електронно-мікроскопічного аналізу мікроструктури поверхні досліджуваних сплавів (рис. 1.7) можуть бути підтвердженням формування в них інтерметалічних сполук.

Формування інтерметалідів в електрокристалізованих металах також підтверджують роботи інших авторів [58-63]. Структура та властивості покриттів закладаються на початковому етапі їх формування. Тому, досить цінною є інформація про структуру перехідного шару електрод / електроосаджуємії метал. Такі експерименти були приведені в роботі [54].

В результаті проведених досліджень встановили наявність хімічної сполуки  $\text{FeSn}_2$  на границі розділу між електроосадженим оловом та сталеву основою. Так, на дифрактограмі неоплавленого олов'яного покриття товщиною 0,01 мкм, електрохімічно осадженого на сталеву жерсть, чітко зафіксовані дифракційні максимуми (211), (220) та (310) фази  $\text{FeSn}_2$  (рис. 1.8, б). При цьому, згідно з довідковими даними, максимуми (211) та (310) фази  $\text{FeSn}_2$  є найбільш інтенсивними [54].

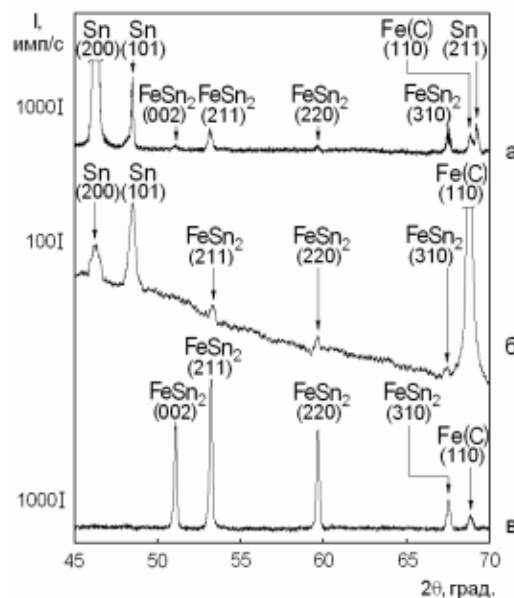


Рисунок 1.8 – Дифрактограми, що демонструють наявність хімічної сполуки  $\text{FeSn}_2$  на границі розділу між електроосадженим оловом та сталеву основою: а – промисловий зразок електрохімічно лудженої (0,3 мкм) оплавленої жерсті, б – експериментальний зразок електрохімічно лудженої (0,01 мкм) неоплавленої жерсті, в – еталон фази  $\text{FeSn}_2$  [54]

Збіг експериментальних та довідникових даних дифракційних характеристик хімічної сполуки  $\text{FeSn}_2$ , а також відповідність положення дифракційних максимумів цієї сполуки на дифрактограмах зразків електрохімічно лудженої оплавленої жерсті (рис. 1.8, а), електрохімічно лудженої неоплавленої жерсті (рис. 1.8, б) та еталона фази  $\text{FeSn}_2$  (рис. 1.8, в) переконливо доводить факт виникнення хімічної сполуки  $\text{FeSn}_2$  в процесі електрохімічного фазоутворення олов'яного покриття [54].

Відомо, що в електроосаджених матеріалах існує впорядковане орієнтування кристалітів або текстура. Як правило, це аксіальні (волокнисті) текстури, які означають, що в електролітичних осадах є анізотропія властивостей [64].

Існує дві кристалографічні модифікації  $\text{Co}$ :  $\alpha\text{-Co}$  (ГЩ – гексагональна щільноупакована) і  $\beta\text{-Co}$  (ГЦК – гранецентрована кубічна): Модифікація  $\beta\text{-Co}$  термодинамічно стійка при температурах вище  $417^\circ\text{C}$ , але можлива присутність обох фаз в електроосаджених покриттях  $\text{Co}$ . Ці дві фази сильно розрізняються за своїми феромагнітним властивості:  $\alpha\text{-Co}$  має тільки одну вісь легкої намагніченості  $[00.1]$ , тоді як  $\beta\text{-Co}$  має чотири легких осі:  $[111]$ . Крім того, енергія магнітокристалічної анізотропії для  $\beta\text{-Co}$  набагато менше, ніж для  $\alpha\text{-Co}$  [64].

В роботі [65] розглядається вплив температури на текстуру електролітичного покриття кобальтом. Показано, що кобальтові покриття, осаджені при  $25^\circ\text{C}$ , мають полікристалічну ГЩ-структуру, в осадах, отриманих при  $50^\circ\text{C}$  спостерігається переважне орієнтування для площини  $(10.0)$ . У кобальті, осадженому при  $60^\circ\text{C}$ , переважне орієнтування змінюється від  $(10.0)$  до  $(00.2)$ . Зміни орієнтування, на думку авторів, пов'язані із співосадженням водню, який викликає зміни в механізмі зародкоутворення і зростання при різних температурах [65]. Також вивченню текстури електрохімічних покриттів присвячено багато інших робіт [42, 66-72].

У роботі [42] було проведено дослідження особливостей формування кристалографічної текстури в металах, які електроосаджуються під впливом зовнішньої (відцентрової) сили в напрямку протилежному та вздовж осі текстури.

Ефект пригнічення процесу текстуроутворення в електроосаджених металах доповнює розупорядкування кристалічних решіток зерен під впливом зовнішньої сили в напрямку, протилежному осі текстури. Було виявлено ефект інтенсифікації процесу текстуроутворення в металах, електроосаджених при впливі зовнішньої сили, спрямованої вздовж текстурної осі.

Виявилося, що найбільш істотна зміна ступеню досконалості текстури металів, що електроосаджуються, виникає при відносно невеликих перевантаженнях, незалежно від напрямку дії зовнішньої сили. Було виявлено, що дія зовнішньої сили в напрямку, протилежному до вісі текстури призводить до більш значного впливу на процес утворення текстури в металах, які електроосаджуються, в порівнянні з дією сили вздовж осі текстури [42].

Отримані результати доводять справедливність явища фазоутворення через стадію рідкого стану в електроосаджених металах.

Виходячи з вищевикладеного, актуальною є задача подальшого експериментального підтвердження або спростування механізму електрохімічного фазоутворення через стадію переохолодженого рідкого стану.

#### 1.4. Список використаних джерел

1. Данилов А. И., Полукаров Ю. М. Современные представления о процессах образования и роста зародышей новой фазы в потенциостатических условиях. *Успехи химии*. 1987. Т. 56, №7. С.1082–1104.
2. Кабанов Б.Н. Электрохимия металлов и адсорбция. М.: Наука, 1966. 221с.
3. Исаев В. А. Электрохимическое фазообразование: Монография. Екатеринбург: УрО РАН, 2007. 124 с.
4. Isaev V. A., Grishenkova O. V., Zaykov Y. P. Theoretical modeling of electrochemical nucleation and growth of a single metal nanocluster on a nanoelectrode. *RSC Adv.* 2020. № 10. P. 6979–6984.
5. Гиббс Дж. У. Термодинамические работы. Москва-Ленинград: Гостехиздат, 1950. 492 с.

6. Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
7. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986 . 208с.
8. Странский И.Н., Каишев Р.К. К теории роста кристаллов и образования кристаллических зародышей. *Успехи физических наук*. 1939. № 21. С. 408-413.
9. Anisimov M. P. Nucleation: theory and experiment. *Russian Chemical Reviews*. 2003. №72:7. P. 591–628.
10. Зельдович Я.Б. Теория образования новой фазы. Кавитация. *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 1942. Т. 12. С. 525-538.
11. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей: Собр. избр. тр.М.: Изд-во АН СССР, 1959. Т. 3. 460 с.
12. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. М.: Мир, 1978. 806с.
13. Байдаков В. Г., Виноградов В. Е., Павлов П. А. Гомогенное зародышеобразование в жидком азоте при отрицательных давлениях. *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2016. Т. 150, вып. 4 (10). С. 728–737.
14. Доній О.М. Імітаційна модель структуроутворення при кристалізації. *Вісник Донбаської державної машинобудівної академії: зб. наук. пр.*. 2009. № 1 (15). С. 116–120.
15. Доний А.Н. Критический радиус зародыша твердой фазы при гомогенной кристаллизации металлов. *Вісник СевНТУ: зб. наук. пр.*. 2013, Вып. 137. С. 230-234.
16. Александров В. Д., Александрова О. В., Грицук И. В., и др. Этапы развития кластерно коагуляционной теории кристаллизации переохлажденных жидкостей. *Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури*. 2013. вип. 1(99). С. 21-31.
17. Кукушкин С.А., Осипов А.В. Термодинамика и кинетика фазовых переходов первого рода на поверхности твердых тел. *Химическая физика*. 1996. Т. 15, №9. С. 5-104.

18. Лежнин С. И., Чернов А. А. О росте новой фазы в веществе, находящемся в метастабильном состоянии. *Прикладная механика и техническая физика*. 2007. Т. 48, № 2. С. 75-80.
19. Воронцов А.Г. Моделирование зарождения и роста металлических наночастиц в процессе конденсации из пересыщенного пара. *Вестник ЮУрГУ*. 2009. № 22. С. 39-44.
20. Анисимов М. П. Нуклеация: теория и эксперимент. *Успехи химии*. 2003. Т. 72, №7. С. 664–705.
21. Kozlov V.M., Peraldo Bicelli L. Influence of Noncoherent nucleation on the formation of the polycrystalline structure of metals electrodeposited in the presence of surface-active agents. *Materials Chemistry and Physics*. 2000. Vol. 62, Issue 2. P. 158-163.
22. Асхабов А. М. Предзародышевые кластеры и неклассическое кристаллообразование. *Записки российского минералогического общества*. 2019. Ч. CXLVIII, № 6. С.1-13.
23. Байдаков В.Г., Типеев А.О. Кинетика зарождения жидкой фазы в растянутом ГЦК-кристалле: молекулярно-динамическое моделирование. *Физика твердого тела*. 2018. Т. 60, вып. 9. С. 1803-1810.
24. Пасичный Н., Ширинян А., Schmelzer J. Эволюция кластеров новой фазы на начальных этапах распада бинарного сплава в модифицированной теории зародышеобразования. *Укр. фіз. журн.* 2011. Т. 56, №2. С. 196-204.
25. Gunawardena G.; Hills G.; Montenegro I. ; Scharifker B. Electrochemical nucleation. i: general considerations. *J. electroanal. chem. interfacial electrochem.* 1982. Vol. 138, № 2. P. 225-239.
26. Budevski E., Staikov G., Lorenz W. J. *Electrochemical Phase Formation and Growth*. Weinheim : WILEY-VCH, 2008. 408 p.
27. Mostanyz J., Scharifker B. R., Saavedra K., and Borrás C. Electrochemical Nucleation and the Classical Theory: Overpotential and Temperature Dependence of the Nucleation Rate. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2008. Vol. 44, № 6. P. 652-658.

28. Bezzola A., Bales B. B., Petzold L. R., Alkire R. C. Numerical scaling studies of kinetically-limited electrochemical nucleation and growth with accelerated stochastic simulations. *Journal of the Electrochemical Society*. 2014. № 161(8). P. E3001-E3008.

29. Valov I., Sapezanskaia I., Nayak, A., and oth. Atomically controlled electrochemical nucleation at superionic solid electrolyte surfaces. *Nature Materials*. 2012. № 11(6). P. 530-535.

30. HUANG Xian-jie, YAN Hui, HUANG Shuai-shuai, YANG Fang-zu, TIAN Zhong-qun, ZHOU Shao-min. Electrochemical Nucleation of Invar Alloy on Glassy Carbon Electrode. *Journal of Electrochemistry*. 2017. Vol.23(1). P. 7-12.

31. Ковенский И. М., Поветкин В. В. *Металловедение покрытий: Учебник для вузов* М.: «СП Интермет Инжиниринг», 1999. 296 с.

32. Поветкин В. В., Ковенский И.М. *Структура электролитических покрытий*. М.: Металлургия. 1989. 136 с.

33. Zangari G. Electrodeposition of Alloys and Compounds in the Era of Microelectronics and Energy Conversion Technology. *Coatings*. 2015. №5. P. 195-218.

34. Girin O.B. Review—Electrochemical Phase Formation via a Supercooled Liquid State Stage: Metastable Structures and Intermediate Phases. *J. Electrochem. Soc.* 2022. 169. 092511.

35. Гирин О. Б., Воробьев Г. М. Изменение дифракции рентгеновских лучей, рассеянных металлами в процессе их электролитического осаждения. *Журнал физической химии*. 1988. Т. 62, №5. С. 1347–1349.

36. Girin O. B. Substructure Formation and Texture in Electrodeposits. *Journal of Electronic Materials*. 1995. Vol. 24, № 8. P. 947-953.

37. Girin O. B. Phenomenon of Precipitation of Metal Being Electrodeposited, Occurring via Formation of an Undercooled Liquid Metal Phase and its Subsequent Solidification. Part 1. Experimental Detection and Theoretical Grounding. *Materials Development and Processing*. Weinheim : WILEY-VCH, 2000. Vol. 8. P. 183-188.

38. Girin O. B. Phenomenon of Precipitation of Metal Being Electrodeposited, Occurring via Formation of an Undercooled Liquid Metal Phase and its Subsequent Solidification. Part 2. Experimental Verification. *Materials Development and Processing*. Weinheim : WILEY-VCH. 2000. Vol. 8. P. 189-194.



39. Гирин О. Б., Хлынцев В. П. Механизм образования жидкой фазы электроосаждаемых металлов. *Электронная обработка материалов*. 2000. № 3. С. 13-18.

40. Girin O. B. Phase and Structure Formation of Metallic Materials Electrodeposited via a Liquid State Stage: New Experimental Proof. *Defect and Diffusion Forum*. 2010. Vol. 303-304. P. 99-105.

41. Girin O. B. Phase Formation through a Stage of Liquid State in Metallic Materials Being Electrodeposited: Recent Experimental Proofs. *International Journal of Material Science*. 2012. Vol. 2, № 4. P. 108-118.

42. Girin O. B. Crystallographic Texture Formation in Metals being Electrodeposited at the External Force Influence. *American Journal of Materials Science*. 2014. Vol. 4, № 3. P. 150-158.

43. Girin O. B. Structure Features of Metals Obtained by Electrochemical Deposition and by Solidification from Liquid State in Saturated Hydrogen Environment. *Chemical and Materials Engineering*. 2014. Vol. 2, № 5. P. 119-126.

44. Girin O. B., Kuzyayev I. M. Dynamic Behavior of Gas Nano- Sized Bubbles in Liquid Phase of the Metal Being Electrodeposited. *Journal of Nano-and Electronic Physics*. 2016. Vol. 8, № 1. P. 01034-1- 01034-6.

45. Girin O. B. Further Evidence of Phase Formation through a Liquid State Stage in Metals Being Electrodeposited: Part 1. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2017. Vol. 53, № 2. P. 137-143.

46. Girin O. B. Further Evidence of Phase Formation through a Liquid State Stage in Metals Being Electrodeposited: Part 2. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2017. Vol. 53, № 3. P. 233-239.

47. Girin O. B. Further Evidence of Phase Formation through a Liquid State Stage in Metals Being Electrodeposited: Part 3. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2017. Vol. 53, № 4. P. 339-344.

48. Girin O. B. Electrochemical Amorphous Phase Formation in Metals. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2019. Vol. 54, № 2. P. 391-396.

49. Girin O. B. Electrochemical Phase Formation in Metals under Low Force: Part 1. Increase in the Density of Electrodeposits. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2022, Vol. 58, No. 3. P. 221–230.

50. Girin O. B. Electrochemical Phase Formation in Metals under Low Force: Part 2. Wavelike Flow of Surface Layers of Electrodeposits. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2022, Vol. 58, No. 4. P. 330–338.

51. Girin O. B. Electrochemical Phase Formation in Metals under Low Force: Part 3. Changes in the Shapes of Electrodeposits. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2022, Vol. 58, No. 5. P. 456–464.

52. Girin O. B. Electrochemical polymorphic phase formation in metals. *Acta Metallurgica Slovaca*. 2019. Vol. 27, № 3. P. 139-145.

53. Гирин О. Б., Захаров И. Д. Формирование интерметаллидов в металлических сплавах при электрохимической кристаллизации. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2010. № 4. С. 63–65.

54. Гирин О. Б., Величко М. Т. Возникновение химических соединений на границе между электроосаждаемым металлом и катодом. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2011. № 1/8. С. 25-28.

55. Гирин О. Б., Овчаренко В.И. Возникновение сфероцитов и пентагональных квазикристаллов в электроосаждаемых металлах. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2014. № 2/11. С. 30-34.

56. Girin O. B. Electrochemical quasicrystalline phase formation in metals. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. Vol. 56, №6. 2021. P. 1285-1293.

57. Girin O. B. Structural Features of Electrodeposited Metals as a Result of Ultra-Rapid Solidification of a Highly Supercooled Liquid Metal Phase. *Advances in Materials*. 2015. № 4(3-1). P. 33-40.

58. . Krastev Ts. Dobrovolska New examples of electrodeposited alloy systems with pattern formation. *Zastita Materijala*. 2016. Vol. 57, №1. P. 156- 165.

59. Кудако А. А., Воробьева Т. Н. Свойства покрытий никель – олово, осаждаемых из водных и неводных электролитов. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2022. №1. P. 72–82.

60. Yunfei Wang, Anthony Shoji Hall Room-Temperature Synthesis of Intermetallic Cu–Zn by an Electrochemically Induced Phase Transformation. *Chemistry of Materials*. 2021. 33 (18). P. 7309-7314.

61. Harindra Kumar Kannoja, Pradeep Dixit A review of intermetallic compound growth and void formation in electrodeposited Cu–Sn Layers for microsystems packaging. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2021. 32. P. 6742–6777.

62. Алов Н. В., Калмыков К. Б., Каменев А. И., Осколок К. В. Электрохимическая кристаллизация металлов при совместном осаждении меди и кадмия на поверхностях углесталловых электродов. *Вестн. моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2000. Т. 41, № 4. С. 244-246.

63. Rudnik E., Włoch G., Czernecka A. The influence of potential-current conditions on the electrodeposition of ni-sn alloys from acidic chloride-sulphate solution. *Archives of metallurgy and materials*. 2014 Vol. 59, Iss. 1. P. 195-198.

64. Armyanov S. Crystallographic structure and magnetic properties of electrodeposited cobalt and cobalt alloys. *Electrochimica Acta*. 2000. Vol. 45, Issue 20. P. 3323–3335.

65. Daljit Kaur, Dinesh K. Pandya Sujeet Chaudhary Texture changes in electrodeposited cobalt nanowires with bath temperature. *Journal of The Electrochemical Society*. 2012. Vol.159. P. 713-716.

66. Kozlov V. M., L. Peraldo Bicelli. Texture formation of electrodeposited fcc metals. *Materials chemistry and physics*. 2003 Vol. 77, №1. P. 289-293.

67. Козлов В.М., Калениченко В.В., Тимошенко В.Н. Образование двойниковой структуры при электрокристаллизации г.ц.к. металлов. *Теория и практика металлургии*. 2017. №1-2. С. 39-43.

68. Kozlov V. M. Role of Evolving Hydrogen in the Formation of Structural Imperfections in the Electrocrystallization of Nickel. *Elektrokhimiya* . 1982. Vol.18, №10. P.1353-1358.

69. SAHARI ALI, MOKHTARI SALIM Effect of pH at Early Formed Structures in Cobalt Electrodeposition. *Asian Journal of Chemistry*. 2013. Vol. 25, № 8. P. 4137-4140.

70. Tzipi Cohen-Hyams, Wayne D. Kaplan, Joseph Yahalom Structure of Electrodeposited Cobalt. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2002. №5. P. 75-78.

71. Козлов В.М., Калениченко В.В., Тимошенко В.Н. Текстура зарождения электроосажденных ОЦК металлов на индифферентной подложке. *Теория и практика металлургии*. 2017. №1-2. С. 35-38.

72. Elboughdiri N. Electrolytic Co-Deposition Mechanisms, Texture Layers, and Residual Stresses in Nanocomposite Coatings Processes: A Review. *Advances in Chemical Engineering and Science*. 2023. Vol.13. P. 79-92.

## РОЗДІЛ 2

### МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

#### 2.1 Методика приготування робочих розчинів

У роботі застосовувалася дистильована вода, отримана за допомогою дистильатора ДЭ-4-2. Для приготування робочих розчинів використовувалися реактиви, кваліфікація яких була не нижче ніж «чда». В зв'язку з тим, що для кожного розділу застосовувались різні електроліти, то їх склад та режими осадження наведено у кожному розділі.

#### 2.2 Метод одержання електролітичних покриттів

Електролітичні покриття металів та сплавів одержували зі стандартних або, в деяких випадках, з розроблених нами електролітів. Електроосадження проводили в гальваностатичному режимі. Осадження відбувалося за температури 20-80°C. Час осадження покриттів визначали за законом Фарадея (2.1):

$$m = k \cdot I \cdot \tau \cdot V_c \quad (2.1)$$

де  $k$  - електрохімічний еквівалент,

$I$  - струм, А;

$\tau$  - час, год;

$V_c$  - вихід за струмом.

Підтримка температурного режиму відбувалася за допомогою термостату (ВБ-1). Вихід за струмом визначали за допомогою мідного кулонометру.

#### 2.3 Метод дослідження морфології поверхні електролітичних покриттів

У растровому електронному мікроскопі (РЕМ) зображення об'єкта формується при скануванні його поверхні електронним зондом (діаметром до 5-10 нм), а джерелом інформації найчастіше служать відбиті й вторинні електрони.

Це визначає основні методичні особливості РЕМ. По-перше, стає можливим безпосереднє вивчення структури поверхні гальванічних покриттів у широкому діапазоні збільшень від 10 до 30000 і більше із досить високою роздільною здатністю ( $\sim 10$  нм). Отже, у багатьох випадках відпадає необхідність у спеціальних зразках, прозорих для електронного променя, – репліках і фольгах, методика готування яких складна й трудомістка (як при дослідженні структури на просвічуючому електронному мікроскопі (ПЕМ)). У більшості використовуваних у цей час мікроскопів стандартний зразок має діаметр  $\sim 20$  мм і висоту 10 мм, але можуть бути досліджені зразки багато менших розмірів. Їх підготовка, як правило, проста й полягає в очищенні поверхні від забруднень за допомогою різних розчинників в ультразвуковому диспергаторі. По-друге, у РЕМ досягається в сотні раз більша, ніж у ПЕМ, глибина фокуса, що дозволяє спостерігати об'ємне зображення структури й об'єктивно оцінювати просторову конфігурацію її елементів. Нарешті, РЕМ має у своєму розпорядженні цілий ряд аналітичних можливостей, які значно розширюють область її застосування й дозволяють одержувати різноманітну й унікальну інформацію.

У растровому мікроскопі (рис. 2.1) первинний пучок електронів, одержуваний за допомогою електронної гармати, прискорюється в полі високої напруги (до 50 кВ) і фокусується в зонд системою електромагнітних конденсорних лінз. Генератор сканування забезпечує синхронність переміщення електронного зонда за зразком і променя електронно-променевої трубки спостереження й фотореєстрації. Завдяки цьому кожна крапка на зразку відповідає певній крапці на екрані. Взаємодія первинного пучка електронів зі зразком приводить до ряду ефектів, зокрема до виникнення вторинних і відбитих електронів і характеристичного рентгенівського випромінювання. Вторинні й відбиті електрони вловлюються колектором і після відеопосилення використовуються для модуляції яскравості світіння електронно-променевої трубки, тобто створення зображення растра на об'єкті.

Вторинні електрони генеруються в приповерхніх шарах зразка із граничною товщиною для металів не більш 5 нм. На коефіцієнт емісії електронів суттєво впливає стан зразка, що створює локальний потенційний бар'єр. Зміна

кількості вторинних електронів залежно від топографії об'єкта приводить до утвору півтонів на екрані приладу й створює враження об'ємності зображення. Відбиті електрони виникають на глибині, у кілька раз перевищуючої глибину виникнення вторинних електронів.

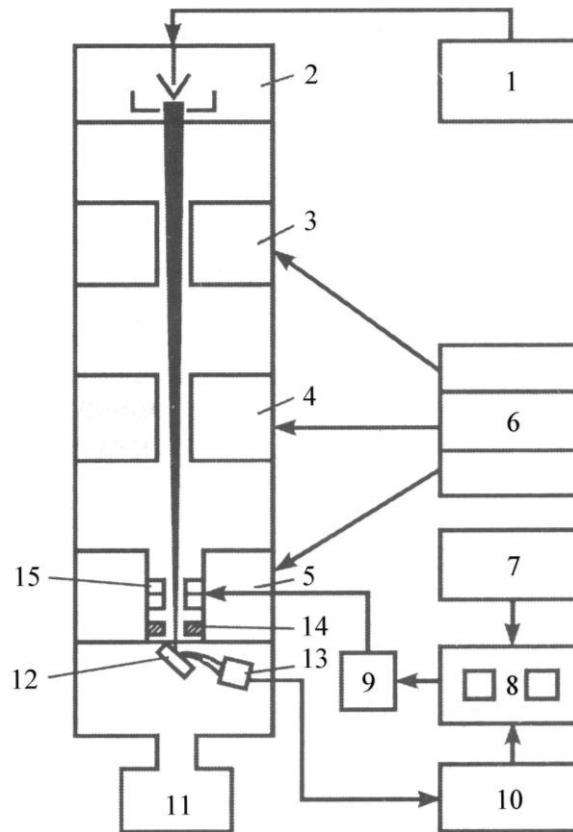


Рисунок 2.1 – Принципова схема растрового електронного мікроскопу:

1 – блок високої напруги; 2 – електронна пушка; 3-5 – конденсорні лінзи;  
 6 – блок живлення лінз; 7 – генератор сканування; 8 – екрани спостереження і фотореєстрації; 9 – блок регулювання збільшення; 10 – підсилювач відеосигналів;  
 11 – вакуумна система; 12 – зразок; 13 – колекторна система;  
 14 – стігматор; 15 – скануючі котушки [1]

Коефіцієнт відбиття залежить від атомного номера збудженого елемента, причому чим більше середній порядковий номер елементів ділянки зразка, тем більша кількість електронів відбивається від цієї ділянки. Ділянки з підвищеною емісією відбитих електронів виглядають на екрані більш світлими, а зображення в цілому має яскраво виражений чорно-білий контраст без півтонів і не створює

ефекту об'ємності. Однак оскільки утвір контрасту обумовлений різним хімічним складом зразка, по зображенню можна судити про розподіл елементів по поверхні. Крім того, розподіл щільності наведеного струму на зразку дає зображення в поглинених електронах, яке доповнює зображення у відбитих електронах і теж використовується для одержання контрасту, що залежить від порядкового номера елементів. Детектування електронів залежно від завдання дослідження дозволяє одержувати зображення в різних сигналах [1-3].

Морфологію поверхні покриттів вивчали з використанням растрового електронного мікроскопа РЕМ-106І, працюючого в режимі одержання зображення у вторинних електронах. Граничний залишковий тиск у колоні мікроскопа (в області гармати) не перевищував  $6,7 \cdot 10^{-4}$  Па, струм гармати становив 98 мА.

#### 2.4 Метод дослідження фазового складу електролітичних покриттів

При визначенні фазового складу електролітичних покриттів застосовували метод рентгеноструктурного аналізу.

Рентгеноструктурний метод є прямим і характеризується високою вірогідністю, швидкістю виконання й відносною дешевиною. Метод не вимагає великої кількості речовин, аналіз можна проводити без руйнування деталі.

Кожна фаза має свою кристалічну структуру та характеризується певним, властивим тільки даній фазі набором дискретних значень міжплощинних відстаней  $d/n$  від максимального й нижче. Як впливає із рівняння Вульфа-Брегга, кожному значенню міжплощинної відстані відповідає лінія на дифрактограмі від полікристалічного зразка під певним кутом  $\theta$  (при постійному значенні довжини хвилі  $\lambda$ ). У такий спосіб певному набору міжплощинних відстаней для кожної фази на дифрактограмі буде відповідати певна система ліній (дифракційних максимумів). Відносна інтенсивність цих ліній на дифрактограмі залежить насамперед від структури фази. Отже, визначивши місце розташування дифракційних максимумів на дифрактограмі (їх кут  $\theta$ ) і знаючи довжину хвилі



випромінювання, при якому була знята дифрактограма, можна визначити значення міжплощинних відстаней  $d/n$  за формулою Вульфа-Брегга (2.2):

$$\frac{d}{n} = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta} \quad (2.2)$$

На дифрактограмі перша лінія відповідає найбільшій міжплощинній відстані, остання лінія виходить для  $d_i$ , для якого ще  $d_i > \lambda/2$ , де  $\lambda$  – довжина хвилі використовуваного випромінювання, тому що при цьому за формулою Вульфа-Брегга  $\sin \theta < 1$ , тобто відбиття ще можливе.

Визначивши набір  $d/n$  досліджуваного матеріалу й зіставивши його з відомими заздалегідь даними  $d/n$  для чистих речовин, їх різних сполук, можна встановити яку фазу містить даний матеріал. Слід підкреслити, що визначається саме фази, а не хімічний склад, але останній іноді можна вивести, якщо існують додаткові дані про елементний склад тієї або іншої фази. Завдання якісного фазового аналізу значно полегшує якщо відомий хімічний склад досліджуваного матеріалу тому, що тоді можна зробити попередні припущення про можливих у цьому випадку фазах.

Для фазового аналізу головне – точно виміряти  $d/n$  і інтенсивність ліній. Дані про міжплощинні відстані для різних фаз можна знайти в спеціальних таблицях [3, 4].

Рентгенівський фазовий аналіз отриманих зразків виконували на модернізованому й автоматизованому рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 в  $\text{Cu-K}_\alpha$  випромінюванні ( $U = 30 \text{ kV}$  и  $I = 20 \text{ mA}$ ). Для виконання прецизійного рентгенофазового аналізу границі розділу між катодом і електроосадженим металом забезпечували такою умовою рентгенозйомки, при якій ця границя розділу строго стосувалася окружності рентгенівського дифрактометра, яка фокусується [5]. У результаті цього одержувана дифракційна картина створювалася рентгенівськими променями, відбитими від атомних площин матеріалу границі розділу між катодом і електроосадженим металом. Таку прецизійну фіксацію досліджуваного зразка в гоніометричній приставці щодо первинного рентгенівського пучка й окружності дифрактометра, яка фокусується,

здійснювали за допомогою розробленого контролера керування рентгенівською гоніометричною приставкою [5].

Ідентифікацію фаз виконували з використанням бази даних PDF-2 (Powder Diffraction File) Міжнародного центру дифракційних даних - ICDD (The International Centre for Diffraction Data).

## 2.5 Метод дослідження текстури покриттів

Рентгеноструктурний аналіз електролітичних осадів полягає в класифікації текстури, що виникає в покритті, побудові прямих полюсних фігур і визначенні осей переважного орієнтування зерен.

Побудова прямої полюсної фігури – це зображення гномостереографічної проекції певного сімейства площин  $\{hkl\}$  у всіх зернах полікристала на обрану площину зразка.

В даний час для побудови полюсних фігур застосовують дифрактометри, що дозволяють одержувати кількісні полюсні фігури [110]. Якщо плоский зразок знаходиться на дифрактометрі в правильному положенні, що фокусує, (фокусування по Бреггу-Брентано) під кутом  $\theta$  до первинного пучка, а лічильник – під кутом  $2\theta$  до нього, то інтенсивність, що реєструється детектором, пропорційна щільності нормалей  $\{hkl\}$  у напрямку бісектриси кута, утворений первинним і дифрагованим променями, тобто в напрямку нормалі до площини зразка. Для того щоб досліджувати щільність нормалей до тих же площин в інших напрямках, зразок повертають на кут  $\alpha$  навколо осі, що лежить на перетинанні екваторіальної площини гоніометра і площини зразка, і на кут  $\beta$  навколо нормалі до площини зразка (рис. 2.2).

Реєструючи інтенсивність нерухомим лічильником при різних значеннях  $\alpha$  і  $\beta$ , одержують величини, пропорційні щільності нормалей, що складає кути  $\alpha$  і  $\beta$  с нормаллю до площини зразка. Звичайно кут  $\alpha$  міняється дискретно, а  $\beta$  – безупинно. При повороті зразка на кут  $\alpha$  його площина виходить з положення, що фокусує, а інтенсивність, що реєструється детектором, знижується через дефокусировку. Щоб зменшити цей вплив, первинний пучок стискають уздовж

осі АВ (рис. 2.2) до висоти 1-2 мм, а для збільшення числа кристалітів в об'єму, що опромінюється, зразку додають зворотно-поступальний рух. Проте при куті нахилу  $\alpha > 60^\circ$  інтенсивність усе-таки зменшується через дефокусировку. Для того щоб увести виправлення на дефокусировку та одночасно побудувати кількісну полюсну фігуру, у тих же умовах проводять зйомку безтекстурного зразка (еталона).

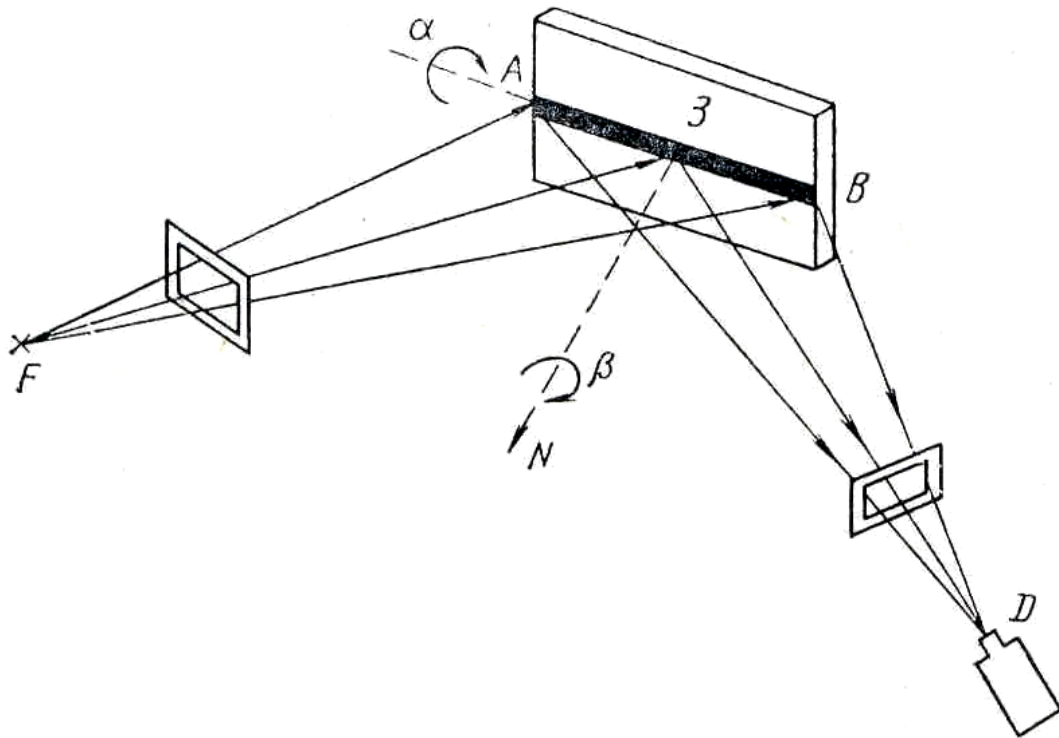


Рисунок 2.2 – Схема зйомки, яка використовується для побудови прямих полюсних фігур [4]: F – фокус рентгенівської трубки; З – зразок; D – детектор; N – нормаль до площини зразка

Побудову полюсної фігури проводять за допомогою полярної сітки Болдирева, розташованої так, що центр її збігається з проекцією нормалі до площини зразка, а площина паралельна площині зразка.

Аналіз прямих полюсних фігур проводять за допомогою стандартних стереографічних проекцій (сіток Закса). Пряму полюсну фігуру, що аналізується послідовно накладають на різні стандартні проекції кристала тієї ж кристалічної системи, прагнучи концентричним обертанням полюсної фігури домогтися того, щоб максимуми полюсної фігури співпали з виходами нормалей до тих площин

сімейства  $\{hkl\}$  на сітці Закса, для якого дана пряма полюсна фігура побудована. Якщо на якій-небудь стандартній проекції такий збіг знайдений, то індекси осі стандартної проекції визначають індекси кристалографічної площини  $(h_1k_1l_1)$ , рівнобіжної площини зразка, а індекси напрямку на основному колі, з якими при цьому збігається напрямок осі орієнтування, дають індекси осі текстури  $[u_1v_1w_1]$ .

При можливій наявності складної текстури всі максимуми прямої полюсної фігури не збігаються з проекціями площин  $\{hkl\}$  на одній стандартній проекції. Тоді підбирають іншу проекцію, по якій визначають орієнтування зерен  $(h_2k_2l_2)[u_2v_2w_2]$ , що відповідають вільним текстурним максимумам [3, 4].

Кристалографічну текстуру електроосаджених покриттів досліджували з використанням модернізованого рентгенівського дифрактометра ДРОН-2,0 в  $Cr-K_\alpha$  випромінюванні.

## 2.6 Методика визначення мікротвердості електролітичних покриттів

Мікротвердість покриттів визначали за допомогою мікротвердоміра ПМТ-3. Мікротвердомір ПМТ-3 являє собою мікроскоп, призначений для виміру мікротвердості металів, скла, абразивів, кераміки, мінералів і інших матеріалів [1].

Принцип дії приладу заснований на вдавненні алмазної піраміди в досліджуваний матеріал під певним навантаженням і виміру лінійної величини діагоналі отриманого відбитка. Число твердості (HV) визначається як частка від розподілу навантаження  $P$  (у кг) на бічну поверхню  $S$  ( $d$  мм<sup>2</sup>) відбитка в припущенні, що кути відбитка відповідають кутам піраміди.

Число твердості можна визначити підрахунком за формулою (2.3):

$$HV = \frac{1854 \cdot P}{C^2}, \quad (2.3)$$

де HV - число твердості в кг/мм<sup>2</sup>;

P - навантаження в г;

C - діагональ відбитка в мкм.

## 2.7 Методика виміру перехідного електричного опору

Для виміру перехідного опору між металевим струмопідводом та електродним матеріалом застосовували метод імпедансної спектроскопії.

Щоб здійснити дослідження електрохімічних і електрофізичних процесів в електрохімічній парі рідкий (твердий) катод-покриття застосовували метод імпедансної спектроскопії.

Змінне електричне поле є інформативним робочим інструментом у виявленні процесів при електролітичному осадженні металевих покриттів. Діапазон частот зовнішнього змінного електричного поля, що накладається на зразок, звичайно варіюється в межах від  $10^{-6}$  до  $10^{12}$  Гц. У такому діапазоні можливе вивчення діелектричних об'ємних властивостей зразків і електродних процесів, а саме – дослідження границі розділу металевий, металооксидний або напівпровідниковий електрод – електроліт. Параметри, одержувані зі спектрів імпедансу, звичайно діляться на дві категорії: ті, що належать матеріалу, такі як провідність, діелектрична проникність, рухливість зарядів, рівноважні концентрації заряджених часток і об'ємні швидкості генерації – рекомбінації зарядів; а також ті, які характеризують границі розділу – швидкість абсорбції, ємність інтерфейсу, коефіцієнти дифузії.

Сутність методу імпедансної спектроскопії полягає в подачі синусоїдального сигналу, що збуджується, малої амплітуди на досліджувану систему й вивченні викликаного їм сигналу-відгуку на виході. Імпеданс – це коефіцієнт зв'язку між двома величинами, що гармонічно змінюються в часі із частотою. Одну з мінливих величин умовно називають вхідною величиною, або збудженням, іншу – вихідною величиною, або відгуком. У рамках термодинаміки необоротних процесів вхідні величини ототожнюють, як правило, з узагальненими термодинамічними силами, вихідні – з термодинамічними потоками й використовують співвідношення взаємності потоків Онзагера. В електрохімічних системах роль узагальненої сили відіграє потенціал електрода, роль потоку – електричний струм (це імпеданс Фарадея). Виміри електрохімічного імпедансу і його залежність від частоти змінного струму

дозволяють досліджувати різні властивості електрохімічного ланцюга. Електрохімічний ланцюг може бути описаний шляхом конструювання електричної еквівалентної схеми з найпростіших елементів: опорів (резисторів) і ємностей (конденсаторів) і зіставлення її з експериментальними даними. При цьому активний опір відбиває вплив електричного опору електроліту, сповільненість переносу заряду через границю електрод-електроліт, сповільненість дифузії електрохімічно активних речовин, а ємнісний опір відбиває ємність подвійного електричного шару, дифузюю активних присутніх у системі компонентів, їх адсорбцію (десорбцію) на електроді.

В цьому випадку для оцінки параметрів і одержання інформації про процеси транспорту носіїв заряду проводиться зіставлення моделей [6, 7].

Аналіз перехідного електроопору на межі розділу металевий струмопідвід/літійевий електрод виконували на приладі аналітичний радіометр Voltalab PGZ301.

## 2.8 Метод дослідження корозійних властивостей

В техніці електрохімічних вимірювань широке застосування знайшов метод зняття поляризаційних кривих. Цей метод дозволяє кількісно судити з якою швидкістю протікають в певному агресивному середовищі електрохімічні реакції, які обумовлюють корозійний процес, вивчити кінетику електродних процесів, величину захисного струму при електрохімічному захисті, явище пасивності тощо. Для проведення корозійних досліджень нами використовувався потенціостатичний спосіб зняття поляризаційних кривих.

Потенціостатичний спосіб зняття поляризаційних кривих полягає в тому, що досліджуваний електрод штучно підтримується при постійному в часі потенціалі. Спостереження ведеться за зміною величини густини струму. На основі ряду вимірювань густини струму при різних потенціалах електрода будується поляризаційна потенціостатична крива, яка виражає залежність густини струму від потенціалу. Потенціостатичний метод вимірювань дозволяє одержати електрохімічні характеристики металу в пасивній ділянці та ділянці

перепасивації. У металів з різко вираженою схильністю до пасивації перехід із активного стану в пасивний супроводжується значним зменшенням густини струму зі зміною потенціалу. В пасивній ділянці швидкість розчинення металу не залежить від потенціалу і характеризується невеликою величиною густини струму. В першому випадку фіксується струм та вимірюється потенціал; в другому – заміряється струм при значеннях потенціалу, що вже встановилися. Зображення поляризаційних діаграм може відрізнитися, якщо анодний та катодний струми ( $I$ ) відкладаються в одному напрямку за віссю абсцис, а потенціал ( $E$ ) – за віссю ординат (рис. 2.3).

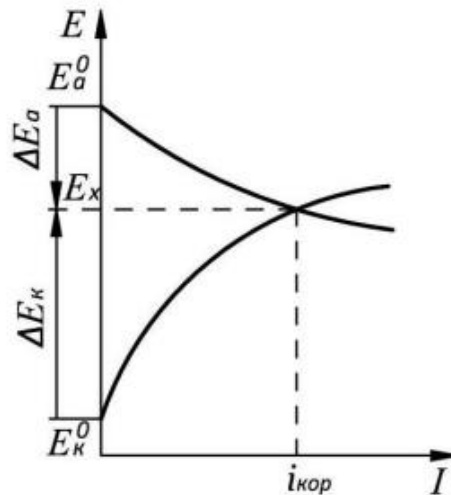


Рисунок 2.3 – Поляризаційна діаграма корозії:  $E_a^0$  та  $E_k^0$  – початкове значення потенціалів металу – аноду та окислювача – катоду;  $E_x$  – загальний (стаціонарний) потенціал корозії;  $i_{кор}$  – максимальний струм корозії [8]

Швидкість корозії ( $K$ ) розраховувалась за величиною корозійного струму, що протікає в корозійному гальванічному елементі, на основі закону Фарадея.

## 2.9 Метод дослідження адгезійної міцності

Адгезійну міцність полімерного покриття до мідної або нікелевої фольги досліджували із використанням високочутливого електротензометричного метода [9]. Для кількісної оцінки адгезійної міцності системи “полімерне покриття/металева фольга” застосовували величину зусилля, необхідного для

відшарування покриття від фольги по лінії певної довжини, перпендикулярної напрямку дії зусилля. Перед проведенням досліджень проводили калібрування тензодатчика при чутливості вимірювальної схеми пристрою 23 і 11 мкА. Похибка визначення величини адгезійної міцності полімерного покриття до металевої фольги не перевищувала 3 Н/м [9].

## 2.10. Список використаних джерел

1. Ковенский И. М., Поветкин В. В. *Металловедение покрытий: Учебник для вузов* М.: «СП Интермет Инжиниринг», 1999. 296 с.
2. *Электронная микроскопия в металлведении: Справочник* / А. В. Смирнова, Г. А. Кокорин, С. М. Полонская [и др.]. М. : Металлургия, 1985. 192 с.
3. Горелик С. С., Скаков Ю. А., Расторгуев Л. Н. *Рентгенографический и электронно-оптический анализ : учеб. пособие для студентов вузов. 4. изд. перераб. и доп.* М. : Мисис, 2002. 357 с.
4. *Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия* / Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков, А. Н. Иванов, Л. Н. Расторгуев. М.: Металлургия, 1982. 632 с.
5. Гирин О. Б., Величко М. Т. Возникновение химических соединений на границе между электроосаждаемым металлом и катодом. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2011. № 1/8. С. 25-28.
6. *Импедансная спектроскопия: теория и применение : учеб. пособие* / Ю. В. Емельянова, М. В. Морозова, З. А. Михайловская, Е. С. Буянова ; под общ. ред. Е. С. Буяновой. Екатеринбург : Издво Урал. ун-та, 2017. 156 с.
7. Першина К. Д., Каздобін К. О. *Спектроскопія імпедансу електролітичних матеріалів*. Київ: Освіта України, 2012. 224 с.
8. *Фізичні методи вивчення властивостей матеріалів : підручник* / Е.К. Посвятенко, Р.В. Будяк, О.В. Мельник, В.Г. Нікітін. - К. : НТУ, 2019. 184 с.



9. Дудка А. М., Гірін О. Б., Колесник Є. В. Кількісна оцінка адгезійної міцності тонкого покриття з металевою основою. *Строительство, материаловедение, машиностроение*. 2007. № 41, ч. 4. С. 14-16.

### РОЗДІЛ 3

## ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ВІДНОВЛЕННЯ ТА ФАЗОУТВОРЕННЯ МЕТАЛІВ ПРИ ЕЛЕКТРОКРИСТАЛІЗАЦІЇ НА ТВЕРДОМУ АБО РІДКОМУ КАТОДІ ОДНАКОВОГО ХІМІЧНОГО СКЛАДУ

### 3.1. Електрохімічні особливості виділення металів та сплавів на рідкому катоді

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 концепції електрохімічного фазоутворення через стадію переохолодженого рідкого стану.

У якості катода використовували легкоплавкий сплав Вуда з температурою плавлення  $68,5^{\circ}\text{C}$  наступного складу: вісмут – 50%, свинець – 25%, олово – 12,5% і кадмій – 12,5%. Метали (Ni, Co, Fe) і сплави (Fe-Cr, Fe-Cr-Ni) електрокристалізували при температурах  $65^{\circ}\text{C}$  (на твердому катоді) і  $75^{\circ}\text{C}$  (на рідкому катоді). Склад розчинів, які використовувались для електроосадження металів і сплавів представлений у табл. 3.1.

Електроосадження проводили в гальваностатичному режимі в комірці з горизонтальним розташуванням катода (рис. 3.1). Поляризаційні характеристики процесу електроосадження металів і сплавів отримували в потенціостатичному режимі з використанням електронного потенціостату.

Таблиця 3.1 – Склад розчинів для електроосадження металів і сплавів [1]

Метал або сплав	Склад електроліту, г/л
Ni	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O – 250 NaCl – 10 H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> – 30
Co	CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O – 250 H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> – 40 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 40
Fe	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O – 400 Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O – 100
Fe-Cr	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O – 40 Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O – 160 NH <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> COOH – 150 CrO <sub>3</sub> – 0,5
Fe-Cr-Ni	FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O – 30 NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O – 50 CrCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O – 170 NH <sub>4</sub> Cl – 200

Характерною рисою поляризаційних кривих виділення електроосаджуємих металів і сплавів є здви́г потенціалу катода в електропозитивну сторону при заміні твердого катода на рідкий [1]. Так, на рис. 3.2 представлені поляризаційні криві, що наочно демонструють описану особливість.

Така деполяризація катодного процесу обумовлена, очевидно, взаємодією металу, що виділяється, з металевими елементами рідкого катода. Особливо сильно деполяризація проявляється при утворенні інтерметалідів між нікелем або кобальтом, які електроосаджуються і металевими елементами рідкого катода (див. криві 1 на рис 3.2, (а) та рис. 3.2, (б) відповідно).

Зсув потенціалу в електропозитивну сторону на поляризаційних кривих при електрокристалізації металів на рідкому катоді (у порівнянні з

електрокристалізацією на твердому) свідчить про збільшення швидкості їх формування.

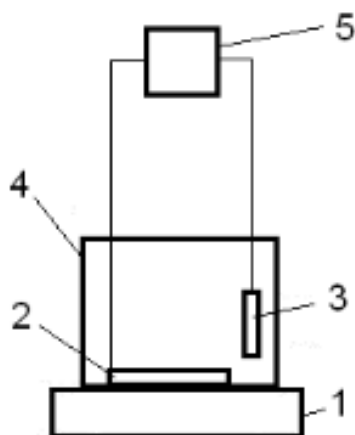
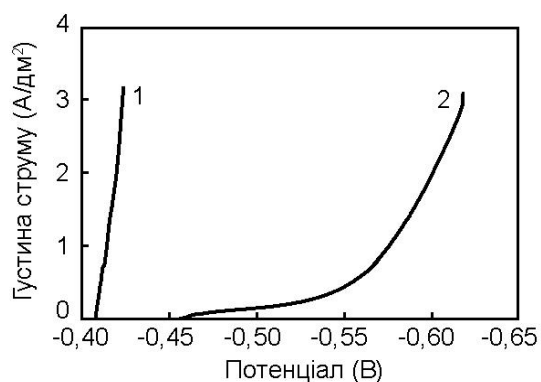
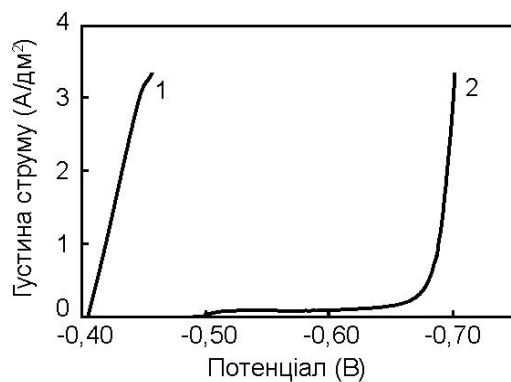


Рисунок 3.1 – Схема установки для електроосадження металів і сплавів на твердий або рідкий катод: 1 - нагрівальний елемент; 2 - катод; 3 - анод; 4 - електрохімічна комірка; 5 - джерело струму [1]



а



б

Рисунок 3.2 – Поляризаційні криві виділення електроосаджуємих нікелю (а) і кобальту (б) на рідкому (1) і твердому (2) катодах [1]

Дійсно, чим більше перенапруга виділення металу, тим повільніше протікає електрохімічна реакція на катоді, тобто тим з меншою швидкістю відбувається розряд іонів металу [2]. Тому, чим менше перенапруга виділення металу, тим більше швидкість його виділення.

3.2 Збільшення швидкості реакції електрохімічного відновлення іонів металів/сплавів при заміні твердого катода на рідкий однакового хімічного складу

Оскільки перенапруга виділення металу/сплаву на рідкому катоді менше, чим на твердому, то утворення металу/сплаву на рідкому катоді буде протікати швидше, чим на твердому. Цей результат дозволяє зробити припущення про збільшення швидкості реакції електрохімічного відновлення іонів електроосаджуваних 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 мають різний агрегатний стан, підтверджує зроблене припущення (табл. 3.2) [1]. Як видно з табл. 3.2, 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).

Таблиця 3.2 – Значення констант швидкостей реакцій електрохімічного відновлення іонів металів і сплавів на твердому ( $k_S$ ) і рідкому ( $k_L$ ) катодах однакового хімічного складу [1]

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

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

### 3.3 Особливості фазоутворення металів при електрокристалізації на твердому або рідкому катоді однакового хімічного складу

Відомо, що при електроосадженні металу на металевий катод на границі розділу між ними виникають хімічні сполуки, переважно інтерметаліди [3, 4]. Тоді у випадку існування обговорюваного механізму при заміні твердого катода на рідкий однакового хімічного складу слід очікувати, як інтенсифікації процесу формування інтерметалідів на границі розділу між катодом і електроосаджуваним металом, так і виникнення додаткових інтерметалідів, збагачених елементами катода.

Підставою для виникнення передбачуваних особливостей може служити наступне. Відомо, що коефіцієнт дифузії рідкого металу в кілька разів перевищує коефіцієнт дифузії металу у твердому стані в силу того, що атоми рідкого металу перебувають у збудженому стані [5]. З іншого боку, відомо, що коефіцієнт дифузії в металевій рідині на кілька порядків перевищує коефіцієнт дифузії в металі, що перебуває у твердому стані [6]. Тому, якщо обговорюване явище дійсно має місце, то при заміні твердого катода на рідкий однакового хімічного складу слід очікувати значного посилення взаємної дифузії атомів електроосаджуваного металу й катода.

У результаті посилення дифузійних процесів утворення інтерметалідів на границі розділу між рідким металевим катодом і електроосаджуваним металом повинне інтенсифікуватися, а номенклатура інтерметалідів, що формуються – суттєво розширитися. Причому додатково утворені інтерметаліди повинні бути збагачені елементами металевого катода. У зв'язку з цим інтенсифікація процесу формування інтерметалідів на границі розділу металевий катод /

електроосаджуємий метал і виникнення додаткових інтерметалідів, збагачених елементами катода, при заміні твердого катода на рідкий однакового хімічного складу буде демонструвати існування обговорюваного механізму. Для реалізації вищевикладеного припущення експерименти по електроосадженню металів виконували з використанням катода, виготовленого зі сплаву Вуда з температурою плавлення  $68,5^{\circ}\text{C}$  наступного складу: вісмут – 50%, свинець – 25%, олово – 12,5% і кадмій – 12,5%. Метали (Ni, Cu, Fe і Co) електроосаджували при температурах  $65^{\circ}\text{C}$  (на твердий катод) і  $75^{\circ}\text{C}$  (на рідкий катод).

Враховуючи невелику різницю в температурному режимі електроосадження металів на катод, що перебуває в різному агрегатному стані, прийняли, що така зміна температури (усього на  $10^{\circ}\text{C}$ ) не виявляє істотного впливу на формування їх структури. Умови електроосадження металів представлені в табл. 3.3. Тривалість процесу електроосадження кожного металу становила 2 с, що було обумовлено трьома причинами. По-перше, досліджувані особливості електрохімічного фазоутворення металів повинні були виявитися найбільш яскраво саме в початковий момент електроосадження.

Таблиця 3.3 – Склад електролітів і струмові режими електроосадження металів [7]

Метал	Склад електроліту, г/л	Густина струму, А/дм <sup>2</sup>
Ni	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O – 250 NaCl – 10 H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> – 30	0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0
Cu	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O – 250 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 50	0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0
Fe	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O – 400 Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O – 100	2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 12,0
Co	CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O – 250 H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> – 40 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 40	2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0

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.

### 3.4 Фазовий склад сплаву Вуда

У результаті попередніх експериментів установили, що фазовий склад сплаву Вуда, використовуваного в якості катода, описується дев'ятьма фазами: чотири металеві елементи Ві, Рб, Sn і Cd (табл. 3.4 і табл. 3.5), два інтерметаліда РбВі й Рб<sub>7</sub>Ві<sub>3</sub> (табл. 3.6) і три окисли РбО, Рб<sub>3</sub>О<sub>4</sub> і Ві<sub>4</sub>О<sub>7</sub> (табл. 3.7 і табл. 3.8) [7]. Внаслідок великої кількості таблиць вони містять експериментальні й довідкові дані тільки головної дифракційної характеристики зазначених фаз - міжплощинної відстані d/n.

Таблиця 3.4 – Експериментальні й довідкові дифракційні дані металів Рб і Ві у сплаві Вуда, використовуваного в якості катодів [7]

Ві			Рб		
HKL	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]	HKL	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]
1	2	3	4	5	6
012	0,326	0,328	111	0,285	0,285
110	0,226	0,227	200	0,2477	0,2475
113	0,1971	0,1971	220	0,1752	0,1750
024	0,1651	0,1651	311	0,1482	0,1493
107	0,1556	0,1556	222	0,1424	0,1429
116	0,1491	0,1491	400	0,1235	0,1238
211	0,1477	0,1477	331	0,1137	0,1136



Закінчення табл. 3.4

1	2	3	4	5	6
122	0,1444	0,1444	420	0,1105	0,1107
306	0,1093	0,1093	422	0,1009	0,1011
404	0,0934	0,0934	511	0,0953	0,0953

Таблиця 3.5 – Експериментальні й довідкові дифракційні дані металів Sn і Cd у сплаві Вуда, використовуваного в якості катодів [7]

Sn			Cd		
HKL	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]	HKL	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]
200	0,2915	0,2915	100	0,258	0,258
211	0,2020	0,2017	101	0,2345	0,2345
112	0,1485	0,1484	102	0,1900	0,1901
420	0,1303	0,1304	103	0,1515	0,1516
312	0,1205	0,1205	110	0,1490	0,1490
521	0,1025	0,1025	004	0,1404	0,1404
213	0,0983	0,0982	105	0,1029	0,1030
303	0,0931	0,0931	114	0,1022	0,1022
512	0,0929	0,0929	210	0,0976	0,0975
611	0,0918	0,0918	211	0,0961	0,0961

Таблиця 3.6 – Експериментальні й довідкові дифракційні дані інтерметалідів  $PbVi$  й  $Pb_7Vi_3$  у сплаві Вуда, використовуваного в якості катодів [7]

$PbVi$			$Pb_7Vi_3$		
HKL	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]	HKL	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]
213	0,334	0,334	100	0,3036	0,3035
312	0,2890	0,2891	101	0,2688	0,2689
303	0,2760	0,2769	102	0,2086	0,2097
402	0,2360	0,2360	110	0,1752	0,1753
412	0,2296	0,2296	103	0,1634	0,1630
306	0,2002	0,2002	112	0,1500	0,1500
602	0,1617	0,1617	201	0,1470	0,1469
219	0,1560	0,1559	202	0,1340	0,1345
408	0,1497	0,1495	104	0,1308	0,1307
624	0,1447	0,1447	203	0,1190	0,1193

Таблиця 3.7 – Експериментальні й довідкові дифракційні дані окислів  $PbO$  і  $Pb_3O_4$  у сплаві Вуда, використовуваного в якості катодів [7]

$PbO$			$Pb_3O_4$		
HKL	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]	HKL	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]
1	2	3	4	5	6
110	0,2801	0,2800	311	0,2566	0,2565
002	0,2509	0,2510	332	0,1760	0,1755
211	0,1678	0,1680	521	0,1588	0,1588
103	0,1548	0,1550	540	0,1375	0,1376
203	0,1281	0,1280	612	0,1325	0,1325

1	2	3	4	5	6
312	0,1121	0,1120	632	0,1217	0,1219
321	0,1080	0,1080	712	0,1168	0,1165
005	0,1001	0,1000	642	0,1145	0,1145
105	0,0970	0,0970	444	0,1131	0,1130
323	0,0920	0,0920	651	0,1113	0,1112

Таблиця 3.8 – Експериментальні й довідкові дифракційні дані окисла  $\text{V}_4\text{O}_7$  у сплаві Вуда, використовуваного в якості катодів [7]

$\text{V}_4\text{O}_7$		
HKL	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]
221	0,3926	0,3930
400	0,3871	0,3875
312	0,2439	0,2444
223	0,1778	0,1778
751	0,1717	0,1716
880	0,1370	0,1370
314	0,1352	0,1355
881	0,1333	0,1331
933	0,1231	0,1232
644	0,1178	0,1179

Дифракційні максимуми вищевказаних фаз, представлені на рис. 3.3, на наступних рисунках позначатися не будуть, щоб не ускладнювати ідентифікацію інтерметалідів, виникнення яких очікується.

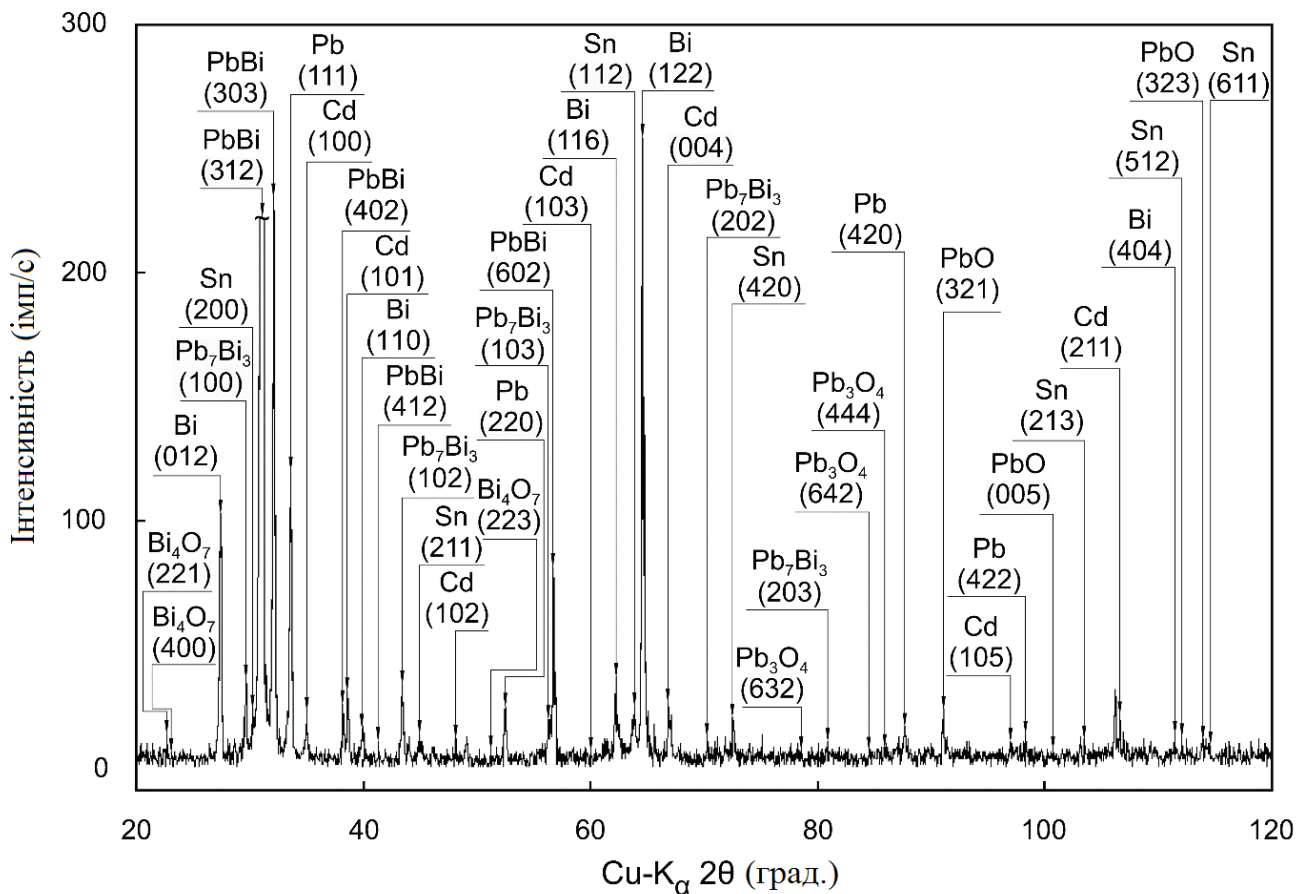
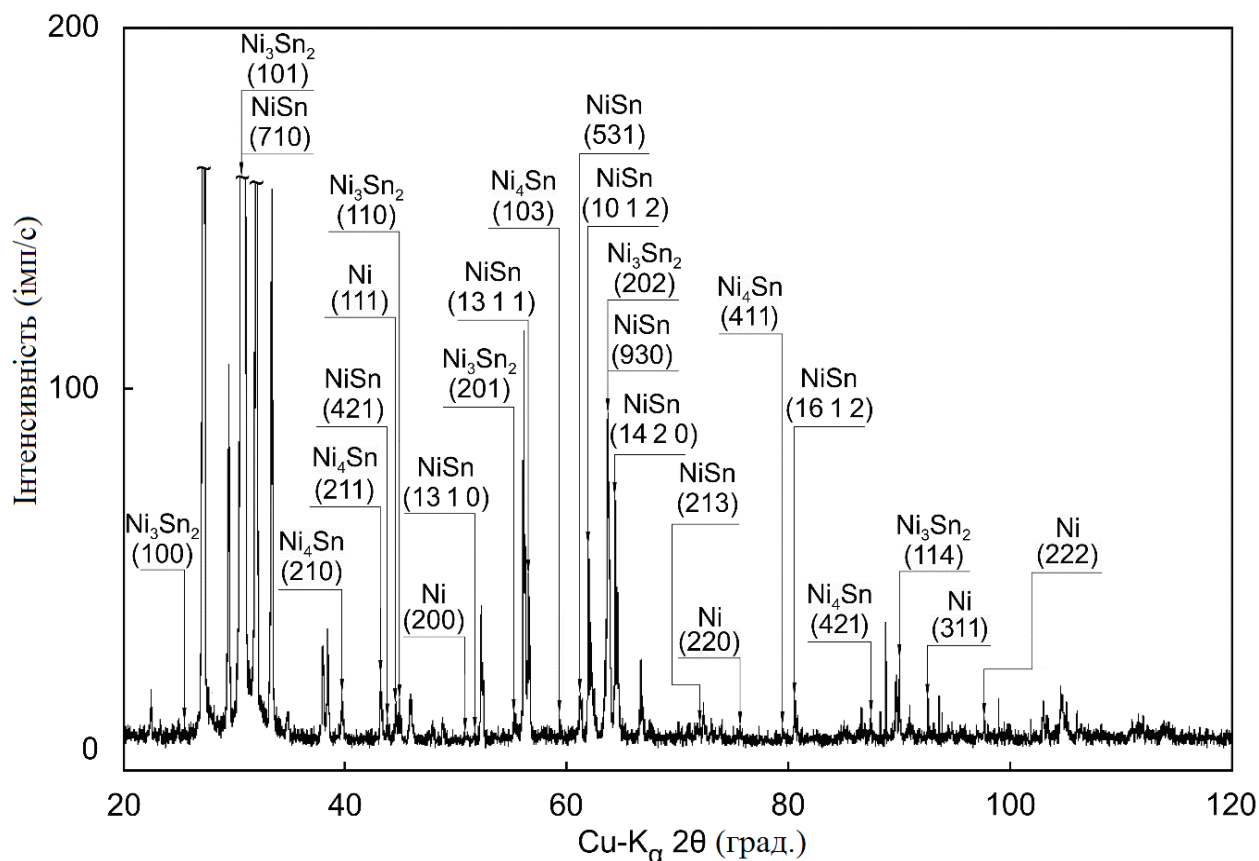


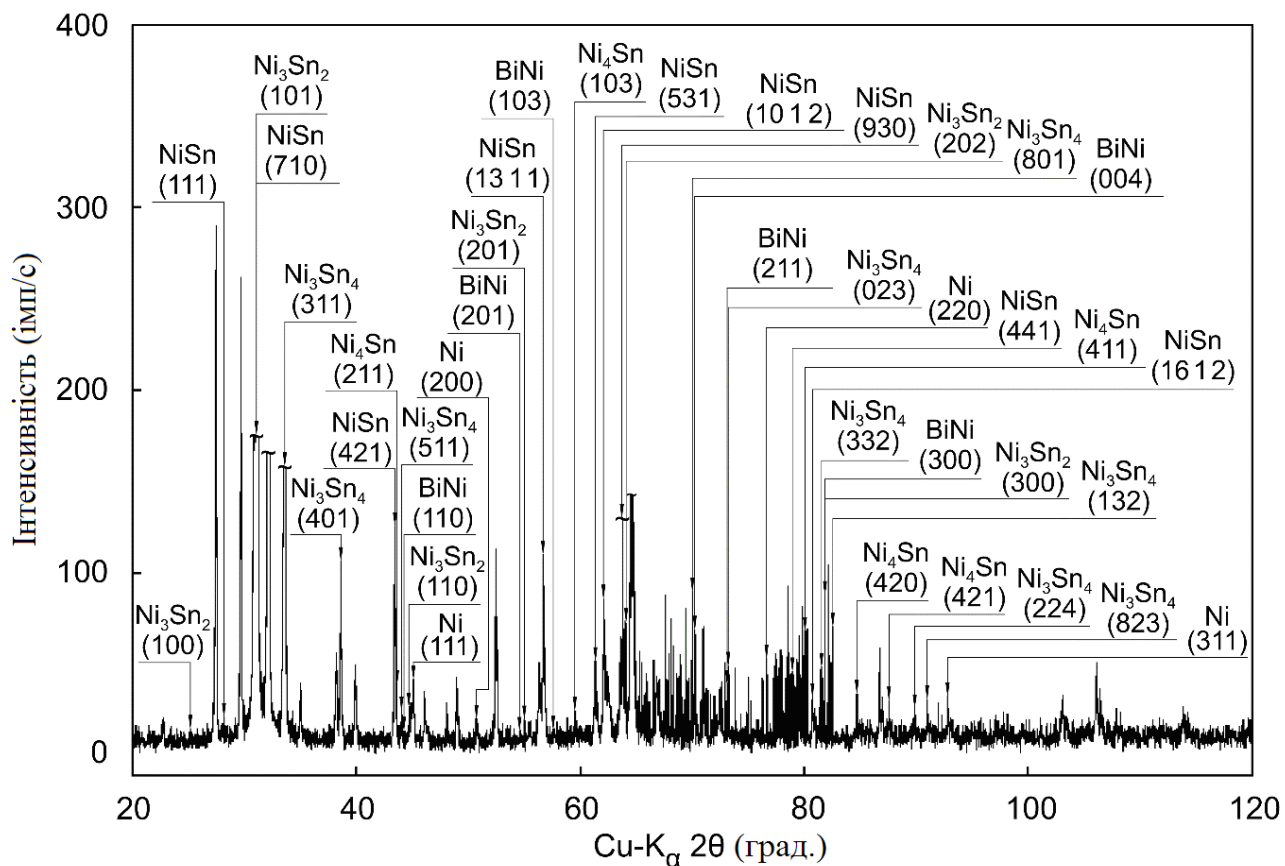
Рисунок 3.3 – Дифрактограма сплаву Вуда, використуваного в якості катода [7]

### 3.5 Фазоутворення нікелю

Результати виконаних експериментів підтвердили зроблені припущення. Дійсно, електрохімічне фазоутворення досліджуваних металів на рідкому катоді супроводжується більш інтенсивним формуванням інтерметалідів на границі розділу катод/метал у порівнянні з їх фазоутворенням на твердому катоді. Так, аналіз дифрактограми нікелю, електрокристалізованого на сплаві Вуда, що перебуває у твердому стані (рис. 3.4, а), свідчить про виникнення на границі розділу між катодом і нікелем трьох фаз (поряд із цілком очікуваною фазою Ni). Ці фази ідентифіковані як інтерметаліди нікелю з оловом: Ni<sub>4</sub>Sn, Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> і NiSn (табл. 3.9 і табл. 3.10), мольна частка елемента катода (Sn) у яких становить 20, 40 і 50% відповідно.



а



б

Рисунок 3.4 – Дифрактограми нікелю, електрокристалізованого на твердому (а) або рідкому (б) катодах зі сплаву Вуда при густині струму  $1,0 \text{ А/дм}^2$  [7]

Таблиця 3.9 – Експериментальні й довідкові дифракційні дані інтерметалічних сполук  $Ni_4Sn$  і  $Ni_3Sn_2$ , сформованих на границі розділу між твердим катодом зі сплаву Вуда й електроосадженим нікелем [7]

$Ni_4Sn$			$Ni_3Sn_2$		
Н К L	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]	Н К L	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]
0 0 2	0,244	0,244	1 0 0	0,352	0,351
2 1 0	0,230	0,229	1 0 1	0,2902	0,2902
2 1 1	0,207	0,208	0 0 2	0,2576	0,2577
1 1 2	0,202	0,202	1 0 2	0,2077	0,2075
1 0 3	0,157	0,155	1 1 0	0,2036	0,2036
4 1 1	0,120	0,120	2 0 1	0,1667	0,1667
4 2 0	0,1146	0,1143	2 0 2	0,1455	0,1458
4 2 1	0,1113	0,1113	2 1 1	0,1287	0,1287
4 1 2	0,1105	0,1105	2 0 3	0,1226	0,1225
2 0 4	0,1100	0,1099	1 1 4	0,1089	0,1089

Слід зазначити, що факт виникнення вищевказаних інтерметалідів у процесі електрохімічного фазоутворення нікелю на твердому сплаві Вуда вже свідчить про проходження нікелем стадії рідкого стану. Це обумовлене тим, що виявлені проміжні фази  $Ni_4Sn$ ,  $Ni_3Sn_2$  і  $NiSn$  мають тетрагональну, гексагональну й орторомбічну решітки відповідно (табл. 3.11), які принципово відрізняються від гранецентричної кубічної решітки нікелю й об'ємноцентрованої тетрагональної решітки олова. Формування вищевказаних інтерметалідів, кристалічні решітки яких відрізняються від решіток вихідних металів, взаємодіючих протягом усього 2 с, не могло відбуватися інакше, як шляхом кристалізації рідких кластерів нікелю, збагачених атомами олова.

При електрокристалізації нікелю на рідкому катоді процес формування інтерметалідів  $\text{Ni}_4\text{Sn}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  і  $\text{NiSn}$  значно підсилюється, про що свідчить збільшення інтенсивності дифракційних максимумів цих фаз при відсутності ефектів екстинкції й текстуроутворення (рис. 3.4, б).

Таблиця 3.10 – Експериментальні й довідкові дифракційні дані інтерметалічної сполуки  $\text{NiSn}$ , сформованої на границі розділу між твердим катодом зі сплаву Вуда й електроосадженим нікелем [7]

NiSn		
Н К L	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]
7 1 0	0,2905	0,2903
4 2 1	0,2067	0,2067
1310	0,1771	0,1770
13 1 1	0,1624	0,1624
5 3 1	0,1516	0,1515
10 1 2	0,1501	0,1500
9 3 0	0,1461	0,1461
14 2 0	0,1450	0,1448
2 1 3	0,1311	0,1311
16 1 2	0,1192	0,1192

Як видно з рис. 3.4, б, крім вищевказаних інтерметалідів на границі розділу рідкий катод / нікель виникли додаткові інтерметаліди:  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  і  $\text{BiNi}$  (табл. 3.12). При цьому інтерметалід  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  характеризується підвищеною мольною часткою олова (57%). У табл. 3.11 додаткові інтерметаліди, що з'явилися в результаті фазоутворення металів на рідкому катоді, позначені символом (add).

Слід зазначити, що крім інтерметалідів, утворених у результаті взаємодії нікелю, що осаджується, і елемента катода (Sn), виник додатковий інтерметалід  $\text{BiNi}$ , який утворився внаслідок взаємодії нікелю та іншого елемента катода (Bi).

Мольна частка вісмуту в інтерметаліді BiNi досить висока й становить 50% (табл. 3.11).

Таблиця 3.11 – Характеристики інтерметалідів, що виникли при електрокристалізації металів на катодах зі сплаву Вуда, що перебувають у двох різних агрегатних станах [7]

Метал	Агрегатний стан катода	Інтерметалід	Кристалічна система	Мольна доля елемента катода
1	2	3	4	5
Ni	твердий	Ni <sub>4</sub> Sn	тетрагональна	20% Sn
		Ni <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>	гексагональна	40% Sn
		NiSn	орторомбічна	50% Sn
	рідкий	Ni <sub>4</sub> Sn	тетрагональна	20% Sn
		Ni <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>	гексагональна	40% Sn
		NiSn	орторомбічна	50% Sn
		Ni <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub> (add)	моноклінна	57% Sn
		BiNi (add)	гексагональна	50% Bi
	Cu	твердий	Cu <sub>2</sub> Cd	гексагональна
Cu <sub>5</sub> Cd <sub>8</sub>			кубічна	62% Cd
Cu <sub>3</sub> Sn			орторомбічна	25% Sn
рідкий		Cu <sub>2</sub> Cd	гексагональна	33% Cd
		Cu <sub>5</sub> Cd <sub>8</sub>	кубічна	62% Cd
		Cu <sub>3</sub> Sn	орторомбічна	25% Sn
		Cu <sub>4</sub> Cd <sub>3</sub> (add)	тетрагональна	43% Cd
		Cd <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub> (add)	кубічна	43% Cd
		Cd <sub>10</sub> Cu <sub>3</sub> (add)	гексагональна	77% Cd
		Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub> (add)	моноклінна	45% Sn
Fe	твердий	Fe <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>	ромбоедрична	40% Sn
	рідкий	Fe <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>	ромбоедрична	40% Sn
		FeSn (add)	гексагональна	50% Sn



1	2	3	4	5
Co	твердий	Co <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub> hex	гексагональна	40% Sn
		Co <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub> ortho	орторомбічна	40% Sn
		CoSn <sub>2</sub>	тетрагональна	67% Sn
		CoSn <sub>3</sub> tetra	тетрагональна	75% Sn
	рідкий	Co <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub> hex	гексагональна	40% Sn
		Co <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub> ortho	орторомбічна	40% Sn
		CoSn <sub>2</sub>	тетрагональна	67% Sn
		CoSn <sub>3</sub> tetra	тетрагональна	75% Sn
		CoSn <sub>3</sub> ortho (add)	орторомбічна	75% Sn

Таблиця 3.12 – Експериментальні й довідкові дифракційні дані інтерметалічних сполук Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> і BiNi, що сформувались на границі розділу між рідким катодом зі сплаву Вуда й електроосадженим нікелем [7]

Ni <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub>			BiNi		
Н К L	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]	Н К L	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]
3 1 1	0,267	0,268	1 1 0	0,204	0,204
4 0 1	0,233	0,233	2 0 1	0,168	0,168
5 1 1	0,206	0,206	1 1 2	0,162	0,162
8 0 1	0,1345	0,1345	1 0 3	0,160	0,160
0 2 3	0,1292	0,1290	2 0 2	0,149	0,148
1 1 4	0,1220	0,1220	0 0 4	0,134	0,134
3 3 2	0,1181	0,1180	2 1 1	0,1296	0,1296
1 3 2	0,1169	0,1170	2 0 3	0,1257	0,1257
2 2 4	0,1090	0,1090	2 1 2	0,1196	0,1196
8 2 3	0,1080	0,1080	3 0 0	0,1177	0,1178

Отже, при заміні твердого катода сплаву Вуда на рідкий із цього ж сплаву електрохімічне фазоутворення нікелю супроводжувалося наступними ефектами:

- посиленням процесу формування інтерметалідів, що виникли при взаємодії нікелю з елементом катода (оловом), у порівнянні з фазоутворенням на твердому катоді;
- утворенням додаткових інтерметалідів, збагачених елементами катода (оловом і вісмутом).

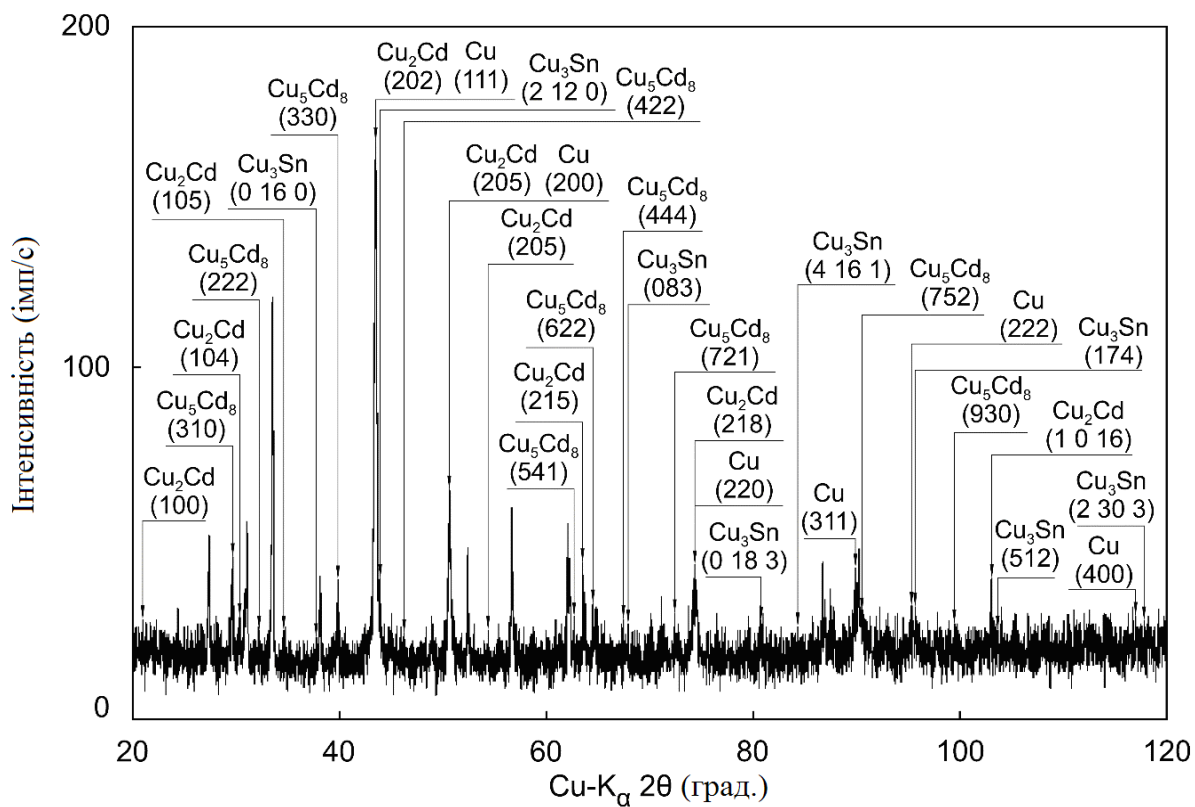
### 3.6 Фазоутворення міді

Аналогічні особливості електрохімічного фазоутворення на рідкому катоді характерні й для електроосаджуємої міді. Так, на дифрактограмах міді, електрокристалізованої на твердому катоді зі сплаву Вуда (рис. 3.5, а), зафіксоване крім цілком очікуваної фази Cu три інтерметаліда: два інтерметаліда ( $Cu_2Cd$  і  $Cu_5Cd_8$ ) виникли в результаті взаємодії міді з кадмієм (табл. 3.13) і один ( $Cu_3Sn$ ) сформувався як результат взаємодії міді з оловом (табл. 3.14).

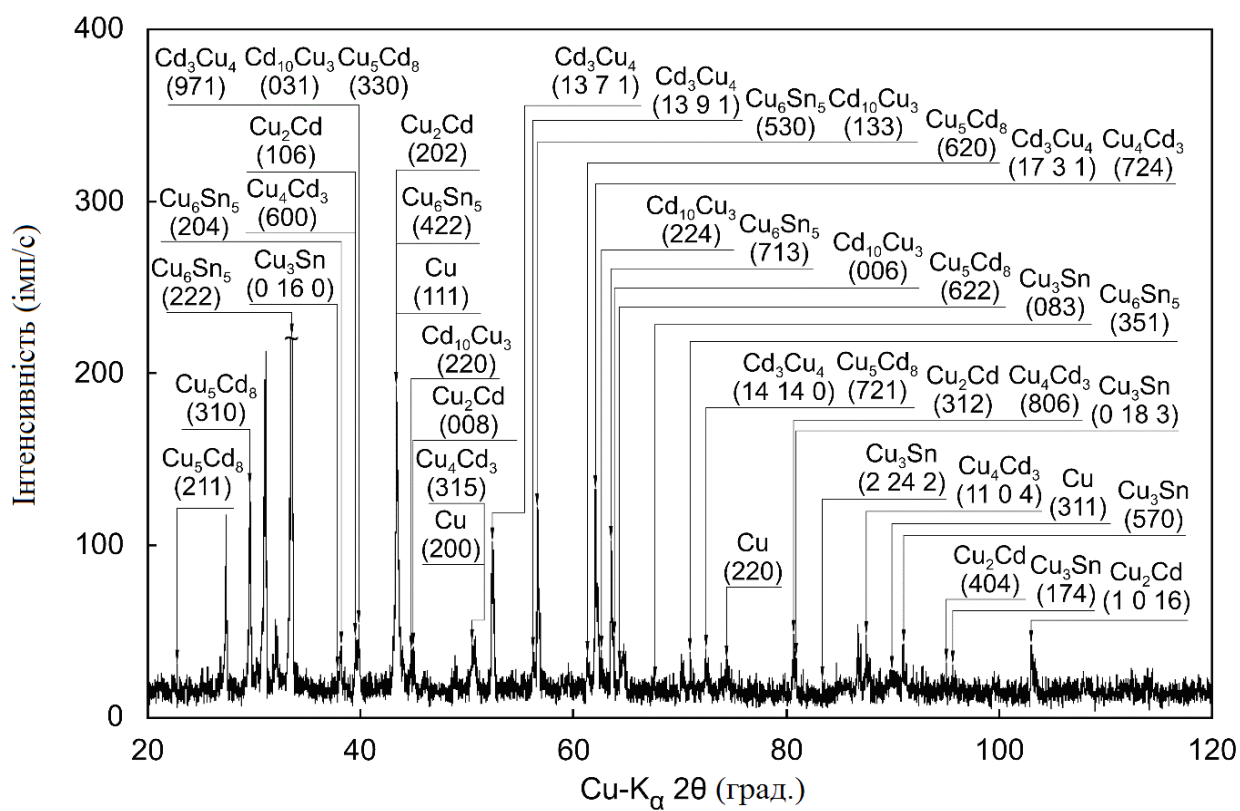
Формування виявлених інтерметалідів протягом незначного проміжку часу електроосадження міді (2 с) на твердий сплав Вуда не може бути обумовлене нічим іншим, як кристалізацією міді з рідкого стану, збагаченого атомами кадмію або олова.

Природно, заміна твердого катода зі сплаву Вуда на рідкий катод такого ж складу буде сприяти подальшому збагаченню рідких кластерів міді атомами кадмію або олова, що приведе не тільки до більш інтенсивного формування виявлених інтерметалідів, але й до виникнення додаткових інтерметалідів з підвищеною мольною часткою елементів рідкого катода, що й спостерігали експериментально.

Мольна частка елемента катода (Cd) у утворених інтерметалідах  $Cu_2Cd$  і  $Cu_5Cd_8$  склала 33 і 62% відповідно, а мольна частка елемента катода (Sn) в інтерметаліді  $Cu_3Sn$  - 25% (табл. 3.11).



а



б

Рисунок 3.5 – Дифрактограми міді, електрокристалізованої на твердому (а) або рідкому (б) катодах зі сплаву Вуда при густині струму  $1,0 \text{ А/дм}^2$  [7]

Таблиця 3.13 – Експериментальні й довідкові дифракційні дані інтерметалічних сполук  $\text{Cu}_2\text{Cd}$  і  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$ , сформованих на границі розділу між твердим катодом зі сплаву Вуда й електроосадженою міддю [7]

$\text{Cu}_2\text{Cd}$			$\text{Cu}_5\text{Cd}_8$		
Н К L	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]	Н К L	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]
1 0 0	0,433	0,432	3 1 0	0,3029	0,3031
1 0 4	0,295	0,295	2 2 2	0,2768	0,2768
1 0 5	0,259	0,259	3 3 0	0,2257	0,2259
2 0 2	0,2090	0,2093	4 2 2	0,1960	0,1958
2 0 5	0,1807	0,1807	5 4 1	0,1480	0,1480
2 0 6	0,1690	0,1690	6 2 2	0,1446	0,1446
2 1 5	0,1461	0,1463	4 4 4	0,1385	0,1384
2 1 8	0,1274	0,1274	7 2 1	0,1305	0,1305
4 0 0	0,1085	0,1085	7 5 2	0,1086	0,1086
1 0 16	0,0985	0,0986	9 3 0	0,1011	0,1011

Таблиця 3.14 – Експериментальні й довідкові дифракційні дані інтерметалічної сполуки  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ , сформованої на границі розділу між твердим катодом зі сплаву Вуда й електроосадженою міддю [7]

$\text{Cu}_3\text{Sn}$		
Н К L	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]
1	2	3
0 16 0	0,238	0,238
0 0 2	0,2161	0,2160
2 12 0	0,2078	0,2080
0 8 3	0,1380	0,1380

Закінчення таблиці 3.14

1	2	3
0 18 3	0,1190	0,1190
2 24 2	0,1160	0,1160
4 16 1	0,1149	0,1150
1 7 4	0,1039	0,1040
5 1 2	0,0980	0,0980
2 30 3	0,0900	0,0900

Дійсно, як видно з рис. 3.5, б, при електрокристалізації міді на рідкому катоді зі сплаву Вуда процес формування інтерметалідів  $\text{Cu}_2\text{Cd}$ ,  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$  і  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  на границі розділу катод / мідь підсилюється, про що свідчить збільшення інтенсивності їх дифракційних максимумів (при відсутності ефектів екстинкції й текстуроутворення). Крім інтерметалідів  $\text{Cu}_2\text{Cd}$  і  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$  виникли додаткові інтерметаліди  $\text{Cu}_4\text{Cd}_3$ ,  $\text{Cd}_3\text{Cu}_4$  і  $\text{Cd}_{10}\text{Cu}_3$  (табл. 3.15 і табл. 3.16), мольна частка Cd у яких склала 43, 43 і 77% відповідно (табл. 3.11). Крім того, поряд з інтерметалідом  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  виник додатковий інтерметалід  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  (табл. 3.17), мольна частка Sn у якому склала 45%. Отже, при заміні твердого катода на рідкий однакового хімічного складу при електрокристалізації міді відбувається інтенсифікація процесу утворення інтерметалідів і виникають додаткові інтерметаліди, збагачені елементами рідкого катода.

Таблиця 3.15 – Експериментальні й довідкові дифракційні дані інтерметалічних сполук  $\text{Cu}_4\text{Cd}_3$  і  $\text{Cd}_3\text{Cu}_4$ , що виникли на границі розділу між рідким катодом зі сплаву Вуда й електроосадженою міддю [7]

$\text{Cu}_4\text{Cd}_3$			$\text{Cd}_3\text{Cu}_4$		
Н К L	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]	Н К L	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]
1	2	3	4	5	6
1 1 3	0,3132	0,3130	5 3 3	0,395	0,395
5 1 1	0,2597	0,2597	8 0 0	0,3231	0,3230

## Закінчення таблиці 3.15

1	2	3	4	5	6
6 0 0	0,2280	0,2283	9 7 1	0,2264	0,2259
3 0 4	0,2184	0,2184	13 7 1	0,1747	0,1748
3 1 5	0,1808	0,1810	13 9 1	0,1636	0,1634
7 2 4	0,1496	0,1500	14 8 2	0,1593	0,1593
7 7 1	0,1371	0,1371	17 3 1	0,1496	0,1496
10 5 1	0,1216	0,1217	16 8 8	0,1320	0,1320
11 0 4	0,1114	0,1114	14 14 0	0,1305	0,1306
6 6 9	0,0912	0,0912	17 11 3	0,1264	0,1264

Таблиця 3.16 – Експериментальні й довідкові дифракційні дані інтерметалічних сполук  $Cd_{10}Cu_3$  і  $Cu_6Sn_5$ , що виникли на границі розділу між рідким катодом зі сплаву Вуда й електроосадженою міддю [7]

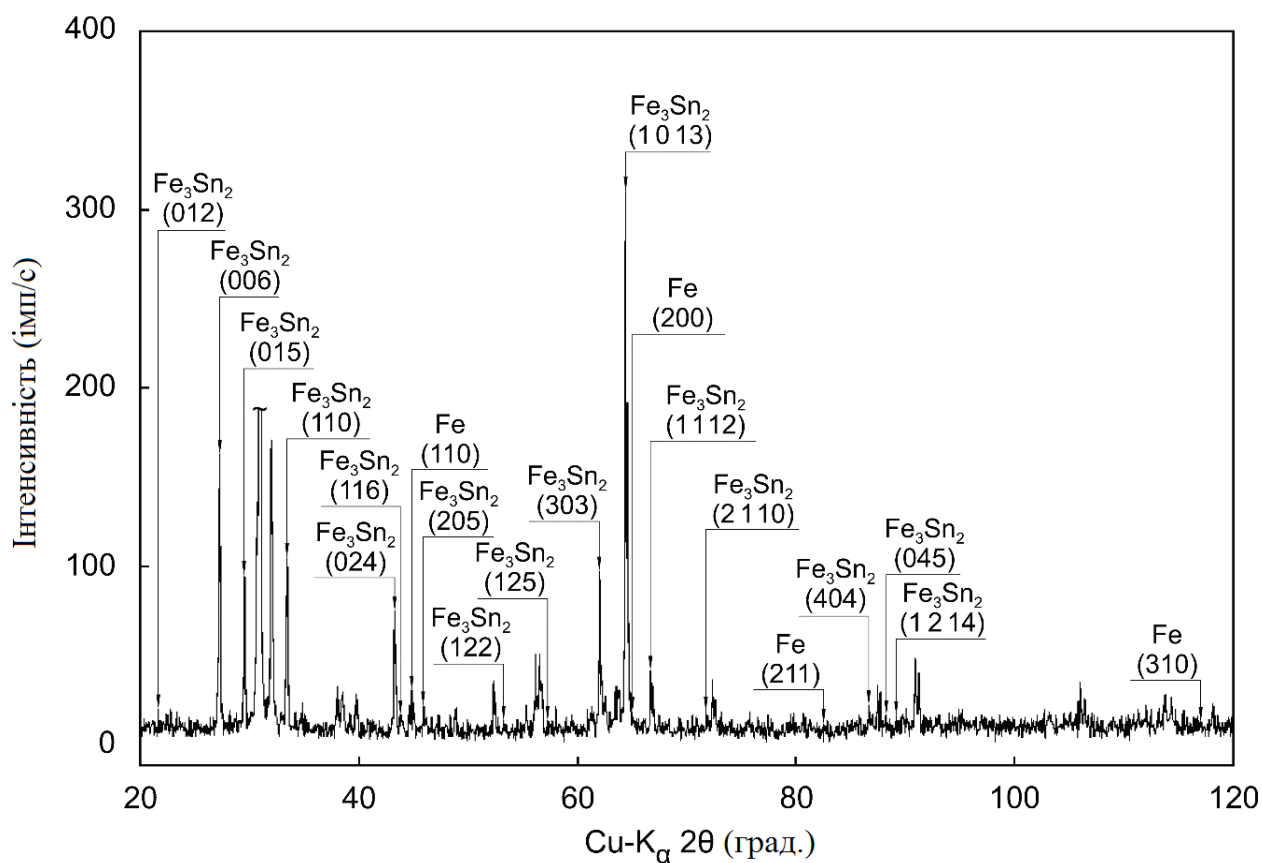
$Cd_{10}Cu_3$			$Cu_6Sn_5$		
Н К L	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]	Н К L	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]
0 2 2	0,2742	0,2742	1 1 3	0,2762	0,2762
0 3 1	0,2264	0,2265	2 2 2	0,2675	0,2679
0 2 3	0,2246	0,2246	2 0 4	0,2358	0,2358
2 2 0	0,2027	0,2030	1 3 2	0,2102	0,2103
2 2 2	0,1841	0,1841	4 2 2	0,2087	0,2089
1 3 3	0,1625	0,1622	5 3 0	0,1625	0,1623
0 2 5	0,1567	0,1567	2 2 5	0,1575	0,1575
2 2 4	0,1486	0,1488	7 1 3	0,1465	0,1465
0 0 6	0,1459	0,1459	6 2 3	0,1381	0,1379
0 5 2	0,1338	0,1338	3 5 1	0,1329	0,1329

### 3.7 Фазоутворення заліза

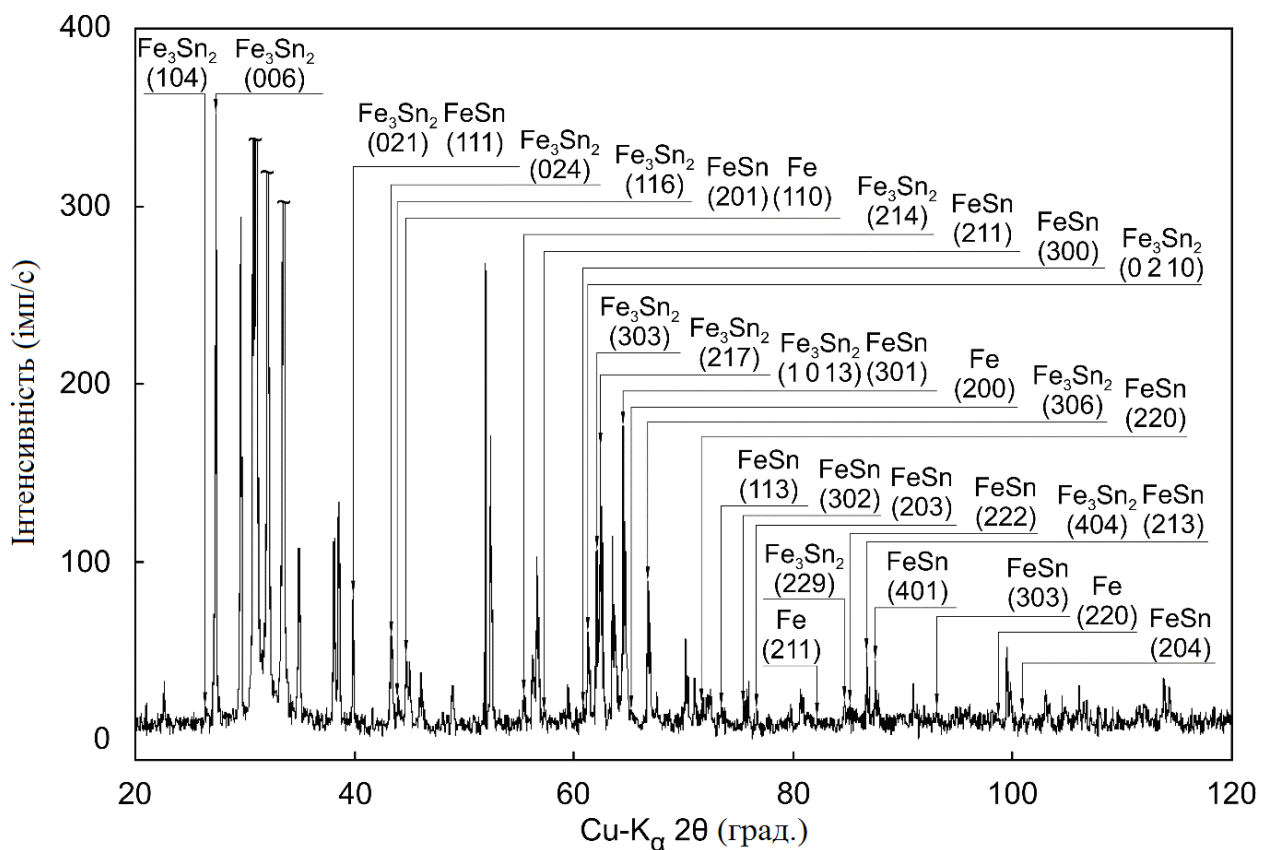
Зроблений висновок підтверджують і дані по вивченню особливостей електрохімічного фазоутворення заліза на сплаві Вуда, що має різний агрегатний стан. Так, при електрокристалізації заліза на твердому катоді зі сплаву Вуда границя розділу катод / залізо характеризувалася (поряд із цілком очікуваною фазою Fe) наявністю одного інтерметаліда  $Fe_3Sn_2$  (табл. 3.17) з мольною часткою елемента катода (олова) - 40% відповідно до табл. 3.11, див. рис. 3.6, а.

Таблиця 3.17 – Експериментальні й довідкові дифракційні дані інтерметалічної сполуки  $Fe_3Sn_2$ , сформованої на границі розділу між твердим катодом зі сплаву Вуда й електроосадженим залізом [7]

$Fe_3Sn_2$		
Н К L	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]
0 1 2	0,4187	0,4191
0 0 6	0,3305	0,3307
0 1 5	0,3012	0,3012
1 1 0	0,2671	0,2671
0 2 4	0,2093	0,2097
1 1 6	0,2079	0,2079
2 0 5	0,1996	0,1999
1 2 2	0,1721	0,1723
1 2 5	0,1601	0,1601
3 0 3	0,1503	0,1503
1 0 13	0,1449	0,1449
1 1 12	0,1403	0,1406
2 1 10	0,1314	0,1312
4 0 4	0,1126	0,1126
0 4 5	0,1110	0,1110
1 2 14	0,1099	0,1101



a



б

Рисунок 3.6 – Дифрактограми заліза, електрокристалізованого на твердому (а) або рідкому (б) катодах зі сплаву Вуда при густині струму  $12,0 \text{ А/дм}^2$  [7]



У результаті електрокристалізації заліза на рідкому катоді із цього ж сплаву крім вищевказаної фази  $Fe_3Sn_2$  з інтенсивними дифракційними максимумами зафіксовано утворення додаткового інтерметаліда  $FeSn$  (табл. 3.18), мольна частка олова в якому склала 50% (табл. 3.11), див. рис. 3.6, б. Отже, особливості фазоутворення електроосаджуємого заліза на рідкому катоді аналогічні таким же, які були виявлені й при електрохімічному фазоутворенні нікелю та міді. По-перше, спостерігається більш інтенсивне формуванням інтерметаліда, який є характерним для границі розділу твердий катод / метал, і, по-друге, виникає додатковий інтерметалід, збагачений елементом катода.

Таблиця 3.18 – Експериментальні й довідкові дифракційні дані інтерметалічної сполуки  $FeSn$ , що виникла на границі розділу між рідким катодом зі сплаву Вуда й електроосадженим залізом [7]

FeSn		
H K L	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]
1 1 1	0,2277	0,2278
2 0 1	0,2040	0,2042
2 1 1	0,1613	0,1613
3 0 0	0,1524	0,1527
3 0 1	0,1445	0,1445
2 2 0	0,1323	0,1323
1 1 3	0,1289	0,1291
3 0 2	0,1259	0,1259
2 0 3	0,1242	0,1243
3 1 1	0,1224	0,1224
2 2 2	0,1139	0,1138
2 1 3	0,1123	0,1127
4 0 1	0,1111	0,1111
3 0 3	0,1062	0,1064
3 2 1	0,1025	0,1025
2 0 4	0,1000	0,1001

### 3.8 Фазоутворення кобальту

Аналогічні ефекти виявлені й при порівняльному аналізі фазового складу границі розділу між електроосадженим кобальтом і сплавом Вуда, який у процесі електрохімічного фазоутворення кобальту перебував у твердому або рідкому станах. Так, з табл. 3.11 видно, що фазовий склад границі розділу твердий катод зі сплавом Вуда / електрокристалізований кобальт характеризувався крім цілком очікуваної фази Co наявністю наступних інтерметалідів:  $\text{Co}_3\text{Sn}_2$  hex,  $\text{Co}_3\text{Sn}_2$  ortho,  $\text{CoSn}_2$  й  $\text{CoSn}_3$  tetra. Мольна частка елемента катода (Sn) у цих інтерметалідах становила 40, 40, 67 і 75% відповідно.

При заміні твердого катода на рідкий електрохімічне фазоутворення кобальту супроводжувалося інтенсивним формуванням цих же інтерметалідів. Разом з тим, на границі розділу між катодом та кобальтом виник додатковий інтерметалід, збагачений елементом катода:  $\text{CoSn}_3$  ortho з мольною часткою олова - 75% (табл. 3.11).

Таким чином, у результаті виконаних експериментів виявлені ефекти інтенсифікації процесу формування інтерметалідів на границі розділу між металевим катодом і електроосаджуємим металом і виникнення додаткових інтерметалідів, збагачених елементами катода, при заміні твердого катода на рідкий однакового хімічного складу. Отримані експериментальні результати доводять існування механізму електрохімічного фазоутворення металів через стадію переохолодженого рідкого стану.

### 3.9 Висновки з розділу

У результаті виконаних досліджень установлене наступні наукові ефекти:

- ефект збільшення швидкості реакції електрохімічного відновлення іонів електроосаджуваних металів і сплавів при заміні твердого катода на рідкий однакового хімічного складу.

- ефект інтенсифікації процесу формування інтерметалідів на межі розділу металевий катод / метал, що електрокристалізується, при заміні твердого катода на рідкий однакового хімічного складу;

- ефект виникнення додаткових інтерметалідів, збагачених елементами катода, при заміні твердого катода на рідкий однакового хімічного складу.

### 3.10 Список використаних джерел

1. 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.

2. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия : учебник. 4-е изд., испр. и перераб. М. : Высшая школа, 1984. 519 с.

3. Girin O.B. Phase Transformations in the Metallic Materials Being Electrodeposited. *Proceedings of The AFES2006 DAVOS FORUM* (Davos Congress Center, Davos). Switzerland. 2006.P. 76-81.

4. Гирин О. Б., Величко М. Т. Возникновение химических соединений на границе между электроосаждаемым металлом и катодом. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2011. № 1/8. С. 25-28.

5. Cahn R. W. Physical Metallurgy. Amsterdam : North-Holland Publishing Company. 1965. 1100 p.

6. Ohno A. The Solidification of Metals. Tokyo : Chijin Shokan Co. Ltd., 1976. 144 p.

7. 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, No. 1. P. 28-40.

## РОЗДІЛ 4

ОСОБЛИВОСТІ ФАЗОУТВОРЕННЯ СПЛАВІВ У ВИГЛЯДІ ТВЕРДИХ  
РОЗЧИНІВ ЗАМІЩЕННЯ ТА ІНТЕРМЕТАЛІДІВ ПРИ  
ЕЛЕКТРОКРИСТАЛІЗАЦІЇ НА ТВЕРДОМУ АБО РІДКОМУ КАТОДІ  
ОДНАКОВОГО ХІМІЧНОГО СКЛАДУ

4.1 Особливості фазоутворення сплавів у вигляді твердих розчинів заміщення при електрокристалізації на твердому або рідкому катоді однакового хімічного складу

У попередньому розділі були обговорені особливості фазоутворення металів (нікелю, міді, заліза й кобальту) при електрокристалізації на твердому або рідкому катоді зі сплаву Вуда. Так, було показано, що існування механізму електрохімічного фазоутворення металів і сплавів через стадію переохолодженого рідкого стану, виявленого в роботах [1-5], доводиться інтенсифікацією процесу формування інтерметалідів на границі розділу між металевим катодом та металом, що електроосаджується, і виникненням додаткових інтерметалідів, збагачених елементами катоду, при заміні твердого катода на рідкий.

Для перевірки достовірності отриманих результатів становило інтерес провести аналогічні дослідження й для електроосаджених сплавів. Відомо, що при спільному електроосадженні декількох металів у результаті їх хімічної взаємодії між собою на катоді утворюються кристалічні фази, які в залежності від атомно-кристалічної структури можна розділити на тверді розчини заміщення [6] та інтерметалічні сполуки (або інтерметаліди) [7].

Слід зазначити, що формування сплавів у вигляді твердих розчинів заміщення або інтерметалічних сполук залежить від природи взаємодіючих металів. Так, для утворення сплавів у вигляді твердих розчинів заміщення необхідною умовою є дотримання правила Юм-Розері, згідно з яким атомні радіуси взаємодіючих металів повинні відрізнятись не більш, ніж на 15%. При

цьому при наявності однакового типу кристалічних решіток взаємодіючих металів можлива необмежена розчинність їх у твердому стані [8, 9].

Для утворення сплавів у вигляді інтерметалічних сполук необхідною умовою є, наприклад, значна відмінність за валентністю взаємодіючих металів (при формуванні електронних сполук) або незначна відмінність атомних радіусів (до 8%) взаємодіючих перехідних металів (при виникненні сігма-фази) [8, 9]. У випадку існування обговорюваного механізму очікуються наступні ефекти при фазоутворенні електроосаджуємих сплавів у вигляді твердих розчинів заміщення: (1) ефект формування інтерметалідів між елементами твердого металевго катода й елементом-розчинником електроосаджуємого сплаву; (2) ефект утворення інтерметалідів між елементами твердого металевго катода й розчиненим легуючим елементом електроосаджуємого сплаву, що не представляє собою самостійну фазу; і (3) ефект посилення цих процесів з виникненням додаткових інтерметалідів, збагачених елементами катода, при заміні твердого катода на рідкий однакового хімічного складу.

В основу передбачуваних ефектів покладено наступні відомі факти. Так, коефіцієнт дифузії рідкого металу в кілька раз перевищує коефіцієнт дифузії металу у твердому стані в силу того, що атоми рідкого металу перебувають у збудженому стані [8]. І коефіцієнт дифузії в металевій рідині на кілька порядків перевищує коефіцієнт дифузії в металі, що перебуває у твердому стані [10].

Тому, якщо фазоутворення сплаву в процесі електроосадження дійсно відбувається через стадію рідкого стану, то, по-перше, між елементами твердого металевго катода й елементами електроосаджуємого сплаву (у тому числі й розчиненим легуючим елементом, що не представляє собою самостійну фазу) сформується інтерметаліди (особливо, якщо ці елементи суттєво різняться за валентністю).

І, по-друге, при заміні твердого катода на рідкий однакового хімічного складу взаємна дифузія атомів електроосаджуємого сплаву, який проходить через стадію рідкого стану, і рідкого катода підсилиться на багато порядків. В результаті цього утворення інтерметалідів на границі розділу між рідким

металевим катодом і електроосаджуємим сплавом значно прискориться й інтенсифікується, а номенклатура, інтерметалідів, що формуються – суттєво розшириться. При цьому додатково утворені інтерметаліди будуть збагачені елементами металевго катода.

Якщо ж припустити, що виникнення інтерметалідів у процесі електрохімічного фазоутворення сплавів відбувається без участі рідкої фази, то часовий проміжок їх утворення повинен на багато порядків перевищувати час електроосадження. Наприклад, для утворення інтерметалідів при розпаді пересичених твердих розчинів потрібні такі операції термічної обробки, як старіння або відпуск, основними параметрами яких є температура й час витримки [11].

У зв'язку цим утворення інтерметалідів між елементами твердого металевго катода й електроосаджуємого сплаву на границі розділу між катодом і сплавом та інтенсифікація цих процесів з виникненням додаткових інтерметалідів, збагачених елементами катода, при заміні твердого катода на рідкий однакового хімічного складу будуть доказами існування обговорюваного механізму. При цьому незаперечним доказом існування розглянутого механізму буде виникнення інтерметалідів між елементами твердого металевго катода й розчиненим легуючим елементом електроосаджуємого сплаву, що не представляє собою самостійну фазу, оскільки в цьому випадку інтерметаліди не можуть бути сформовані інакше, як шляхом кристалізації металевгої рідини.

Катодом, як і в попередніх експериментах, служив легкоплавкий сплав Вуда з температурою плавлення  $68,5^{\circ}\text{C}$  наступного складу: вісмут – 50%, свинець – 25%, олово – 12,5% і кадмій – 12,5%. Сплави електроосаджували при температурах  $65^{\circ}\text{C}$  (на твердий катод) і  $75^{\circ}\text{C}$  (на рідкий катод).

В якості модельних сплавів використовували нікелевий сплав, легований міддю, Ni(Cu), і мідний сплав, легований сріблом, Cu(Ag). Вибір цих сплавів обумовлений тим, що, по-перше, при їх фазоутворенні дотримується правило Юм-Розері, оскільки атомні радіуси взаємодіючих металів нікель-мідь і мідь-срібло відрізняються на 3 і 12% відповідно. І, по-друге, взаємодіючі метали мають однаковий тип кристалічних решіток – ГЦК. Тому очікувалося, що при

умовах одержання сплавів, представлених у табл. 4.1, вони повинні електрокристалізовуватись у вигляді твердих розчинів заміщення з необмеженою розчинністю металів у твердому стані: міді в нікелі й срібла в міді.

Таблиця 4.1 – Склад електролітів і струмові режими електроосадження сплавів [12]

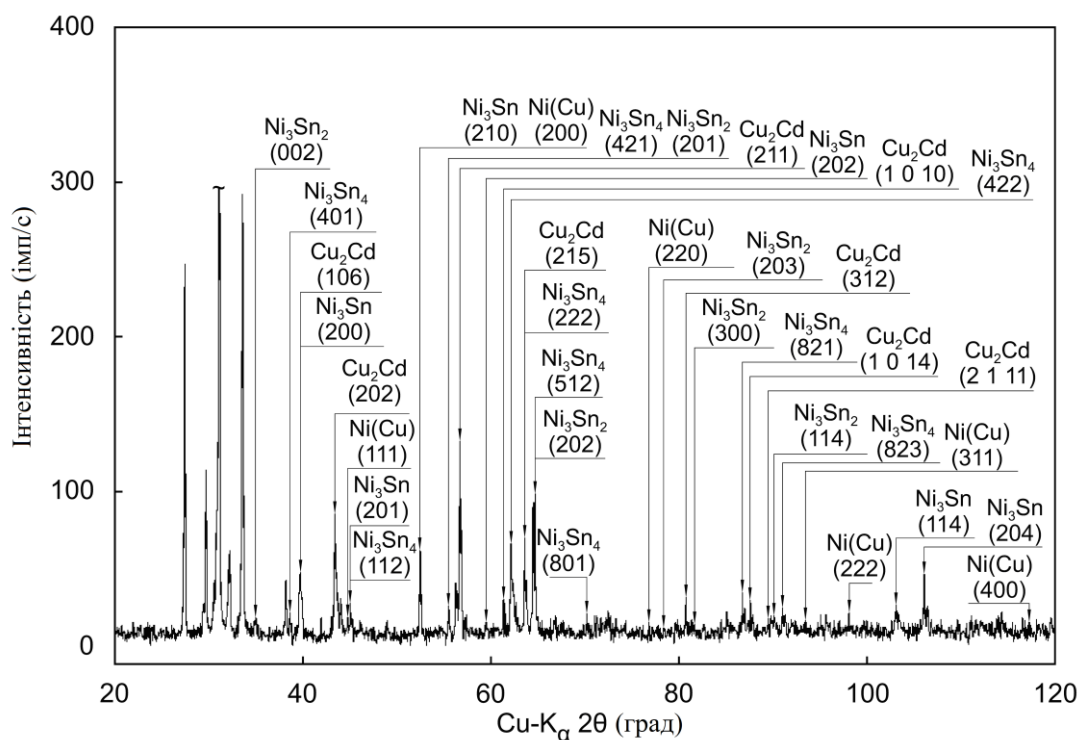
Сплав	Склад електроліту, г/л	Густина струму, А/дм <sup>2</sup>
Ni(Cu)	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O – 50; CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O – 7; (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 10; NH <sub>4</sub> OH – 4,5; Сульфосаліцилова кислота – 80; Сахарин – 1	0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5
Cu(Ag)	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O – 100; AgCl – 10; NH <sub>4</sub> OH – 150	0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5

Методичні особливості як електрохімічного одержання осадів, так і прецизійного рентгенівського фазового аналізу викладено в попередньому розділі 3. У цьому ж розділі представлені результати фазового складу сплаву Вуда, використуваного в якості катода.

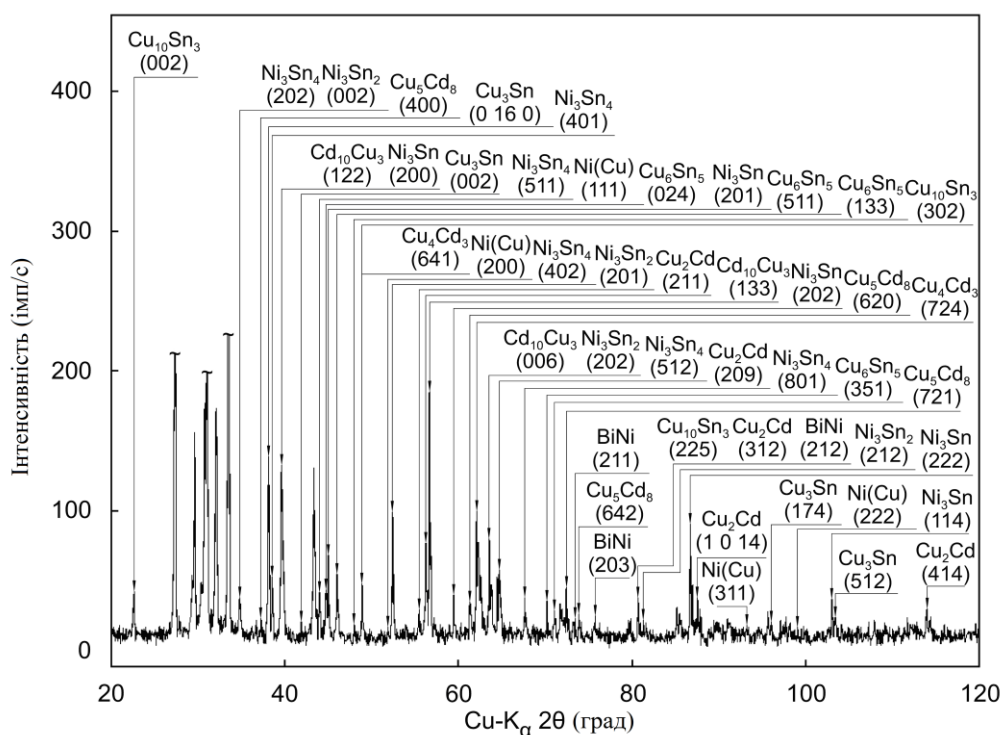
4.1.1 Фазоутворення сплаву у вигляді твердого розчину заміщення на основі нікелю, легованого міддю

Аналіз результатів виконаних експериментів показав повне підтвердження висунутих припущень. Так, з рис. 4.1 випливає, що електрохімічне фазоутворення сплаву на основі нікелю, легованого міддю, супроводжується виникненням на границі розділу між твердим катодом і сплавом чотирьох фаз (не вважаючи цілком очікуваного твердого розчину міді в нікелі Ni(Cu)). Три з них ідентифіковані як інтерметаліди нікелю з оловом: Ni<sub>3</sub>Sn, Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> і Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> (табл. 4.2

і табл. 4.3), мольна частка елемента катода (Sn) у яких становить 25, 40 і 57% відповідно (табл. 4.4).



а



б

Рисунок 4.1 – Дифрактограми нікелевого сплаву, легованого міддю, електрокристалізованого на твердому (а) або рідкому (б) катодах зі сплаву Вуда при густині струму 1,0 А/дм<sup>2</sup> [12]



Таблиця 4.2 – Експериментальні та довідкові дифракційні дані інтерметалічних сполук  $Ni_3Sn$  и  $Ni_3Sn_2$ , сформованих на границі розділу між твердим катодом зі сплава Вуда й електроосадженим нікелевим сплавом, легованим міддю [12]

$Ni_3Sn$			$Ni_3Sn_2$		
Н К L	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]	Н К L	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]
2 0 0	0,2290	0,2292	1 0 1	0,2899	0,2902
2 0 1	0,2019	0,2019	0 0 2	0,2575	0,2577
2 1 0	0,1738	0,1734	1 0 2	0,2081	0,2077
2 0 2	0,1556	0,1557	1 1 0	0,2036	0,2036
2 2 0	0,1326	0,1324	2 0 1	0,1669	0,1667
2 0 3	0,1205	0,1205	2 0 2	0,1458	0,1458
0 0 4	0,1061	0,1062	2 1 1	0,1289	0,1289
1 1 4	0,0985	0,0986	2 0 3	0,1229	0,1226
2 0 4	0,0964	0,0964	3 0 0	0,1178	0,1178
2 1 4	0,0906	0,0906	1 1 4	0,1089	0,1089

Таблиця 4.3 – Експериментальні та довідкові дифракційні дані інтерметалічних сполук  $Ni_3Sn_4$  и  $Cu_2Cd$ , сформованих на границі розділу між твердим катодом зі сплава Вуда й електроосадженим нікелевим сплавом, легованим міддю [12]

$Ni_3Sn_4$			$Cu_2Cd$		
Н К L	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]	Н К L	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]
1	2	3	4	5	6
1 1 1	0,295	0,295	1 0 6	0,2286	0,2289
4 0 1	0,234	0,233	2 0 2	0,2094	0,2093

## Закінчення таблиці 4.3

1	2	3	4	5	6
1 1 2	0,203	0,203	2 1 1	0,1633	0,1633
4 2 1	0,1659	0,1660	1 0 10	0,1522	0,1519
4 2 2	0,1488	0,1490	2 1 5	0,1465	0,1463
2 2 2	0,1470	0,1470	1 0 12	0,1286	0,1286
5 1 2	0,1446	0,1450	3 1 2	0,1191	0,1191
8 0 1	0,1342	0,1345	2 0 12	0,1145	0,1145
8 2 1	0,1120	0,1120	1 0 14	0,1116	0,1118
8 2 3	0,1080	0,1080	2 1 11	0,1095	0,1095

Таблиця 4.4 – Характеристики інтерметалідів, які виникли при електрокристалізації сплавів Ni(Cu) та Cu(Ag) на катодах зі сплаву Вуда, що знаходяться в двох різних агрегатних станах [12]

Сплав	Агрегатний стан катода	Інтерметалід	Кристалічна система	Мольна доля елемента катода
1	2	3	4	5
Ni(Cu)	твердий	Ni <sub>3</sub> Sn	гексагональна	25% Sn
		Ni <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>	гексагональна	40% Sn
		Ni <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub>	моноклінна	57% Sn
		Cu <sub>2</sub> Cd	гексагональна	33% Cd
	рідкий	Ni <sub>3</sub> Sn	гексагональна	25% Sn
		Ni <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>	гексагональна	40% Sn
		Ni <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub>	моноклінна	57% Sn
		Cu <sub>2</sub> Cd	гексагональна	33% Cd
		BiNi (add)	гексагональна	50% Bi
		Cu <sub>4</sub> Cd <sub>3</sub> (add)	тетрагональна	43% Cd
		Cu <sub>5</sub> Cd <sub>8</sub> (add)	кубічна	62% Cd
Cd <sub>10</sub> Cu <sub>3</sub> (add)	гексагональна	77% Cd		

Закінчення таблиці 4.4

1	2	3	4	5
Cu(Ag)		Cu <sub>10</sub> Sn <sub>3</sub> (add)	гексагональна	23% Sn
		Cu <sub>3</sub> Sn (add)	орторомбічна	25% Sn
		Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub> (add)	моноклінна	45% Sn
	твердий	Cu <sub>2</sub> Cd	гексагональна	33% Cd
		Cu <sub>4</sub> Cd <sub>3</sub>	тетрагональна	43% Cd
		Cd <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub>	кубічна	43% Cd
		Cu <sub>5</sub> Cd <sub>8</sub>	кубічна	62% Cd
		Cu <sub>10</sub> Sn <sub>3</sub>	гексагональна	23% Sn
		Cu <sub>3</sub> Sn	орторомбічна	25% Sn
		Ag <sub>4</sub> Sn	гексагональна	20% Sn
		Ag <sub>3</sub> Sn	орторомбічна	25% Sn
		CdAg	кубічна	50% Cd
	рідкий	Cu <sub>2</sub> Cd	гексагональна	33% Cd
		Cu <sub>4</sub> Cd <sub>3</sub>	тетрагональна	43% Cd
		Cd <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub>	кубічна	43% Cd
		Cu <sub>5</sub> Cd <sub>8</sub>	кубічна	62% Cd
		Cu <sub>10</sub> Sn <sub>3</sub>	гексагональна	23% Sn
		Cu <sub>3</sub> Sn	орторомбічна	25% Sn
		Ag <sub>4</sub> Sn	гексагональна	20% Sn
Ag <sub>3</sub> Sn		орторомбічна	25% Sn	
CdAg		кубічна	50% Cd	
Cd <sub>10</sub> Cu <sub>3</sub> (add)		гексагональна	77% Cd	
Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub> (add)	моноклінна	45% Sn		
Cd <sub>3</sub> Ag (add)	гексагональна	75% Cd		

Четвертою фазою є інтерметалід міді з кадмієм: Cu<sub>2</sub>Cd (табл. 4.3) з мольною часткою елемента катода (Cd) у ньому – 33% (табл. 4.4). Формування інтерметалідів між елементами твердого катода (Sn і Cd) і елементами

електроосаджуємого сплаву (Ni й Cu) свідчить про існування стадії рідкого стану сплаву в процесі його електрохімічного фазоутворення.

Незаперечним доказом існування розглянутого механізму слід вважати виникнення інтерметаліда  $\text{Cu}_2\text{Cd}$  між елементом (Cd) твердого металевого катода зі сплаву Вуда й розчиненим легуючим елементом (Cu) електроосаджуємого сплаву Ni(Cu), що не представляє собою самостійну фазу (рис. 4.1, а). Насправді, зовсім неможливо практично миттєве (протягом 2 с) формування нової фази – інтерметаліда  $\text{Cu}_2\text{Cd}$  із власною кристалічною решіткою – як результат взаємодії твердої фази кадмію з окремими атомами міді, що перебувають у вузлах кристалічної решітки нікелю, за рахунок дифузійних процесів, що відбуваються у твердому стані при досить низькій температурі.

На нашу думку, утворений інтерметалід  $\text{Cu}_2\text{Cd}$  є продуктом взаємодії міді у вигляді рідкої фази (при проходженні сплавом стадії рідкого стану) і кадмію, що представляє собою самостійну фазу твердого катода. На користь цього свідчить той факт, що утворений інтерметалід  $\text{Cu}_2\text{Cd}$  збагачений елементом, що перебуває у рідкому стані, тобто міддю. Так, мольна частка міді в інтерметаліді  $\text{Cu}_2\text{Cd}$  становить 67%, у той час як мольна частка кадмію в ньому – у два рази менше (33%) (табл. 4.4).

Рис. 4.1, б демонструє наступні особливості фазоутворення нікелевого сплаву, легованого міддю, на рідкому металевому катоді, що має такий же хімічний склад, що й твердий катод. По-перше, інтенсивність дифракційних максимумів раніше виявлених фаз  $\text{Ni}_3\text{Sn}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ ,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  і  $\text{Cu}_2\text{Cd}$  в основному збільшилася, що свідчить про посилення процесів формування інтерметалідів (при відсутності ефектів екстинкції й текстуроутворення).

По-друге, електрохімічне фазоутворення сплаву Ni(Cu) на рідкому катоді супроводжувалося виникненням додаткових інтерметалідів. Так, поряд з раніше встановленими трьома інтерметалідами між елементом-розчинником сплаву (Ni) і елементом катода (Sn) виник інтерметалід  $\text{BiNi}$  (табл. 4.5), що представляє собою хімічну сполуку між нікелем і іншим елементом катода (вісмутом). При цьому мольна частка Bi в цьому інтерметаліді досить велика – 50% (табл. 4.4). У табл. 4.4 додаткові інтерметаліди, що виникли в результаті фазоутворення сплавів на рідкому катоді, позначені символом (add).

Таблиця 4.5 – Експериментальні та довідкові дифракційні дані інтерметалічної сполуки BiNi, утвореного на границі розділу між твердим катодом зі сплава Вуда й електроосадженим нікелевим сплавом, легованим міддю [12]

BiNi		
Н К L	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]
0 0 2	0,269	0,269
1 0 2	0,214	0,214
1 1 0	0,203	0,204
2 0 0	0,177	0,177
1 1 2	0,161	0,162
2 0 2	0,148	0,148
2 1 1	0,1296	0,1296
2 0 3	0,1257	0,1257
2 1 2	0,1193	0,1196
3 0 0	0,1179	0,1178

Найбільш істотним є те, що при фазоутворенні електроосаджуємого сплаву Ni(Cu) на рідкому катоді сформувалася ціла колекція додаткових інтерметалідів між розчиненим легуючим елементом (Cu) електроосаджуємого сплаву, що не представляє собою самостійну фазу, і елементами рідкого катода (Cd або Sn). Так, крім раніше виявленого інтерметаліда  $Cu_2Cd$  виникло три нові інтерметаліда між міддю й кадмієм:  $Cu_4Cd_3$ ,  $Cu_5Cd_8$  і  $Cd_{10}Cu_3$  (табл. 4.6 і табл. 4.7).

При цьому, якщо порівнювати мольну частку елемента катода (Cd) у цих інтерметалідах і в інтерметаліді, що виник раніше при електрокристалізації на твердому катоді, то можна переконатися, що додаткові інтерметаліди збагачені елементом катода. Дійсно, мольна частка кадмію становить в інтерметалідах  $Cu_4Cd_3$ ,  $Cu_5Cd_8$  і  $Cd_{10}Cu_3$  відповідно 43; 62 і 77%, що суттєво перевищує частку кадмію (33%) в інтерметаліді  $Cu_2Cd$  (табл. 4.4). Це пояснюється тим, що при електрохімічному фазоутворенні на рідкому катоді сплав, що кристалізується, насичується елементом катода (Cd) більшою мірою в порівнянні з фазоутворенням на твердому катоді.

Таблиця 4.6 – Експериментальні та довідкові дифракційні дані інтерметалічних сполук  $\text{Cu}_4\text{Cd}_3$  і  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$ , які виникли на границі розділу між твердим катодом зі сплава Вуда й електроосадженим нікелевим сплавом, легованим міддю [12]

$\text{Cu}_4\text{Cd}_3$			$\text{Cu}_5\text{Cd}_8$		
Н К L	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]	Н К L	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]
3 2 2	0,302	0,301	4 0 0	0,2400	0,2398
1 1 4	0,242	0,241	3 3 0	0,2264	0,2259
6 4 0	0,1898	0,1896	4 2 2	0,1958	0,1958
6 4 1	0,1867	0,1867	6 2 0	0,1514	0,1516
3 2 5	0,1764	0,1764	6 2 2	0,1443	0,1446
7 2 4	0,1498	0,1500	4 4 4	0,1386	0,1384
6 4 6	0,1250	0,1250	7 2 1	0,1305	0,1305
7 2 6	0,1244	0,1244	6 4 2	0,1281	0,1281
10 5 1	0,1218	0,1217	7 5 2	0,1086	0,1086
8 0 6	0,1191	0,1191	9 3 0	0,1013	0,1011

Таблиця 4.7 – Експериментальні та довідкові дифракційні дані інтерметалічних сполук  $\text{Cd}_{10}\text{Cu}_3$  і  $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$ , які виникли на границі розділу між твердим катодом зі сплава Вуда й електроосадженим нікелевим сплавом, легованим міддю [12]

$\text{Cd}_{10}\text{Cu}_3$			$\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$		
Н К L	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]	Н К L	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]
1	2	3	4	5	6
0 2 2	0,2747	0,2742	0 0 2	0,395	0,393
0 1 3	0,2692	0,2696	1 1 1	0,330	0,332
1 2 2	0,2273	0,2273	2 0 2	0,246	0,247

Закінчення таблиці 4.7

1	2	3	4	5	6
2 2 0	0,2030	0,2030	1 0 3	0,2421	0,2421
1 3 3	0,1625	0,1622	3 0 2	0,1865	0,1862
0 2 5	0,1568	0,1567	2 2 2	0,1659	0,1658
3 2 2	0,1513	0,1513	4 0 3	0,1361	0,1361
2 2 4	0,1488	0,1488	0 0 6	0,1306	0,1306
0 0 6	0,1460	0,1459	3 2 3	0,1272	0,1272
0 5 2	0,1335	0,1338	2 2 5	0,1191	0,1190

Крім вищевказаних інтерметалідів границя розділу між електроосаджуємим сплавом Ni(Cu) і рідким сплавом Вуда містить також і інші додаткові інтерметаліди:  $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$ ,  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  і  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  (табл. 4.7 і табл. 4.8).

Таблиця 4.8 – Експериментальні та довідкові дифракційні дані інтерметалічних сполук  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  і  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , які виникли на границі розділу між твердим катодом зі сплава Вуда й електроосадженим нікелевим сплавом, легованим міддю [12]

$\text{Cu}_3\text{Sn}$			$\text{Cu}_6\text{Sn}_5$		
H K L	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]	H K L	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]
0 16 0	0,237	0,238	1 1 3	0,2759	0,2763
0 0 2	0,2160	0,2160	4 2 2	0,2091	0,2089
2 12 0	0,2076	0,2080	0 2 4	0,2019	0,2022
0 16 2	0,1598	0,1600	5 1 1	0,1986	0,1984
0 8 3	0,1380	0,1380	1 3 3	0,1886	0,1885
2 24 2	0,1160	0,1160	5 3 0	0,1623	0,1623
4 16 1	0,1153	0,1150	2 2 5	0,1579	0,1575
1 7 4	0,1037	0,1040	7 1 3	0,1465	0,1465
5 1 2	0,0981	0,0980	6 2 3	0,1379	0,1379
5 21 1	0,0920	0,0920	3 5 1	0,1329	0,1329

Ці додаткові інтерметаліди являють собою хімічні сполуки між іншим металевим елементом катода (Sn) і розчиненим легуючим елементом (Cu) електроосаджуємого сплаву. Слід зазначити, що інтерметаліди між оловом і міддю не виникали при електроосаженні сплаву Ni(Cu) на твердий сплав Вуда.

Цей результат поряд з вище представленими даними підтверджує зроблені припущення про особливості фазового складу границі розділу між металевим катодом та електроосадженим сплавом і про зміни фазового складу цієї границі при заміні твердого катода на рідкий однакового хімічного складу.

#### 4.1.2 Фазоутворення сплаву у вигляді твердого розчину заміщення на основі міді, легованої сріблом

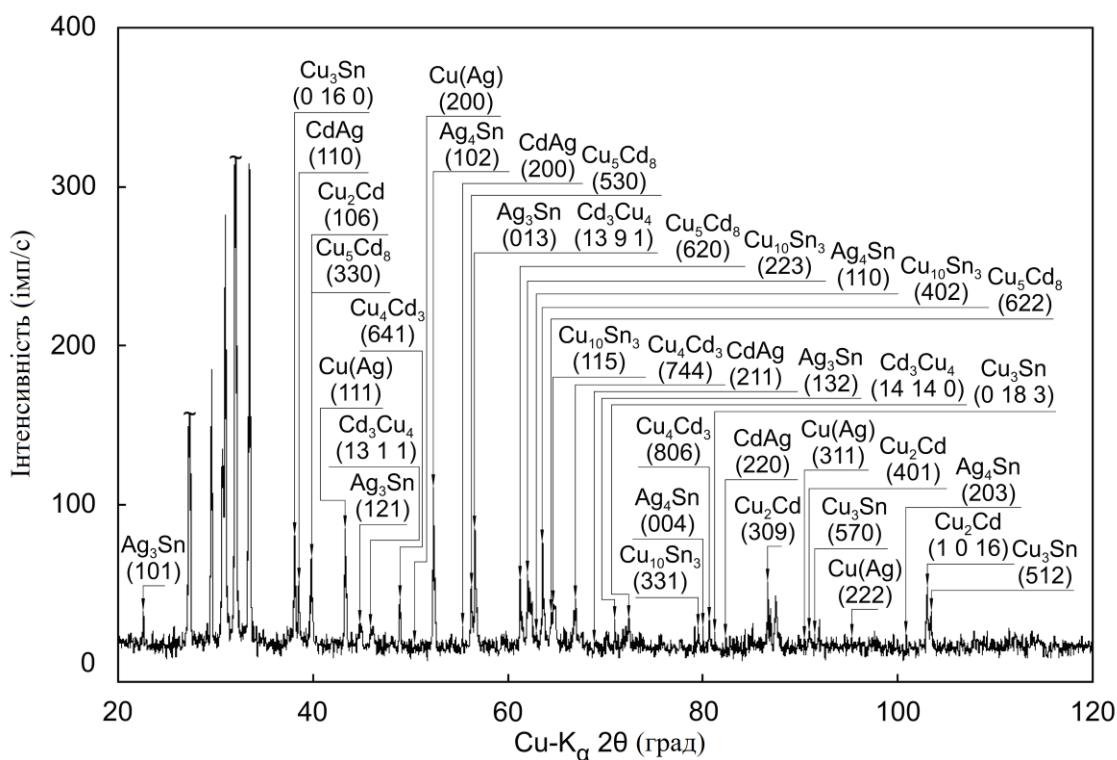
Розглянуті особливості електрохімічного фазоутворення характерні також і для фазового складу границі розділу між катодом у вигляді сплаву Вуда й сплавом Cu(Ag), електроосадженим на нього. Так, рис. 4.2, а ілюструє дифракційні максимуми, що відповідають як цілком очікуваному твердому розчину срібла в міді Cu(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) електроосаджуємого сплаву Cu(Ag) з іншої.

Аналіз дифрактограми (рис. 4.2, а) свідчить про виникнення на границі розділу між твердим катодом і сплавом цілого спектра інтерметалідів: чотирьох ( $\text{Cu}_2\text{Cd}$ ,  $\text{Cu}_4\text{Cd}_3$ ,  $\text{Cd}_3\text{Cu}_4$  і  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$ ) – як результат взаємодії кадмію й міді (табл. 4.9 і табл. 4.10), двох ( $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$  і  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ ) – як результат взаємодії олова й міді (табл. 4.11), двох ( $\text{Ag}_4\text{Sn}$  і  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ ) – як результат взаємодії олова й срібла (табл. 4.12), а також одного ( $\text{CdAg}$ ) – як результат взаємодії кадмію й срібла (табл. 4.13). Мольна частка елементів катода (Cd або Sn) у встановлених інтерметалідах представлена в табл. 4.4.

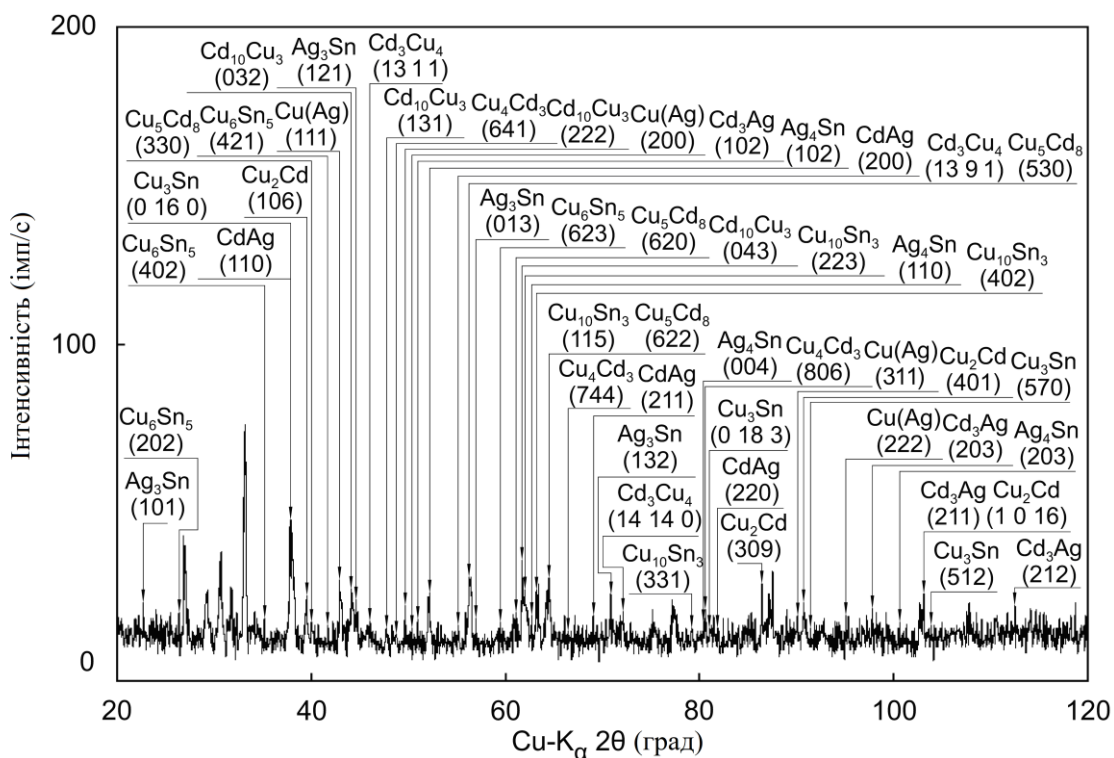
Оскільки основною ознакою, що характеризують будь-який інтерметалід, є наявність власної кристалічної решітки, яка відрізняється від кристалічної решітки елементів, які його утворюють, то факт утворення вищевказаних



інтерметалідів у процесі електрохімічного фазоутворення сплаву Cu(Ag) на твердому сплаві Вуда вже доводить проходження сплавом стадії рідкого стану.



а



б

Рисунок 4.2 – Дифрактограми мідного сплаву, легованого сріблом, електрокристалізованого на твердому (а) або рідкому (б) катодах зі сплаву Вуда при густині струму  $2,5 \text{ А/дм}^2$  [12]

Таблиця 4.9 Експериментальні та довідкові дифракційні дані інтерметалічних сполук  $\text{Cu}_2\text{Cd}$  и  $\text{Cu}_4\text{Cd}_3$ , сформованих на границі розділу між твердим катодом зі сплава Вуда й електроосадженим мідним сплавом, легованим сріблом [12]

$\text{Cu}_2\text{Cd}$			$\text{Cu}_4\text{Cd}_3$		
Н К L	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]	Н К L	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]
1 0 5	0,259	0,259	4 0 2	0,2823	0,2827
1 0 6	0,2286	0,2289	4 3 1	0,2638	0,2638
1 1 4	0,2125	0,2127	3 0 4	0,2186	0,2184
0 0 8	0,2022	0,2022	3 3 4	0,1971	0,1973
2 0 4	0,1911	0,1911	6 4 1	0,1867	0,1867
2 1 6	0,1401	0,1401	7 4 4	0,1401	0,1403
3 0 9	0,1124	0,1128	10 5 1	0,1218	0,1217
3 1 6	0,1098	0,1099	8 0 6	0,1191	0,1191
4 0 1	0,1082	0,1083	1 1 9	0,1098	0,1098
1 0 16	0,0986	0,0986	4 2 10	0,0946	0,0946

Таблиця 4.10 – Експериментальні та довідкові дифракційні дані інтерметалічних сполук  $\text{Cd}_3\text{Cu}_4$  и  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$ , сформованих на границі розділу між твердим катодом зі сплава Вуда й електроосадженим мідним сплавом, легованим сріблом [12]

$\text{Cd}_3\text{Cu}_4$			$\text{Cu}_5\text{Cd}_8$		
Н К L	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]	Н К L	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]
1	2	3	4	5	6
6 6 0	0,304	0,305	3 1 0	0,3032	0,3032
7 5 1	0,2985	0,2985	3 3 0	0,2266	0,2260

## Закінчення таблиці 4.10

1	2	3	4	5	6
8 4 4	0,2638	0,2639	5 3 0	0,1639	0,1644
9 5 3	0,2411	0,2414	6 0 0	0,1600	0,1598
10 6 2	0,2188	0,2188	6 2 0	0,1515	0,1516
13 1 1	0,1975	0,1979	5 4 1	0,1480	0,1480
13 9 1	0,1637	0,1634	6 2 2	0,1447	0,1446
16 6 0	0,1514	0,1514	7 2 1	0,1306	0,1305
16 8 8	0,1316	0,1320	6 5 1	0,1218	0,1218
14 14 0	0,1306	0,1306	10 2 2	0,0923	0,0923

Таблиця 4.11 – Експериментальні та довідкові дифракційні дані інтерметалічних сполук  $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$  і  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ , сформованих на границі розділу між твердим катодом зі сплава Вуда й електроосадженим мідним сплавом, легованим сріблом [12]

$\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$			$\text{Cu}_3\text{Sn}$		
Н К L	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]	Н К L	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]
2 0 0	0,316	0,317	0 16 0	0,237	0,238
2 1 3	0,1765	0,1768	0 0 2	0,216	0,216
3 1 2	0,1600	0,1604	2 12 0	0,207	0,208
2 2 3	0,1498	0,1498	0 8 3	0,138	0,138
4 0 2	0,1466	0,1468	2 26 1	0,124	0,124
3 1 3	0,1457	0,1458	0 18 3	0,119	0,119
1 1 5	0,1441	0,1443	2 42 2	0,116	0,116
3 1 4	0,1310	0,1310	5 7 0	0,108	0,108
0 0 6	0,1306	0,1306	5 1 2	0,098	0,098
3 3 1	0,1207	0,1207	5 21 1	0,092	0,092

Таблиця 4.12 – Експериментальні та довідкові дифракційні дані інтерметалічних сполук  $Ag_4Sn$  и  $Ag_3Sn$ , сформованих на границі розділу між твердим катодом зі сплава Вуда й електроосадженим мідним сплавом, легованим сріблом[12]

$Ag_4Sn$			$Ag_3Sn$		
Н К L	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]	Н К L	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]
1 0 2	0,1750	0,1750	1 0 1	0,3916	0,3914
1 1 0	0,1480	0,1483	2 1 1	0,2271	0,2275
1 1 2	0,1259	0,1260	1 2 1	0,2034	0,2040
2 0 1	0,1242	0,1240	2 2 0	0,1866	0,1866
0 0 4	0,1199	0,1196	0 1 3	0,1627	0,1625
2 0 2	0,1134	0,1131	2 2 2	0,1514	0,1514
2 0 3	0,1000	0,1000	1 3 2	0,1324	0,1324
2 1 1	0,0951	0,0951	5 1 0	0,1158	0,1158
1 1 4	0,0929	0,0931	3 3 2	0,1121	0,1121
2 1 2	0,0900	0,0900	4 1 3	0,1098	0,1099

Таблиця 4.13 – Експериментальні та довідкові дифракційні дані інтерметалічних сполук  $CdAg$ , сформованих на границі розділу між твердим катодом зі сплава Вуда й електроосадженим мідним сплавом, легованим сріблом [12]

$CdAg$		
Н К L	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]
1 1 0	0,2355	0,2355
2 0 0	0,1665	0,1665
2 1 1	0,1363	0,1359
2 2 0	0,1177	0,1177
3 1 0	0,1053	0,1053

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 (табл. 4.4).

Виникнення інтерметалідів протягом усього 2 с не могло відбуватися інакше, як шляхом кристалізації рідких кластерів сплаву, взаємодіючих з елементами твердого катода. Якщо утворення інтерметалідів у твердому стані являє собою дифузійний процес, що протікає протягом тривалого проміжку часу, то 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) електроосаджуємого сплаву Cu(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.

Рис. 4.2, 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:  $Cd_{10}Cu_3$ ,  $Cu_6Sn_5$  і  $Cd_3Ag$  (табл. 4.14 і табл. 4.15). 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 (табл. 4.4).

Таблиця 4.14 – Експериментальні та довідкові дифракційні дані інтерметалічних сполук  $Cd_{10}Cu_3$  и  $Cu_6Sn_5$ , які виникають на границі розділу між твердим катодом зі сплаву Вуда й електроосадженим мідним сплавом, легованим сріблом [12]

$Cd_{10}Cu_3$			$Cu_6Sn_5$		
Н К L	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]	Н К L	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]
0 2 2	0,2742	0,2742	2 0 2	0,3380	0,3385
0 3 2	0,2061	0,2066	4 0 2	0,2552	0,2552
2 2 0	0,2030	0,2030	4 2 1	0,2185	0,2189
1 3 1	0,1906	0,1902	1 3 2	0,2105	0,2103
2 2 2	0,1836	0,1841	5 1 1	0,1984	0,1984
0 2 5	0,1565	0,1567	1 3 3	0,1884	0,1885
3 2 2	0,1514	0,1513	2 4 1	0,1716	0,1715
0 4 3	0,1507	0,1507	6 2 3	0,1543	0,1540
0 5 1	0,1387	0,1387	3 5 1	0,1329	0,1329
0 5 2	0,1338	0,1338	7 3 3	0,1274	0,1274

Таким чином, на підставі аналізу результатів виконаних експериментів установлені 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 розчиненим 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.

Таблиця 4.15 – Експериментальні та довідкові дифракційні дані інтерметалічної сполуки  $Cd_3Ag$ , утвореної на границі розділу між твердим катодом зі сплаву Вуда й електроосадженим мідним сплавом, легованим сріблом [12]

$Cd_3Ag$		
Н К L	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]
1 0 0	0,266	0,266
1 0 1	0,2327	0,2329
1 0 2	0,1790	0,1786
1 0 3	0,1375	0,1375
1 1 2	0,1297	0,1295
2 0 1	0,1280	0,1282
2 0 2	0,1164	0,1164
2 0 3	0,1024	0,1024
2 1 1	0,0984	0,0984
2 1 2	0,0927	0,0928

Отримані результати доводять існування механізму електрохімічного фазоутворення металів і сплавів через стадію переохолодженого рідкого стану.

4.2 Особливості фазоутворення сплавів у вигляді інтерметалідів при електрокристалізації на твердому або рідкому катоді однакового хімічного складу

Вище були проаналізовані особливості фазоутворення сплавів у вигляді твердих розчинів заміщення при електрокристалізації на катодах різного агрегатного стану (твердому або рідкому), виготовлених з одного і того ж матеріалу (сплаву Вуда). Експериментально було встановлено, що виявлений механізм електрохімічного фазоутворення металів і сплавів через стадію переохолодженого рідкого стану [1-5] підтверджується цілою низкою наукових

ефектів, виявлених при зіставленні результатів аналізу фазового складу границі розділу між катодом в рідкому або твердому стані і електроосаджуємим сплавом.

Оскільки електроосаджуємі сплави можуть перебувати як у вигляді твердих розчинів, так і у вигляді інтерметалічних сполук, представляло інтерес продовжити дослідження по перевірці існування обговорюваного механізму і виконати аналогічні дослідження з використанням сплавів у вигляді інтерметалічних сполук (або інтерметалідів). Як встановлено в роботах [13, 14], при електрохімічному фазоутворенні спільно осаджуємих металів різної валентності в результаті їх хімічної взаємодії між собою утворюються проміжні фази у вигляді інтерметалідів. Цей результат, який доводить існування даного механізму, стимулював постановку нових експериментів, спрямованих на подальшу перевірку достовірності отриманих даних.

Справді, якщо електроосаджуємі сплави в процесі їх фазоутворення дійсно проходять стадію рідкого стану, то виникаючі інтерметаліди між спільно осадженими металами слід розглядати як продукт виникнення і затвердіння їхньої 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 поява в процесі електрохімічного фазоутворення рідкої фази формуючогося сплаву буде значно полегшено в силу співпадіння агрегатного стану катода і сплаву, і ця фаза, природно, буде збагачуватися елементами катода. Внаслідок цього хімічну взаємодію між електроосаджуємими металами, що 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 осаджуємими металами, так і до появи додаткових інтерметалідів між осаджуємим металом і елементами металевого катода. При цьому додатково утворені інтерметаліди будуть, в основному, містити підвищену мольну частку елемента катода.



У зв'язку з вищевикладеним, доказами існування обговорюваного механізму будуть наступні очікувані ефекти при фазоутворенні електроосаджуємих сплавів у вигляді інтерметалідів:

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

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

Вищевикладену ідею експерименту здійснювали в двох напрямках. Перший напрямок полягав в електрохімічному фазоутворенні інтерметалідів у вигляді електронних сполук на катодах різного агрегатного стану і однакового хімічного складу. Оскільки для виникнення електронних сполук необхідною умовою є відмінність по валентності взаємодіючих металів [15], для реалізації ідеї експерименту електроосаджували сплави системи Zn-Cu з базовим елементом Zn (табл. 4.16). Вибір цієї системи обумовлений тим, що перший елемент (Zn) належить до 12-ї групи Періодичної системи елементів (по нумерації IUPAC), а другий елемент (Cu) відноситься до 11-ї групи, тобто спільно осаджені метали розрізнялися за валентністю.

Таблиця 4.16 – Склад електролітів та режими електроосадження сплавів [15]

Сплав	Склад електроліту, г/л	Густина струму, А/дм <sup>2</sup>
Zn-Cu	ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O – 100 CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O – 10 KNaC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O – 420 NaOH – 100	0,5; 1,0; 1,5; 2,0
Cr-Fe	Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O – 200 FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O – 10 NH <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> COOH – 200 CrO <sub>3</sub> – 0,5	4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 12,0

Другий напрямок полягав в отриманні електрохімічним способом інтерметалідів у вигляді сигма-фази також на катодах різного агрегатного стану і однакового хімічного складу. З огляду на те, що для виникнення сигма-фази необхідною умовою є незначна різниця атомних радіусів (до 8%) взаємодіючих перехідних металів [8], електроосаджували сплави системи Cr-Fe з базовим елементом Cr (див. табл. 4.16). Ця система була обрана тому, що атомні радіуси взаємодіючих при електрохімічному фазоутворенні перехідних металів (Cr і Fe) розрізнялися менш, ніж на 1%.

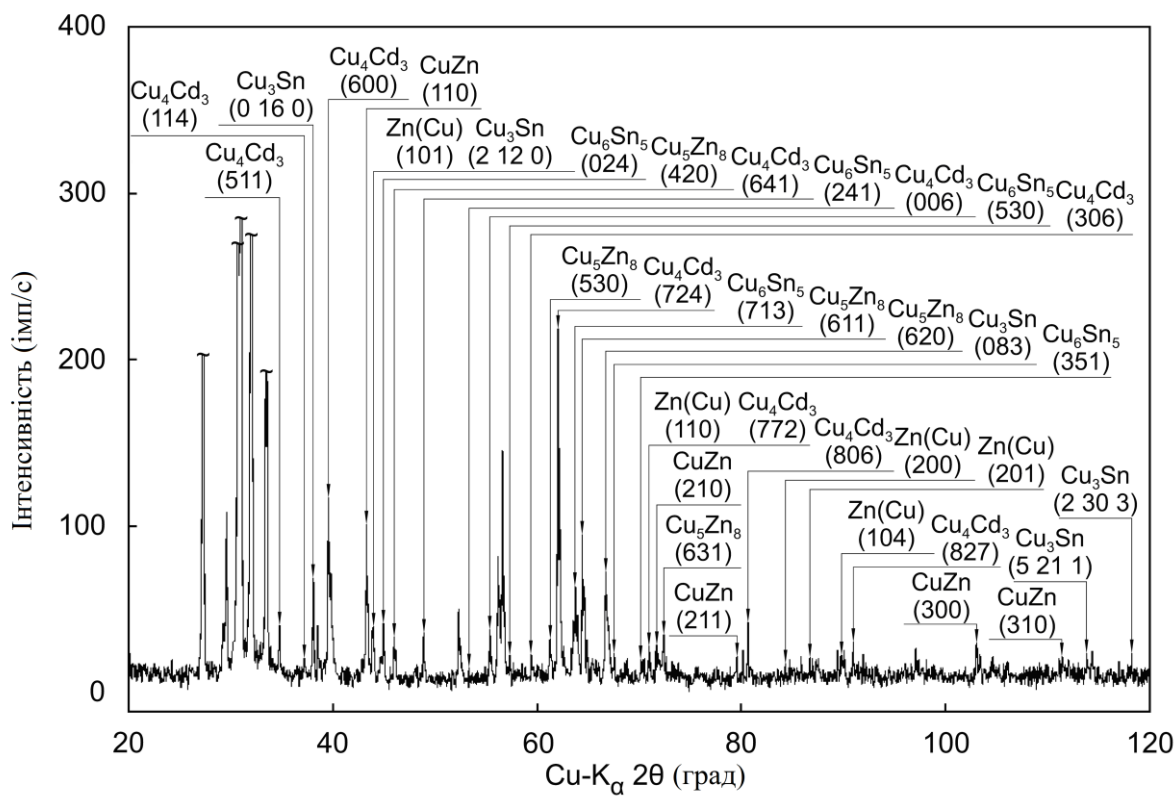
Експерименти виконували з використанням в якості катода сплаву Вуда, що має температуру плавлення  $68,5^{\circ}\text{C}$ . Тому кристалізацію досліджуваних сплавів здійснювали при  $65^{\circ}\text{C}$  на твердому катоді і при  $75^{\circ}\text{C}$  – на рідкому.

Хімічний і фазовий склад сплаву Вуда представлені в розділі 3. У цьому ж розділі викладені методичні особливості електрохімічного отримання осадів і їх прецизійного рентгенівського фазового аналізу.

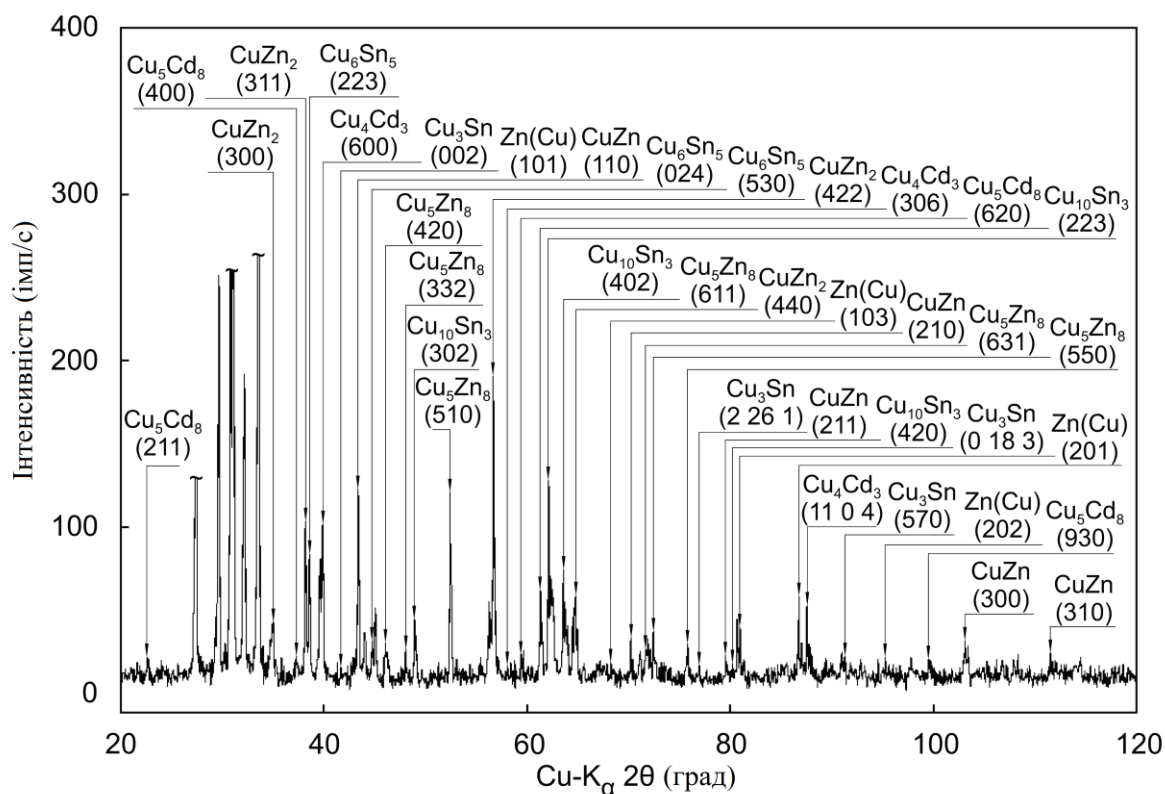
#### 4.2.1 Фазоутворення сплаву у вигляді електронних сполук між цинком та міддю

Результати експериментів, представлені на рис. 4.3, підтверджують зроблені припущення. Так, з рис. 4.3, а випливає, що фазовий склад електроосадженого сплаву Zn-Cu характеризується наявністю інтерметалідів між цинком і міддю, а саме електронних сполук: CuZn і  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  (табл. 4.17) з вмістом мольної частки базового елемента (Zn) 50 і 62% відповідно (табл. 4.18).

Крім інтерметалідів, що виникли в сплаві як результат хімічної взаємодії між собою електроосаджуємих елементів (Zn і Cu), границя розділу між катодом і осадженим сплавом містить інтерметаліди  $\text{Cu}_4\text{Cd}_3$ ,  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  і  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  (див. рис. 4.3, а, табл. 4.19 і табл. 4.20). Ці інтерметаліди з'явилися як наслідок взаємодії елементів твердого металевого катода (Cd або Sn) і елемента (Cu) електроосаджуємого сплаву Zn-Cu.



а



б

Рисунок 4.3 – Дифрактограми сплаву системи Zn-Cu, електрокристалізованого на твердому (а) або рідкому (б) катодах зі сплаву Вуда при густині струму 1,5 А/дм<sup>2</sup> [15]

Таблиця 4.17 Експериментальні та довідкові дифракційні дані інтерметалічних сполук CuZn и Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub>, які виникли на границі розділу між твердим катодом зі сплаву Вуда й електроосадженим сплавом Zn-Cu [15]

CuZn			Cu <sub>5</sub> Zn <sub>8</sub>		
Н К L	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]	Н К L	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]
1 0 0	0,296	0,295	3 3 0	0,2093	0,2093
1 1 0	0,208	0,208	4 2 0	0,1983	0,1985
2 0 0	0,1474	0,1474	5 3 0	0,1524	0,1523
2 1 0	0,1317	0,1319	6 1 1	0,1440	0,1440
2 1 1	0,1206	0,1203	6 2 0	0,1402	0,1404
2 2 0	0,1040	0,1042	6 3 1	0,1307	0,1309
3 0 0	0,0983	0,0983	6 4 2	0,1186	0,1186
3 1 0	0,0932	0,0932	7 3 2	0,1127	0,1127

Таблиця 4.18 Характеристики інтерметалідів, утворених при електрокристалізації сплавів систем Zn-Cu и Cr-Fe на катодах зі сплаву Вуда, що знаходяться в двох різних агрегатних станах [15]

Сплав	Агрегатний стан катоду	Інтерметалід	Кристалічна система	Мольна доля базового елемента	Мольна доля елемента катода
1	2	3	4	5	6
Zn-Cu	твердий	CuZn	кубічна	50% Zn	-
		Cu <sub>5</sub> Zn <sub>8</sub>	кубічна	62% Zn	-
		Cu <sub>4</sub> Sn <sub>3</sub>	тетрагональна	-	43% Sn
		Cu <sub>3</sub> Sn	орторомбічна	-	25% Sn
		Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub>	моноклінна	-	45% Sn
	рідкий	CuZn	кубічна	50% Zn	-

Закінчення таблиці 4.18

1	2	3	4	5	6
		$\text{Cu}_5\text{Zn}_8$	кубічна	62% Zn	-
		$\text{Cu}_4\text{Cd}_3$	тетрагональна	-	43% Cd
		$\text{Cu}_3\text{Sn}$	орторомбічна	-	25% Sn
		$\text{Cu}_6\text{Sn}_5$	моноклінна	-	45% Sn
		$\text{CuZn}_2$ (add)	кубічна	67% Zn	-
		$\text{Cu}_5\text{Cd}_8$ (add)	кубічна	-	62% Cd
		$\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$ (add)	гексагональна	-	23% Sn
Cr-Fe	твердий	FeCr	тетрагональна	50% Cr	-
		(Fe,Cr)	кубічна	50% Cr	-
		$\text{Cr}_2\text{Sn}_3$	орторомбічна	-	60% Sn
		$\text{Fe}_3\text{Sn}$	гексагональна	-	25% Sn
		$\text{Fe}_3\text{Sn}_2$	ромбоедрична	-	40% Sn
	рідкий	FeCr	тетрагональна	50% Cr	-
		(Fe,Cr)	кубічна	50% Cr	-
		$\text{Cr}_2\text{Sn}_3$	орторомбічна	-	60% Sn
		$\text{Fe}_3\text{Sn}$	гексагональна	-	25% Sn
		$\text{Fe}_3\text{Sn}_2$	ромбоедрична	-	40% Sn
		Fe-Cr (add)	кубічна	50% Cr	-
		FeSn (add)	гексагональна	-	50% Sn
		$\text{FeSn}_2$ (add)	тетрагональна	-	67% Sn

Формування всього протягом 2 с цілого ряду інтерметалідів як між елементами осаджуємого сплаву, так і між елементами твердого катода і сплаву важко пояснити, якщо дотримуватися існуючої концепції про вбудову атомів (або іонів) осаджуємого сплаву в кристалічну решітку зростаючого осаду [16-20]. Найбільші труднощі в поясненні полягають в тому, що метали електроосаджуємого сплаву Zn-Cu відносяться до гексагональної і кубічної кристалічних системам відповідно, а сформовані інтерметаліди належать до

кубічної, тетрагональної, орторомбічної або моноклінної кристалічних систем (див. табл. 4.18). Тому стадія переохолодженого рідкого стану електроосаджуємого сплаву, через яку відбувається його фазоутворення, представляється досить переконливою і цілком реальною.

Таблиця 4.19 – Експериментальні та довідкові дифракційні дані інтерметалічних сполук  $\text{Cu}_4\text{Cd}_3$  і  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ , сформованих на границі розділу між твердим катодом зі сплаву Вуда і електроосадженим сплавом Zn-Cu [15]

$\text{Cu}_4\text{Cd}_3$			$\text{Cu}_3\text{Sn}$		
Н К L	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]	Н К L	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]
5 1 1	0,2595	0,2597	0 16 0	0,237	0,238
1 1 4	0,2412	0,2410	2 12 0	0,207	0,208
6 0 0	0,2282	0,2283	0 16 2	0,160	0,160
6 4 1	0,1867	0,1867	0 8 3	0,138	0,138
0 0 6	0,1661	0,1657	0 18 3	0,119	0,119
3 0 6	0,1556	0,1558	2 24 2	0,116	0,116
7 2 4	0,1500	0,1500	4 16 1	0,115	0,115
7 7 2	0,1329	0,1333	1 7 4	0,104	0,104
8 0 6	0,1191	0,1191	5 21 1	0,092	0,092
8 2 7	0,1080	0,1080	2 30 3	0,090	0,090

На користь існування перевіряємої концепції фазоутворення за участю переохолодженої рідкої фази електроосаджуємого сплаву [1-5] 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 осаджуємого сплаву, так і між елементами рідкого катода і сплаву (рис. 4.3, б). Додаткові інтерметаліди відзначені в табл. 4.18 символом (add).

Таблиця 4.20 – Експериментальні та довідкові дифракційні дані інтерметалічних сполук  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , сформованих на границі розділу між твердим катодом зі сплаву Вуда і електроосадженим сплавом Zn-Cu[15]

$\text{Cu}_6\text{Sn}_5$		
H K L	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]
1 1 3	0,2763	0,2763
4 2 2	0,2092	0,2089
0 2 4	0,2020	0,2022
5 1 1	0,1985	0,1984
1 3 3	0,1885	0,1885
2 4 1	0,1720	0,1715
5 3 0	0,1619	0,1623
2 2 5	0,1579	0,1575
7 1 3	0,1465	0,1465
3 5 1	0,1329	0,1329

Утворення в електроосаджуємих сплавах крім раніше виявлених фаз ( $\text{CuZn}$  і  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$ ) додаткової фази  $\text{CuZn}_2$  (табл. 4.21) з підвищеною мольною часткою базового елементу (Zn) 67% (табл. 4.18) засвідчує справедливості обговорюваної концепції.

На користь її свідчить і виникнення додаткових фаз  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$  і  $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$  (табл. 4.22) між елементами рідкого катода (Cd і Sn) і елементом (Cu) електроосаджуємого сплаву. Причому молярна частка елемента катода (Cd) в новому інтерметаліді  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$  становить 62%, що приблизно в 1,5 рази вище в порівнянні з мольною часткою Cd в раніше виявленому інтерметаліді  $\text{Cu}_4\text{Cd}_3$  (див. табл. 4.18). Однак, слід відзначити, що нова інтерметалічна сполука  $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$  не настільки збагачена іншим елементом рідкого катода (Sn). Загальним для фазового складу сплавів Zn-Cu, електрокрісталізованих як на твердому, так і на рідкому катодах зі сплаву Вуда, є наявність в невеликій кількості твердого розчину міді в цинку Zn (Cu).

Таблиця 4.21 – Експериментальні та довідкові дифракційні дані інтерметалічної сполуки  $\text{CuZn}_2$ , що виникла на границі розділу між рідким катодом зі сплаву Вуда і електроосадженим сплавом Zn-Cu [15]

$\text{CuZn}_2$		
Н К L	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]
3 0 0	0,2580	0,2582
3 1 1	0,2359	0,2355
3 2 1	0,2085	0,2080
4 2 2	0,1590	0,1590
4 4 0	0,1374	0,1373
6 2 0	0,1226	0,1226
6 2 1	0,1214	0,1215
6 3 0	0,1158	0,1160
6 3 1	0,1145	0,1145
7 1 0	0,1096	0,1096

Таблиця 4.22 – Експериментальні та довідкові дифракційні дані інтерметалічних сполук  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$  і  $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$ , що виникли на границі розділу між рідким катодом зі сплаву Вуда і електроосадженні сплавом Zn-Cu [15]

$\text{Cu}_5\text{Cd}_8$			$\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$		
Н К L	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]	Н К L	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]
1	2	3	4	5	6
2 1 1	0,3919	0,3914	3 0 0	0,2110	0,2114
4 0 0	0,2413	0,2398	3 0 2	0,1862	0,1862
3 3 0	0,2263	0,2260	2 2 1	0,1783	0,1783
3 3 2	0,2045	0,2045	3 1 0	0,1761	0,1759
6 1 1	0,1555	0,1556	3 1 2	0,1604	0,1604
6 2 0	0,1513	0,1516	2 2 3	0,1495	0,1498



Закінчення таблиці 4.22

1	2	3	4	5	6
7 2 1	0,1305	0,1305	4 0 2	0,1464	0,1468
6 6 0	0,1130	0,1130	3 1 3	0,1457	0,1458
9 3 0	0,1010	0,1011	4 2 0	0,1197	0,1197
10 2 2	0,0923	0,0923	4 2 1	0,1183	0,1183

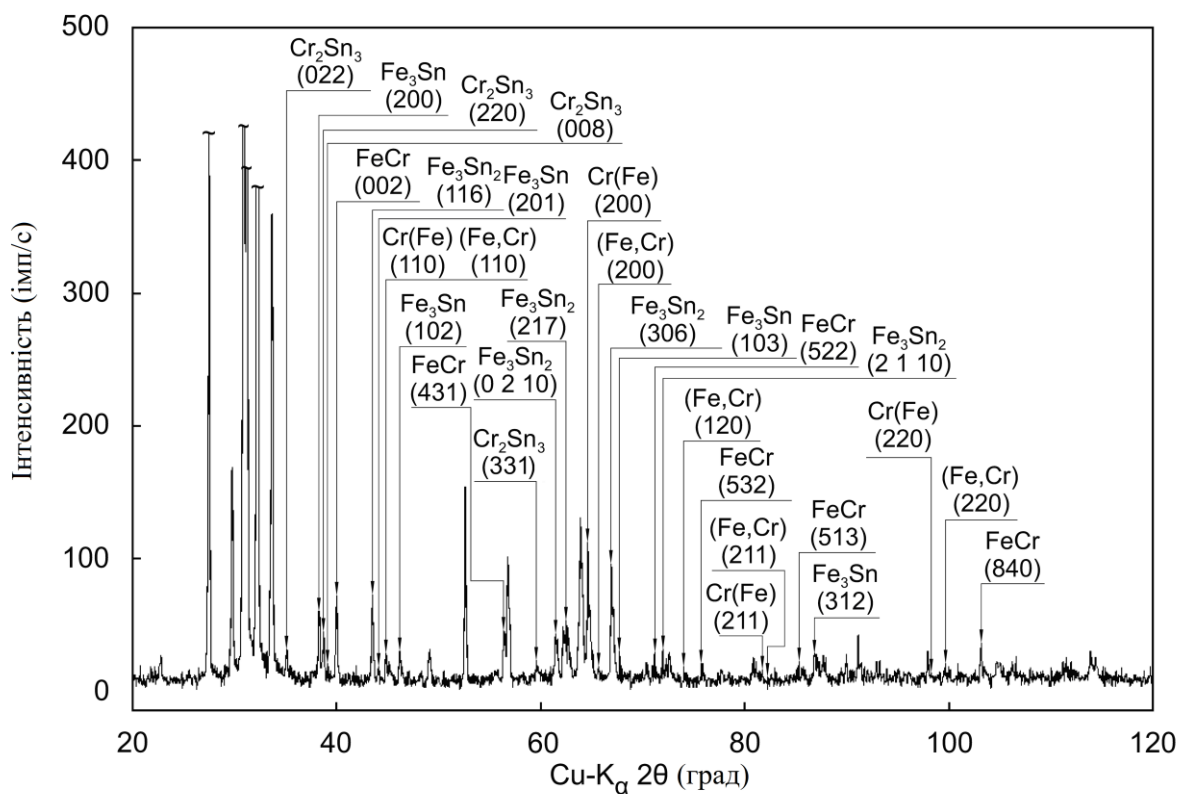
Отримані експериментальні результати знаходяться в добрій відповідності з передбаченими особливостями фазового складу сплавів, електрокрісталізованих у вигляді інтерметалідів, і з прогнозованою зміною фазового складу границі розділу катод/сплав при заміні твердого катода на рідкий однакового хімічного складу.

Оскільки вищевказані тенденції очікувалися на базі уявлень про електрохімічне фазоутворення сплавів через стадію переохолодженого рідкого стану, ці уявлення адекватно відображають реальну картину фазоутворення.

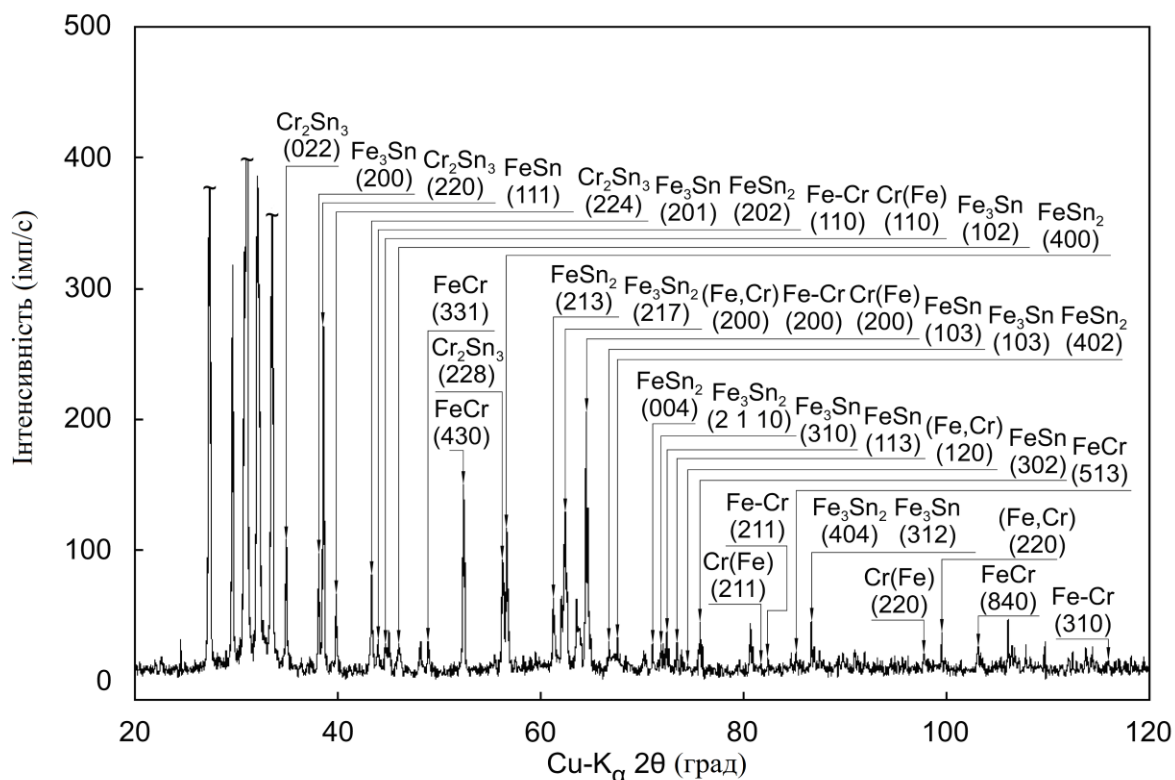
#### 4.2.2 Фазоутворення сплаву у вигляді сигма-фази між хромом та залізом

Дані порівняльного фазового аналізу сплавів Cr-Fe, електрокрісталізованих на катода, що мають різний агрегатний стан, в цілому підтвердили спрогнозовані особливості їх фазового складу, а також фазового складу границі розділу катод/сплав. Як свідчить рис. 4.4, а, при електрокрісталізації на твердий катод сплаву Cr-Fe його фазовий склад описувався двома інтерметалідами між хромом і залізом у вигляді сигма-фази: FeCr і (Fe, Cr) (табл. 4.23), а також твердим розчином заліза в хромі Cr (Fe) (в невеликій кількості). Сигма-фази FeCr і (Fe, Cr), що мають однакову мольну частку базового елемента (Cr) 50%, відносяться до різних кристалічних систем: тетрагональної і кубічної відповідно (табл. 4.18).

Границя розділу катод/сплав містила три інтерметаліди, сформовані в результаті хімічної взаємодії елемента твердого катода (Sn) з елементами електроосаджуємого сплаву (Cr або Fe): Cr<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>Sn і Fe<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> (рис. 4.4, а, табл. 4.24 і табл. 4.25). Мольна частка Sn в цих інтерметалідах становила 60, 25 і 40% відповідно (табл. 4.18).



а



б

Рисунок 4.4 – Дифрактограми сплаву системи Cr-Fe, електрокристалізованого на твердому (а) або рідкому (б) катодах зі сплаву Вуда при густині струму  $12,0 \text{ А/дм}^2$  [15]

Таблиця 4.23 – Експериментальні та довідкові дифракційні дані інтерметалічних сполук FeCr і (Fe, Cr), сформованих на границі розділу між твердим катодом зі сплаву Вуда і електроосадженим сплавом Cr-Fe [15]

FeCr			(Fe, Cr)		
Н К L	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]	Н К L	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]
0 0 2	0,2261	0,2261	1 0 0	0,287	0,287
4 3 1	0,1634	0,1638	1 1 0	0,203	0,202
5 2 2	0,1325	0,1327	1 1 1	0,1657	0,1656
5 3 2	0,1256	0,1258	2 0 0	0,142	0,143
5 1 3	0,1138	0,1138	1 2 0	0,128	0,128
8 4 0	0,0983	0,0983	2 1 1	0,1167	0,1167
7 6 1	0,0934	0,0934	2 2 0	0,101	0,101

Таблиця 4.24 – Експериментальні та довідкові дифракційні дані інтерметалічної сполуки Cr<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub>, сформованої на границі розділу між твердим катодом зі сплаву Вуда і електроосадженим сплавом Cr-Fe [15]

Cr <sub>2</sub> Sn <sub>3</sub>		
Н К L	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]
0 2 2	0,2603	0,2599
2 2 0	0,2342	0,2348
0 0 8	0,2303	0,2303
1 1 7	0,2298	0,2298
3 1 5	0,218	0,219
2 2 4	0,2090	0,2092
2 2 8	0,1647	0,1647
5 1 5	0,1602	0,1604
3 3 1	0,1563	0,1562
5 1 7	0,1477	0,1477

Таблиця 4.25 – Експериментальні та довідкові дифракційні дані інтерметалічних сполук  $\text{Fe}_3\text{Sn}$  и  $\text{Fe}_3\text{Sn}_2$ , сформованих на границі розділу між твердим катодом зі сплаву Вуда і електроосадженим сплавом Cr-Fe [15]

$\text{Fe}_3\text{Sn}$			$\text{Fe}_3\text{Sn}_2$		
Н К L	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]	Н К L	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]
2 0 0	0,2358	0,2359	1 1 0	0,2671	0,2671
2 0 1	0,2069	0,2074	1 1 6	0,2085	0,2079
1 0 2	0,1974	0,1976	2 0 5	0,2004	0,1999
2 1 1	0,1650	0,1650	2 0 8	0,1694	0,1692
3 0 1	0,1477	0,1479	2 1 4	0,1649	0,1649
1 0 3	0,1384	0,1387	0 2 10	0,1510	0,1506
3 1 1	0,1253	0,1253	2 1 7	0,1486	0,1488
4 0 0	0,1179	0,1179	3 0 6	0,1399	0,1398
4 0 1	0,1138	0,1138	2 1 10	0,1312	0,1312
3 1 2	0,1121	0,1121	1 0 16	0,1198	0,1198

Виникнення двох інтерметалідів між елементами електроосаджуємого сплаву і трьох інтерметалідів між елементами твердого катода і сплаву протягом надзвичайно короткого проміжку часу (всього 2 с) ще раз доводить існування проміжного рідкого стану сплаву в процесі його електрохімічного фазоутворення.

Саме тільки кристалізацією з рідкого стану, збагаченого елементами рідкого катода, можна пояснити зміни в фазовому складі як сплаву, так і границі розділу катод/сплав в разі електроосадження на рідкий катод. Так, при заміні твердого катода на рідкий зі сплаву Вуда границя розділу катод/електроосаджений сплав полягала не тільки з раніше виявлених інтерметалідів  $\text{Cr}_2\text{Sn}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{Sn}$  і  $\text{Fe}_3\text{Sn}_2$  (рис. 4.4, б). Фазовий склад цієї границі описувався наявністю двох додаткових інтерметалідів між елементом катода (Sn)

і елементом сплаву (Fe), а саме: FeSn і FeSn<sub>2</sub> (табл. 4.26), які характеризувалися підвищеною мольною часткою Sn (50 і 67% Sn відповідно) (табл. 4.18).

Таблиця 4.26 – Експериментальні та довідкові дифракційні дані інтерметалічних сполук FeSn и FeSn<sub>2</sub>, сформованих на границі розділу між твердим катодом зі сплаву Вуда і електроосадженим сплавом Cr-Fe [15]

FeSn			FeSn <sub>2</sub>		
Н К L	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]	Н К L	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]
1 1 1	0,2275	0,2278	0 0 2	0,2656	0,2656
1 1 2	0,1701	0,1700	2 0 2	0,2055	0,2059
2 1 1	0,1615	0,1613	3 2 1	0,1712	0,1712
3 0 1	0,1445	0,1445	4 0 0	0,1627	0,1629
1 0 3	0,1406	0,1409	3 3 0	0,1537	0,1537
2 2 0	0,1320	0,1323	2 1 3	0,1514	0,1514
1 1 3	0,1291	0,1291	4 2 0	0,1458	0,1458
3 0 2	0,1259	0,1259	4 0 2	0,1387	0,1389
2 0 3	0,1243	0,1243	0 0 4	0,1328	0,1328
3 2 1	0,1026	0,1025	4 4 0	0,1152	0,1152

Виникнення цих нових інтерметалідів з підвищеним вмістом елемента катода логічно пояснюється кристалізацією рідкої фази електроосаджуємого сплаву, яка була збагачена елементами катода завдяки дифузійному перемішуванню і обміну атомів рідкого катода і сплаву внаслідок ідентичності їх агрегатного стану.

Іншим наслідком ідентичності агрегатного (рідкого) стану катода і електроосаджуємого сплаву, яке сприяло фазоутворенню, стала поява в фазовому складі сплаву ще однієї сигма-фази: Fe-Cr з мольною часткою базового елемента (Cr) 50% (рис. 4.4, б і табл. 4.27).

Незважаючи на те, що інтерметаліди (Fe, Cr) і Fe-Cr відносяться до однієї кристалічної системи (кубічної) і характеризуються близькими значеннями

параметра решітки (0,2859 і 0,2876 нм відповідно), вони мають суттєву різницю. Так, інтерметаліди (Fe, Cr) відноситься до просторової групи  $Pm\bar{3}m$  (221) на відміну від групи  $Im\bar{3}m$  (229), якою характеризується інтерметаліди Fe-Cr.

Таблиця 4.27 – Експериментальні та довідкові дифракційні дані інтерметалічної сполуки Fe-Cr, сформованої на границі розділу між твердим катодом зі сплаву Вуда і електроосадженим сплавом Cr-Fe [15]

Fe-Cr		
H K L	Експериментальні дані d/n [нм]	Довідкові дані d/n [нм]
1 1 0	0,2033	0,2035
2 0 0	0,1437	0,1438
2 1 1	0,1174	0,1174
2 2 0	0,1017	0,1017
3 1 0	0,0910	0,0910

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

- утворення інтерметалідів як між елементами електроосаджуємого 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.

Результати виконаних експериментів доводять існування відкритого механізму електрохімічного фазоутворення металів і сплавів через стадію переохолодженого рідкого стану.

#### 4.3 Висновки з розділу

В результаті виконаних досліджень встановлено такі наукові ефекти:

- ефект формування інтерметалідів між елементами твердого металевого катода й елементом-розчинником сплаву, електроосаджуємого у вигляді твердого розчину заміщення;

- ефект посилення процесу формування інтерметалідів між елементами металевого катода й елементом-розчинником електроосаджуємого сплаву з виникненням додаткових інтерметалідів, збагачених елементами катода, при заміні твердого катода на рідкий однакового хімічного складу;

- ефект формування інтерметалідів між елементами твердого металевого катода й розчинним легуючим елементом, що не представляє собою самостійну фазу, електроосаджуємого сплаву у вигляді твердого розчину заміщення;

- ефект посилення процесу формування інтерметалідів між елементами металевого катода й розчинним легуючим елементом електроосаджуємого сплаву, що не представляє собою самостійну фазу, з виникненням додаткових інтерметалідів, збагачених елементами катода, при заміні твердого катода на рідкий однакового хімічного складу.

- ефект формування інтерметалідів як між елементами осаджуємого сплаву, так і між елементами твердого металевого катода і сплаву, електроосаджуємого у вигляді інтерметалічних сполук;

- ефект інтенсифікації формування інтерметалідів з виникненням додаткових інтерметалідів, збагачених як базовим елементом сплаву, електроосаджуємого у вигляді інтерметалічних сполук, так і елементами металевого катода, при заміні твердого катода на рідкий однакового хімічного складу.

#### 4.4. Список використаних джерел

1. Гири́н О. Б. Изменение дифракции рентгеновских лучей, рассеянных металлами в процессе их электролитического осаждения. *Журнал физической химии*. 1988. Т. 62, №5. С. 1347-1349.

2. Girin O. B. Substructure Formation and Texture in Electrodeposits. *Journal of Electronic Materials*. 1995. Vol. 24, № 8. P. 947-953.

3. Girin O. B. Phenomenon of Precipitation of Metal Being Electrodeposited, Occurring via Formation of an Undercooled Liquid Metal Phase and its Subsequent Solidification. Part 1. Experimental Detection and Theoretical Grounding. *Materials Development and Processing*. Weinheim : WILEY-VCH, 2000. Vol. 8. P. 183-188.

4. Girin O. B. Phenomenon of Precipitation of Metal Being Electrodeposited, Occurring via Formation of an Undercooled Liquid Metal Phase and its Subsequent Solidification. Part 2. Experimental Verification. *Materials Development and Processing*. Weinheim : WILEY-VCH, 2000. Vol. 8. P. 189-194.

5. Гирин О. Б., Хлынец В. П. Механизм образования жидкой фазы электроосаждаемых металлов. *Электронная обработка материалов*. 2000. № 3. С. 13-18.

6. Brenner A. *Electrodeposition of Alloys: Principles and Practice*, Amsterdam: Elsevier. 2013.

7. Girin O. B. Phase and Structure Formation of Metallic Materials Electrodeposited via a Liquid State Stage: New Experimental Proof. *Defect and Diffusion Forum*. 2010.V. 303-304. P. 99-105.

8. Cahn R. W. *Physical Metallurgy*. Amsterdam : North-Holland Publishing Company, 1965. 1100 p.

9. Mittemeijer E.J. *Fundamentals of Materials Science*, Berlin: Springer Science & Business Media. 2010

10. Ohno A. *The Solidification of Metals*. Tokyo : Chijin Shokan Co. Ltd.. 1976. 144 p.

11. Bonami G.J., ed. *Heat Treatment: Theory, Techniques and Applications*. Hauppauge: Nova Science Publishers, 2011.

12. 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.

13. Гирин О. Б. Явление фазообразования электроосаждаемых металлов через стадию переохлажденного жидкого состояния. *Строительство, материаловедение, машиностроение: Стародубовские чтения*. 2016. С.47-54.



14. Гирин О. Б., Захаров И. Д. Формирование интерметаллидов в металлических сплавах при электрохимической кристаллизации. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2010. № 4. С. 63–65.
15. 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.
16. Milchev A. Electrocrystallization. Fundamentals of Nucleation and Growth. New York : Kluwer Academic Publishers. 2002. 265 p.
17. Paunovic M., Schlesinger M. Fundamentals of Electrochemical Deposition. Hoboken : WILEY-INTERSCIENCE. 2006. 375 p.
18. Исаев В. А. Электрохимическое фазообразование: Монография. Екатеринбург: УрО РАН, 2007. 124 с.
19. Budevski E., Staikov G., Lorenz W. J. Electrochemical Phase Formation and Growth. Weinheim : WILEY-VCH, 2008. 408 p.
20. Gamburg Yu. D., Zangari G. Theory and Practice of Metal Electrodeposition. New York : Springer Science, 2011. 378 p.

## РОЗДІЛ 5

### ОСОБЛИВОСТІ ТЕКСТУРОУТВОРЕННЯ ПОЛІМОРФНОГО МЕТАЛУ ПРИ УПОВІЛЬНЕННІ ФАЗОВОГО ПЕРЕТВОРЕННЯ 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 [1, 2]. 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.

Відповідно до обговорюваного механізму, кристалізацію електроосаджуємого поліморфного металу з переохолодженого рідкого стану слід розглядати як послідовне проходження їм метастабільних модифікацій і формування на останній стадії фазоутворення модифікації, стійкої за даних умов осадження.

Тому, якщо електроосаджуємий поліморфний метал дійсно кристалізується з переохолодженої металевої рідини, що утворюється в мікрооб'ємах поблизу поверхні осаду, то можна чекати цілком прогнозованих особливостей орієнтованого росту зерен метастабільної й стабільної модифікацій при вповільненні процесу поліморфного перетворення протягом електрохімічного фазоутворення. Так, у цьому випадку формування текстури метастабільної модифікації поліморфного металу повинне інтенсифікуватися, а розвиток текстури стабільної модифікації – пригнічуватися.

Наявність в електрохімічних осадах поліморфних металів вищевикладених особливостей формування текстури метастабільної й стабільної модифікацій буде свідчити на користь існування механізму електрохімічного фазоутворення металів і сплавів через стадію переохолодженого рідкого стану.

У якості модельного поліморфного металу вибрали кобальт, що існує у двох модифікаціях: метастабільної  $\beta$ -модифікації, що має гранецентровану

кубічну решітку ( $\beta$ -Co), і стабільної  $\alpha$ -модифікації з гексагональною щільноупакованою решіткою ( $\alpha$ -Co). Покриття кобальтом товщиною 20 мкм електроосаджували в гальваностатичному режимі за температури 25°C у розчині складу (г/л):  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 300,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – 40,  $\text{NaCl}$  – 20. Значення густини струму змінювали в інтервалі від 0,5 до 10,0 А/дм<sup>2</sup>, умовно приймаючи 0,5-1,0 як м'який, 1,5-6,5 як середній і 7,0-10,0 А/дм<sup>2</sup> як жорсткий режими електроосадження.

Зі збільшенням густини струму швидкість електрокристалізації кобальту зростає [3], що у випадку несуттєвої зміни виходу за струмом кобальту приводить до збільшення кількості метастабільної фази  $\beta$ -Co. Враховуючи факт поліморфного перетворення  $\beta$ -Co  $\rightarrow$   $\alpha$ -Co у кобальті по зсувному механізму, збільшення кількості метастабільної модифікації  $\beta$ -Co буде сприяти вповільненню процесу поліморфного перетворення.

Кристалографічну текстуру електроосадженого кобальту досліджували з використанням модернізованого рентгенівського дифрактометра ДРОН-2,0 в  $\text{Cr-K}_\alpha$  випромінюванні. Попередніми експериментами встановили, що досліджувані покриття кобальтом характеризувалися наявністю як стабільної фази  $\alpha$ -Co, так і метастабільної фази  $\beta$ -Co.

Враховуючи двофазну будову кобальтових покриттів, переважні орієнтування зерен кожної фази визначали методом комбінації прямих полюсних фігур. Для цього записували текстурограми інтерференцій  $\{111\}$   $\beta$ -Co і  $\{10.1\}$   $\alpha$ -Co, з використанням яких будували прямі полюсні фігури (111) і (10.1) відповідно  $\beta$ - і  $\alpha$ -модифікацій кобальту. У якості кількісної оцінки ступеню текстурованості поліморфних модифікацій використовували середній кут розсіювання текстури кожної модифікації.

### 5.1 Зміни текстури метастабільної та стабільної модифікацій кобальту при уповільненні процесу поліморфного перетворення збільшенням густини струму

У результаті виконаних експериментів встановили, що при всіх режимах одержання покриттів обидві модифікації електроосадженого кобальту є

текстурованими. Причому, як впливає із зіставного аналізу текстурограм інтерференцій  $\{111\}$   $\beta$ -Co (рис. 5.1, а, рис. 5.2, а та рис. 5.3, а) і інтерференцій  $\{10.1\}$   $\alpha$ -Co (рис. 5.1, б, рис. 5.2, б і рис. 5.3, б), зі збільшенням швидкості осадження кобальтових покриттів зміни осей текстури не відбувається, а змінюється лише ступінь досконалості переважних орієнтувань зерен кожної фази.

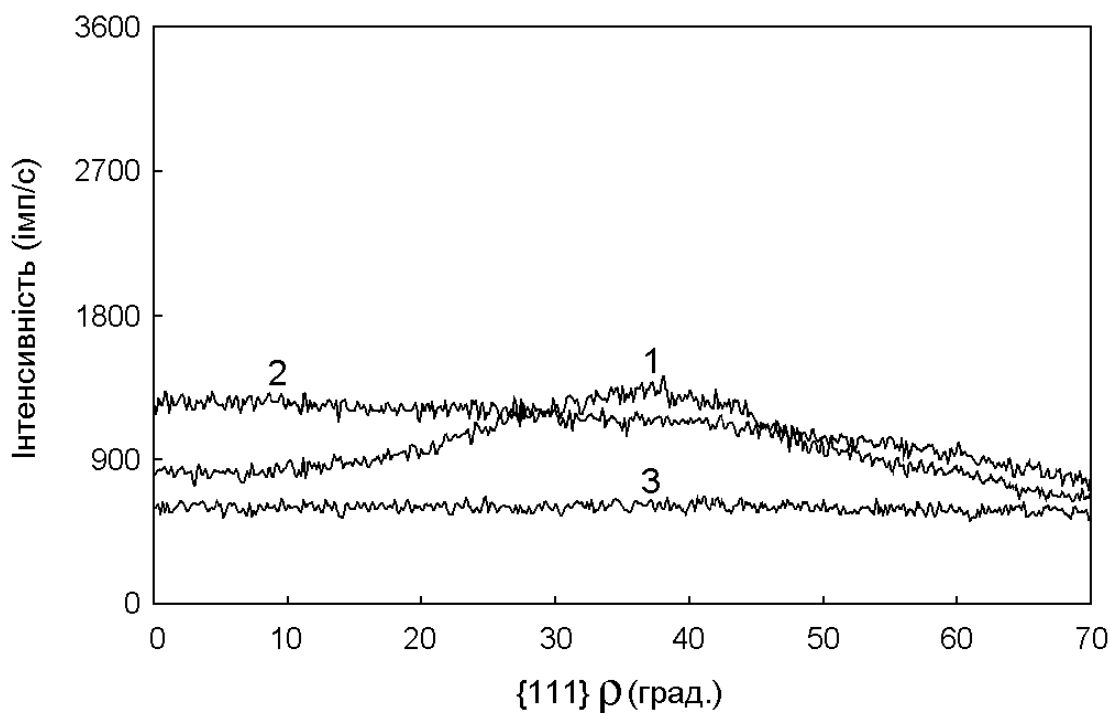
Аналіз прямих полюсних фігур  $(111)$   $\beta$ -модифікації (рис. 5.4, а) і  $(10.1)$   $\alpha$ -модифікації (рис. 5.4, б) електроосадженого кобальту показав, що текстура описується двома аксіальними орієнтуваннями з осями  $[110]$  для  $\beta$ -Co і  $[11.0]$  для  $\alpha$ -Co, перпендикулярними його поверхні, і хаотичним компонентом.

Дійсно, наявність текстурного максимуму аксіального орієнтування зерен з віссю  $[110]$  під кутом  $35,3^\circ$  на полюсній фігурі  $(111)$   $\beta$ -модифікації двофазного зразка кобальту (рис. 5.4, а) у комбінації з текстурним максимумом  $[11.0]$  під кутом  $40,1^\circ$  на полюсній фігурі  $(10.1)$   $\alpha$ -модифікації цього ж зразка (рис. 5.4, б) дозволило зробити цей висновок. Слід зазначити, що в гексагональній щільноупакованій системі, до якої відноситься  $\alpha$ -Co, кристалографічний напрямок  $[11.0]$  і кристалографічна площина  $(11.0)$  взаємно перпендикулярні.

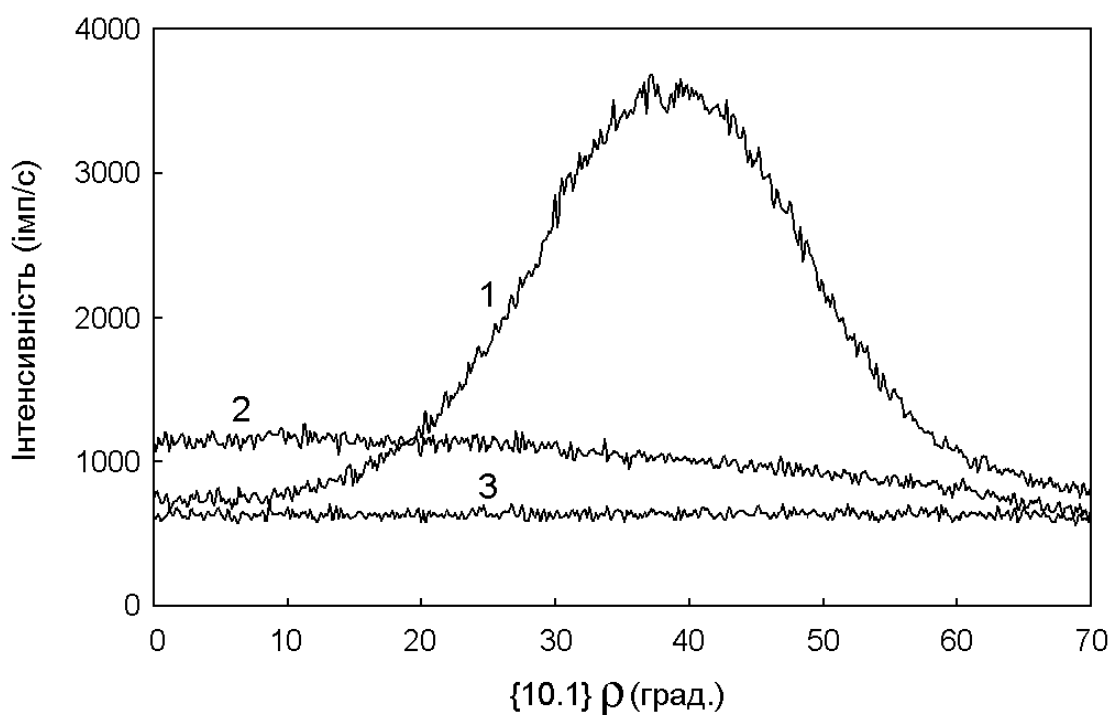
Отриманий результат якісної оцінки переважних орієнтувань зерен різних модифікацій електроосадженого кобальту узгоджується з даними робіт [5, 6], у яких аксіальна текстура з осями  $[110]$  і  $[11.0]$  є характерною для електроосадженого кобальту.

Кількісна оцінка ступеня досконалості текстури різних модифікацій електроосадженого кобальту показала, що зі збільшенням швидкості осадження (відповідної до підвищення густини струму в п'ять раз: з  $0,5$  до  $2,5$  А/дм<sup>2</sup>) середній кут розсіювання аксіального орієнтування зерен  $\beta$ -Co з віссю  $[110]$  значно зменшується (з  $12,9$  до  $10,9$  град.) (табл. 5.1), що свідчить про більш строгу кристалографічну орієнтацію зерен у напрямку  $[110]$ . Подальше збільшення густини струму в чотири рази (з  $2,5$  до  $10,0$  А/дм<sup>2</sup>) також супроводжується вдосконалюванням текстури  $\beta$ -Co, але меншою мірою. У цілому ж можна стверджувати, що вповільнення процесу поліморфного

перетворення протягом електрохімічного фазоутворення кобальту призводить до інтенсивного текстуроутворення його метастабільної  $\beta$ -модифікації.

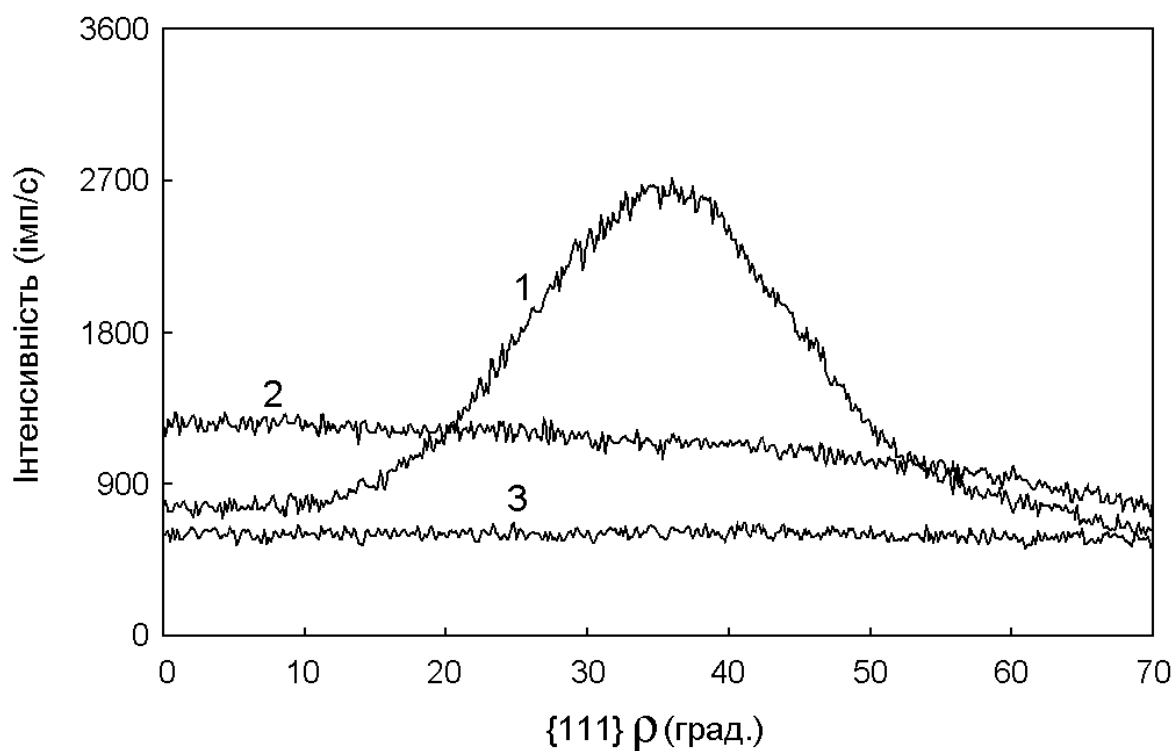


а

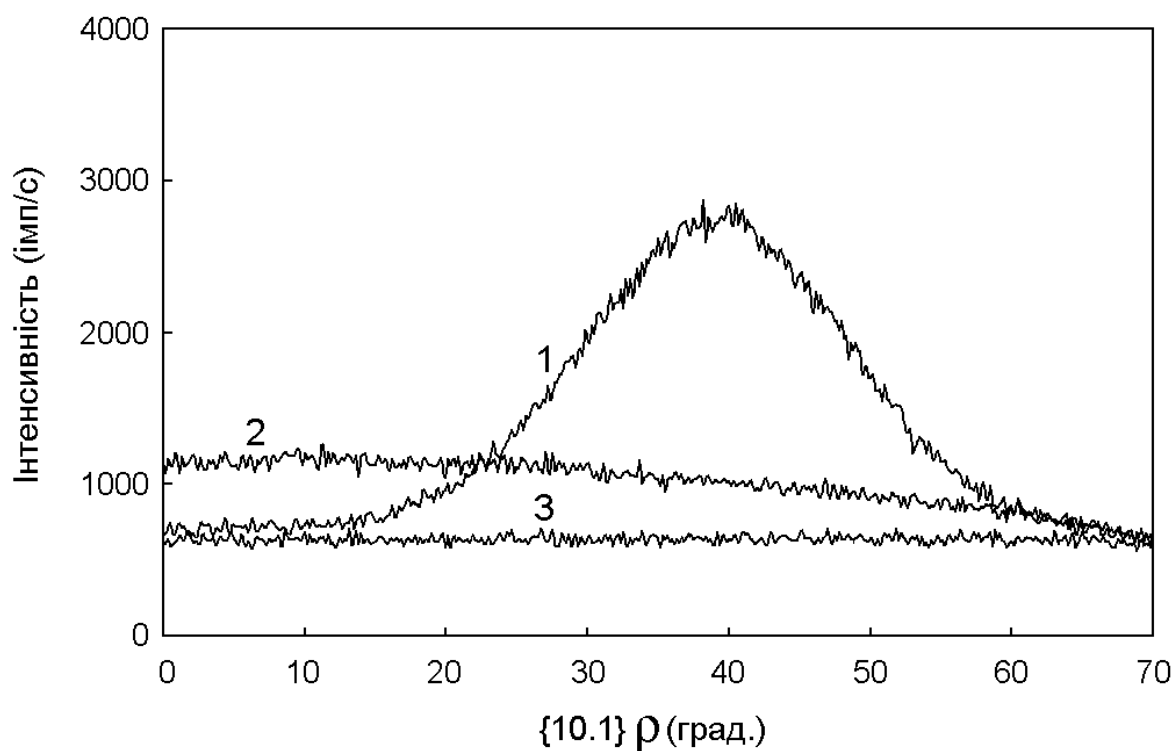


б

Рисунок 5.1 – Текстурограми інтерференцій  $\{111\}$   $\beta$ -модифікації (а) і  $\{10.1\}$   $\alpha$ -модифікації (б) кобальтового електропокриття, отриманого при густині струму  $0,5 \text{ А/дм}^2$  : 1 і 2 - текстурні криві покриття і еталона відповідно, 3 - лінія фону [4]

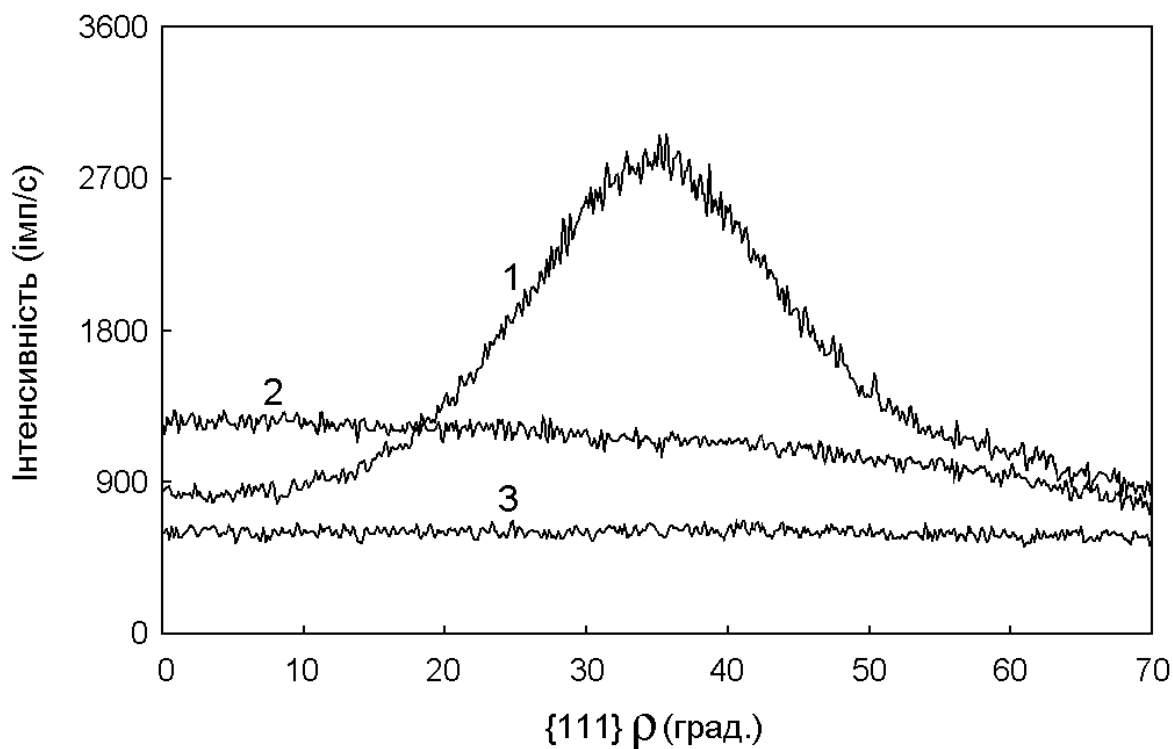


а

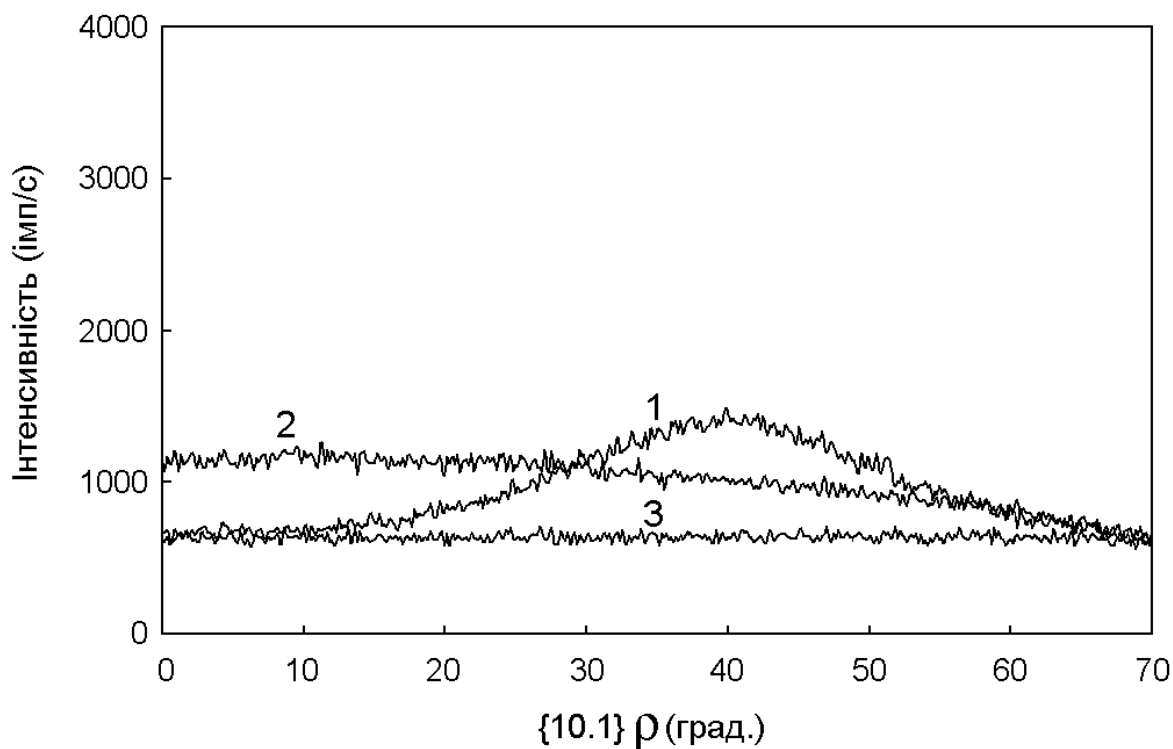


б

Рисунок 5.2 –Текстурограми інтерференцій  $\{111\}$   $\beta$ -модифікації (а) і  $\{10.1\}$   $\alpha$ -модифікації (б) кобальтового електропокриття, отриманого при густині струму  $2,5 \text{ A/дм}^2$  :1 і 2 - текстурні криві покриття і еталона відповідно, 3 - лінія фону [4]

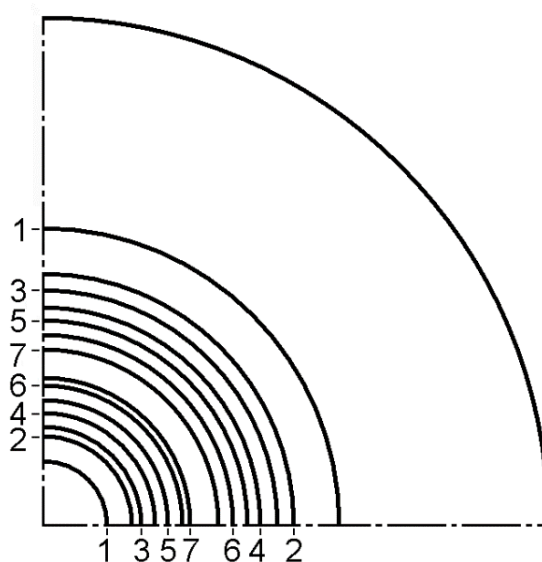


а

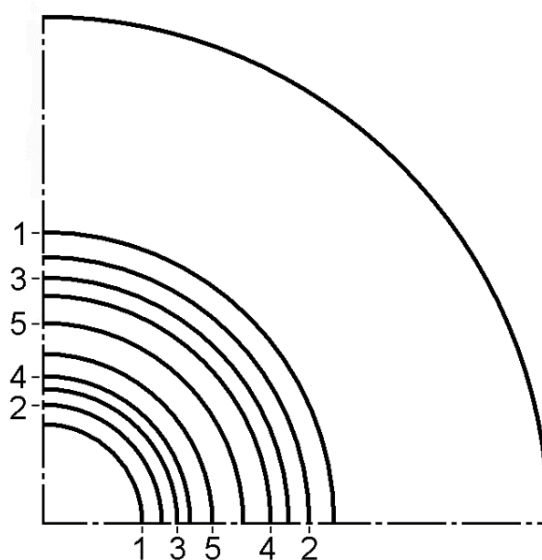


б

Рисунок 5.3 –Текстурограми інтерференцій  $\{111\}$   $\beta$ -модифікації (а) і  $\{10.1\}$   $\alpha$ -модифікації (б) кобальтового електропокриття, отриманого при густині струму  $10,0 \text{ А/дм}^2$  :1 і 2 - текстурні криві покриття і еталона відповідно, 3 - лінія фону [4]



а



б

Рисунок 5.4 – Прямі полюсні фігури (111) (а) і (10.1) (б) кобальту, електроосадженого при температурі  $25^{\circ}\text{C}$  и густині струму  $2,5 \text{ A}/\text{дм}^2$ :  
1-7 - рівні рівної інтенсивності дифракційних рентгенівських променів [4]

Інший характер зміни ступені досконалості текстури з підвищенням густини струму властивий стабільній  $\alpha$ -модифікації електроосадженого кобальту (табл. 5.1). Тут у всьому досліджуваному інтервалі значень густини струму ступінь досконалості аксіального орієнтування з віссю  $[11.0]$  зерен фази  $\alpha\text{-Co}$  поступово знижується зі збільшенням швидкості осадження покриттів.



Таблиця 5.1 – Вплив густини струму на середній кут розсіювання аксіальних орієнтувань  $[110]$   $\beta$ -модифікації й  $[11.0]$   $\alpha$ -модифікації електроосадженого кобальту [4]

Густина струму, А/дм <sup>2</sup>	Середній кут розсіювання текстури, град	
	$[110]$	$[11.0]$
0,5	12,9	9,5
2,5	10,9	10,9
10,0	10,7	13,1

Так, якщо покриття, отримані при густині струму 0,5 А/дм<sup>2</sup> характеризувалися інтенсивним аксіальним орієнтуванням  $[11.0]$  зерен фази  $\alpha$ -Со із середнім кутом розсіювання 9,5 град., то формування цієї ж фази при густині струму 10,0 А/дм<sup>2</sup> супроводжувалося значним розсіюванням текстури: середній кут розсіювання аксіального орієнтування з віссю  $[11.0]$  збільшувався в 1,4 рази (до 13,1 град.). Тому можна констатувати, що вповільнення процесу поліморфного перетворення при електрохімічному фазоутворенні кобальту приводить до пригнічення орієнтованого росту зерен його стабільної  $\alpha$ -модифікації.

Виявлені ефекти в зміні ступеня досконалості текстури різних модифікацій електроосаджуємого кобальту при вповільненні поліморфного перетворення  $\beta$ -Со  $\rightarrow$   $\alpha$ -Со можна пояснити в такий спосіб. Оскільки поліморфний кобальт у процесі його електрохімічного фазоутворення з рідкого стану проходить через метастабільний фазовий стан  $\beta$ -Со і кристалізується у вигляді стабільної модифікації  $\alpha$ -Со, то у випадку вповільнення фазового перетворення метастабільної модифікації в стабільну на катоді сформується двофазний стан кобальтового осаду.

Уповільнення фазового перетворення  $\beta$ -Со  $\rightarrow$   $\alpha$ -Со, викликане збільшенням об'єму метастабільної фази  $\beta$ -Со внаслідок підвищення швидкості її

утворення, призводить до текстурування  $\beta$ -фази, що утворюється Переважне орієнтування кристалічних решіток зерен  $\beta$ -фази, що формується, в кристалографічному напрямку  $[110]$  обумовлене насамперед прагненням виникаючої системи хаотично орієнтованих решіток до зменшення її внутрішньої енергії. Тому з уповільненням процесу поліморфного перетворення при електрохімічному фазоутворенні кобальту відбувається інтенсивне текстурування його метастабільної  $\beta$ -модифікації.

Оскільки фазове перетворення  $\beta\text{-Co} \rightarrow \alpha\text{-Co}$  відбувається по зсувному механізмі, надлишкова кількість  $\beta$ -фази, що безперервно утворюється в процесі електрокристалізації, гальмує фазовий перехід метастабільної  $\beta$ -фази в стабільну  $\alpha$ -фазу. Це сприяє вповільненню процесу поліморфного перетворення, що призводить до формування більш розсіяної аксіальної текстури з віссю  $[11.0]$  стабільної  $\alpha$ -модифікації електроосадженого кобальту.

Описані особливості текстурування при електрокристалізації поліморфного кобальту спостерігали експериментально. Дійсно, при вповільненні фазового перетворення  $\beta\text{-Co} \rightarrow \alpha\text{-Co}$  пропорційно збільшенню густини струму відбувається переважне орієнтування кристалічних решіток кобальту  $\beta$ -фази в щільноупакованому напрямку  $[110]$  перпендикулярно поверхні покриття (табл. 5.1). Одночасно із цим спостерігається розупорядковування кристалічних решіток кобальту  $\alpha$ -фази в щільноупакованому напрямку  $[11.0]$  перпендикулярно поверхні покриття (табл. 5.1). Отримані результати суперечать існуючим уявленням про електрохімічне фазоутворення металів і сплавів [7 - 19]. Дійсно, не уявляється можливим пояснити такі ефекти, як формування при кімнатній температурі електроосадження метастабільної  $\beta$ -модифікації кобальту, що існує в інтервалі температур від 700 до 1768 К, або виникнення двофазної структури  $\beta\text{-Co} + \alpha\text{-Co}$  шляхом “вбудовування” у кристалічні решітки електроосаджуємого кобальту іонів з водного розчину або атомів, що утворюються.

5.2 Зміни текстури метастабільної та стабільної модифікацій кобальту при уповільненні процесу поліморфного перетворення введенням до електроліту домішок

Якщо пропоноване пояснення виявлених особливостей формування текстури різних модифікацій електроосаджуємого кобальту справедливо, то введення в електроліт кобальтування добавок, що приводять до разупорядкування кристалічних решіток зерен різних модифікацій, що формуються, повинне супроводжуватися утворенням більш розсіяної текстури. При цьому виявлені особливості текстуроутворення різних модифікацій кобальту повинні в цілому зберегтися. Для експериментальної перевірки зробленого припущення вивчали текстуру кобальту, електроосадженого в електроліті первинного складу з добавкою часток вуглецю (фракцією менш 100 нм) концентрацією 1 г/л. Оскільки наночастки вуглецю, що входять в кластери рідкої фази електроосаджуємого кобальту, що формуються, можна розглядати як модифікатори, слід очікувати формування не тільки більш розсіяної текстури осадів, але й більш дрібнозернистої їхньої структури.

Результати текстурного аналізу (табл. 5.2) кобальту, електроосадженого в присутності часток нановуглецю, наочно демонструють дотримання виявлених текстурних особливостей взаємозалежного формування його модифікацій.

Таблиця 5.2 – Вплив густини струму на середній кут розсіювання аксіальних орієнтувань [110]  $\beta$ -модифікації й [11.0]  $\alpha$ -модифікації кобальту, електроосадженого в присутності наночасток вуглецю [4]

Густина струму, А/дм <sup>2</sup>	Середній кут розсіювання текстури, град	
	[110]	[11.0]
0,5	15,8	11,2
2,5	12,4	12,7
10,0	11,9	13,8

Так, на тлі поступового зниження ступені текстурування стабільної  $\alpha$ -модифікації електроосадженого кобальту зі збільшенням швидкості її

формування (табл. 5.2) досконалість текстури його метастабільної  $\beta$ -модифікації інтенсивно зростає (табл. 5.2). При цьому, як впливає із зіставного аналізу даних табл. 5.1 та табл. 5.2, одержання покриттів в електроліті кобальтування з добавкою часток нановуглецю приводить до істотного розсіювання кристалографічної текстури як для метастабільної, так і для стабільної модифікацій кобальту.

Порівняння морфології поверхні кобальтових осадів, отриманих в електролітах різного складу (рис. 5.5) свідчить про здрібнювання зеренних агрегатів кобальту, електроосадженого в присутності наночасток вуглецю.

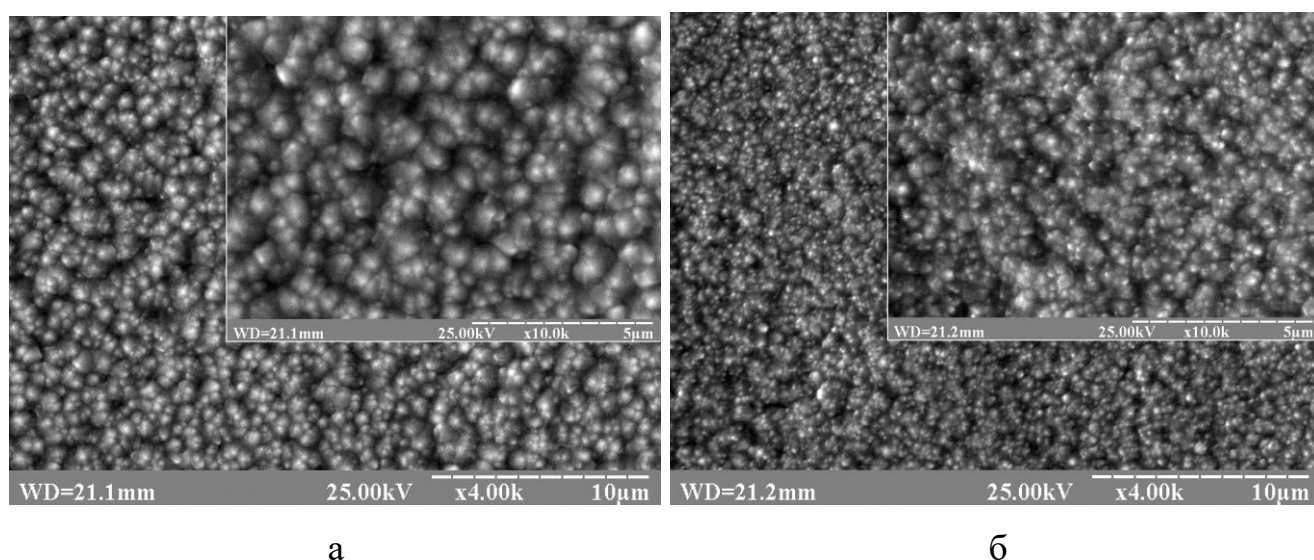


Рисунок 5.5 – Sem-зображення кобальтових осадів, отриманих при температурі  $25^{\circ}\text{C}$  і густині струму  $2,5 \text{ A}/\text{дм}^2$  в електроліті без добавок (а) і з добавкою наночасток вуглецю концентрацією  $1 \text{ г}/\text{л}$  (б) [4]

Отримані результати підтверджують справедливність пояснення виявлених ефектів на основі концепції електрохімічного фазоутворення металів і сплавів через стадію переохолодженого рідкого стану.

Таким чином, черговим доказом існування відкритого механізму електрохімічного фазоутворення металів і сплавів через стадію переохолодженого рідкого стану [20-34] є інтенсивне формування текстури метастабільної модифікації одночасно із пригніченням розвитку текстури

стабільної модифікації при вповільненні поліморфного перетворення в електроосаджуємому металі. Результати данного розділу опубліковано у роботі [4].

### 5.3 Висновки з розділу

На підставі результатів текстурного аналізу електроосадженого кобальту як модельного металу встановлено, що при вповільненні процесу поліморфного перетворення в електроосаджуємому металі формування текстури метастабільної модифікації інтенсифікується, а розвиток текстури стабільної модифікації - пригнічується. Отриманий результат є черговим доказом існування механізму електрохімічного фазоутворення металів і сплавів через стадію переохолодженого рідкого стану.

### 5.4. Список використаних джерел

1. Porter D. A., Easterling K. E., Sherif M. Y. Phase transformations in metals and alloys. 3rd ed., Boca Raton: CRC Press, 2009. 520 p.
2. Hernandez M. J. Q., Pero-Sanz J. A., Verdeja L. F. Solidification and solid-state transformations of metals and alloys. 1st ed., Amsterdam: Elsevier B. V., 2017. 382 p.
3. Mentar L., Khelladi M. R., and oth. Electrocrystallisation of cobalt, copper and cobalt–copper alloys on fluorine-doped tin oxide electrodes. *Transactions of the IMF*. 2011. Vol. 89, Issue 3. P. 143–150.
4. 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.
5. Arnyanov S. Crystallographic structure and magnetic properties of electrodeposited cobalt and cobalt alloys. *Electrochimica Acta*. 2000. Vol. 45, Issue 20. P. 3323–3335.
6. Vincenzo A., Cavallotti P. L. Growth modes of electrodeposited cobalt. *Electrochimica Acta*. 2004. Vol. 49, Issue 24. P. 4079–4089.

7. Milchev A. *Electrocrystallization. Fundamentals of Nucleation and Growth*. New York : Kluwer Academic Publishers, 2002. 265 p.
8. Paunovic M., Schlesinger M. *Fundamentals of Electrochemical Deposition*. Hoboken : WILEY-INTERSCIENCE, 2006. 375 p.
9. Budevski E., Staikov G., Lorenz W. J. *Electrochemical Phase Formation and Growth*. Weinheim : WILEY-VCH, 2008. 408 p.
10. Plieth W. *Electrochemistry for Materials Science*. Amsterdam : Elsevier B. V., 2008. 410 p.
11. Gamburg Yu. D., Zangari G. *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*. New York : Springer Science, 2011. 378 p.
12. Zhou X., Wang Y., Liang Z., Jin H. Electrochemical Deposition and Nucleation/Growth Mechanism of Ni–Co–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Multiple Coatings. *Materials*. 2018. Vol. 11, № 7. P. 1124-1132.
13. Brankovic S. R. Fundamentals of Metal Deposition via Surface Limited Redox Replacement of Underpotentially-Deposited Monolayer. *Interface*. 2018. Vol. 27, № 2. P. 57-63.
14. Romero-Romo M. and oth. Electrochemical nucleation and growth of Cu onto Au nanoparticles supported on a Si (111) wafer electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2017. Vol. 791. P. 1-7.
15. Mentar L., Khelladi M. R., and oth. Electrocrystallisation of cobalt, copper and cobalt–copper alloys on fluorine-doped tin oxide electrodes. *Transactions of the IMF*. 2011. Vol. 89, Issue 3. P. 143–150.
16. Vincenzo A., Cavallotti P. L. Growth modes of electrodeposited cobalt. *Electrochimica Acta*. 2004. Vol. 49, Issue 24. P. 4079–4089.
17. Milchev A. Nucleation Phenomena in Electrochemical Systems: Kinetic Models. *ChemTexts*. 2016. Vol. 2, № 4. P. 1-9.
18. Isaev V. A., Grishenkova O. V. Galvanostatic Phase Formation. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2014. Vol. 18, № 9. P. 2383-2386.
19. Torrent-Burgues J. Electrochemical Nucleation: Comparison Test of Classical and Atomistic Nucleation Models. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2013. Vol. 17, № 2. P. 373-378.

20. Гирин О. Б., Воробьев Г. М. Изменение дифракции рентгеновских лучей, рассеянных металлами в процессе их электролитического осаждения. *Журнал физической химии*. 1988. Т. 62, №5. С. 1347–1349.

21. Girin O. B. Substructure Formation and Texture in Electrodeposits. *Journal of Electronic Materials*. 1995. Vol. 24, № 8. P. 947-953.

22. Girin O. B. Phenomenon of Precipitation of Metal Being Electrodeposited, Occurring via Formation of an Undercooled Liquid Metal Phase and its Subsequent Solidification. Part 1. Experimental Detection and Theoretical Grounding. *Materials Development and Processing*. Weinheim : WILEY-VCH, 2000. Vol. 8. P. 183-188.

23. Girin O. B. Phenomenon of Precipitation of Metal Being Electrodeposited, Occurring via Formation of an Undercooled Liquid Metal Phase and its Subsequent Solidification. Part 2. Experimental Verification. *Materials Development and Processing*. Weinheim : WILEY-VCH, 2000. Vol. 8. P. 189-194.

24. Гирин О. Б., Хлынец В. П. Механизм образования жидкой фазы электроосаждаемых металлов. *Электронная обработка материалов*. 2000. № 3. С. 13-18.

25. Girin O. B. Phase Transformations in the Metallic Materials being Electrodeposited and Their Application for the Development of Advanced Technologies for Anticorrosive Protection of Canned-Food Steel Sheet. *Materials Science Forum*. 2007. Vol. 561-565. P. 2369-2372.

26. Girin O. B. Phase and Structure Formation of Metallic Materials Electrodeposited via a Liquid State Stage: New Experimental Proof. *Defect and Diffusion Forum*. 2010. Vol. 303-304. P. 99-105.

27. Girin O. B. Phase Formation through a Stage of Liquid State in Metallic Materials Being Electrodeposited: Recent Experimental Proofs. *International Journal of Material Science*. 2012. Vol. 2, № 4. P. 108-118.

28. Girin O. B. Crystallographic Texture Formation in Metals being Electrodeposited at the External Force Influence. *American Journal of Materials Science*. 2014. Vol. 4, № 3. P. 150-158.

29. Girin O. B. Structure Features of Metals Obtained by Electrochemical Deposition and by Solidification from Liquid State in Saturated Hydrogen Environment. *Chemical and Materials Engineering*. 2014. Vol. 2, № 5. P. 119-126.

30. Girin O. B., Kuzyayev I. M. Dynamic Behavior of Gas Nano-Sized Bubbles in Liquid Phase of the Metal Being Electrodeposited. *Journal of Nano-and Electronic Physics*. 2016. Vol. 8, № 1. P. 01034-1- 01034-6.

31. Girin O. B. Further Evidence of Phase Formation through a Liquid State Stage in Metals Being Electrodeposited: Part 1. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2017. Vol. 53, № 2. P. 137-143.

32. Girin O. B. Further Evidence of Phase Formation through a Liquid State Stage in Metals Being Electrodeposited: Part 2. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2017. Vol. 53, № 3. P. 233-239.

33. Girin O. B. Further Evidence of Phase Formation through a Liquid State Stage in Metals Being Electrodeposited: Part 3. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2017. Vol. 53, № 4. P. 339-344.

34. Girin O. B. Electrochemical Amorphous Phase Formation in Metals. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2019. Vol. 54, № 2. P. 391-396



## РОЗДІЛ 6

### НАПРЯМИ ПРАКТИЧНОГО ВИКОРИСТАННЯ ВИЯВЛЕНИХ ОСОБЛИВОСТЕЙ ФАЗОУТВОРЕННЯ МЕТАЛІВ ТА СПЛАВІВ

Виходячи із концепції електрохімічного фазоутворення металів та сплавів через стадію переохолодженого рідкого стану [1-14], уявлялося доцільним визначити напрями використання виявлених особливостей електрохімічного фазоутворення металів та сплавів [15-18] в деяких галузях техніки, таких як гальванотехніка, енергетика та ракетно-космічна техніка.

Визначення напрямів практичного застосування виявлених особливостей у вищезазначених галузях техніки можливе шляхом підвищення якості продукції за рахунок поліпшення властивостей електрохімічних матеріалів у вигляді фольг, покриттів чи плівок, які застосовуються в промисловому процесі.

#### 6.1 Гальванотехніка

Сучасний рівень техніки висуває абсолютно нові вимоги до матеріалів та їх властивостей. У тому числі й до покриттів, так як ці елементи конструкцій та деталей машин в першу чергу вступають у взаємодію з навколишнім середовищем та іншими матеріалами. Так, зокрема, електролітичні покриття повинні мати необхідні функціональні й технологічні властивості, а також технологія їх отримання повинна бути якомога більш екологічно безпечною [19].

Дуже поширеними є покриття на основі сплавів металів підгрупи заліза, а саме – нікель-кобальтові, нікель-фосфорні та кобальт-вуглецеві. Вони можуть використовуватися як у вигляді захисно-декоративних покриттів (за рахунок привабливого зовнішнього вигляду) [20], так і в якості захисних, функціональних та спеціальних.

Підвищення міцності та зносостійкості електрокристалізованих осадів, створення в них безпористої структури, а також можливість заміни хромових покриттів, що одержуються з токсичних електролітів, також є актуальним завданням [21, 22]. Наприклад, у покриттях хрому, що наносяться на медичні

інструменти, через наявність пір можливе існування бактерій та вірусів, які не гинуть при стерилізації [23].

Одними з найперспективніших в техніці є покриття сплавом Ni-P. Легування нікелю фосфором покращує механічні властивості, магнітні характеристики, корозійну стійкість, зносостійкість тощо, також ці покриття можна використовувати у якості електродного матеріалу для виділення водню [24]. Реакція виділення водню є однією із найважливіших технологічних процесів, оскільки водень являє собою особливий вид перспективного палива. При цьому, проблемою водневих паливних елементів є каталізатори. У якості електродних матеріалів, які мають хороші каталітичні властивості, використовуються платиноїди. Створення електродів для електролізерів та паливних елементів на основі сплавів нікелю є досить перспективним напрямком в отриманні нових матеріалів.

Електролітичні покриття сплавом Ni-P одержували з розробленого нами 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/дм<sup>2</sup> [25].

У ході дослідження було отримано зразки покриттів чистого нікелю та сплаву нікель-фосфор. Для можливості коректного порівняння між собою зразки одержували одночасно у двох послідовно підключених комірках. Для осадження чистого нікелевого покриття використовували електроліт наступного складу, г/л: сульфамат нікелю 250-300, хлорид нікелю 25-30, борна кислота 20-30, ортофосфорна кислота 40-55, сахарин 0,5-1,5. Зразки в першу чергу оцінювали візуально, тобто виявляли дефекти покриттів, а саме – несучільність, пітінг, відшаровування, тріщини.

На рис. 6.1 приведено електронно-мікроскопічне зображення покриття сплавом нікель-фосфор, яке було отримано при температурі електроліту 20°C і густині струму 20 А/дм<sup>2</sup>. Аналогічні за виглядом осадки отримували також при температурі електроліту 30°C.

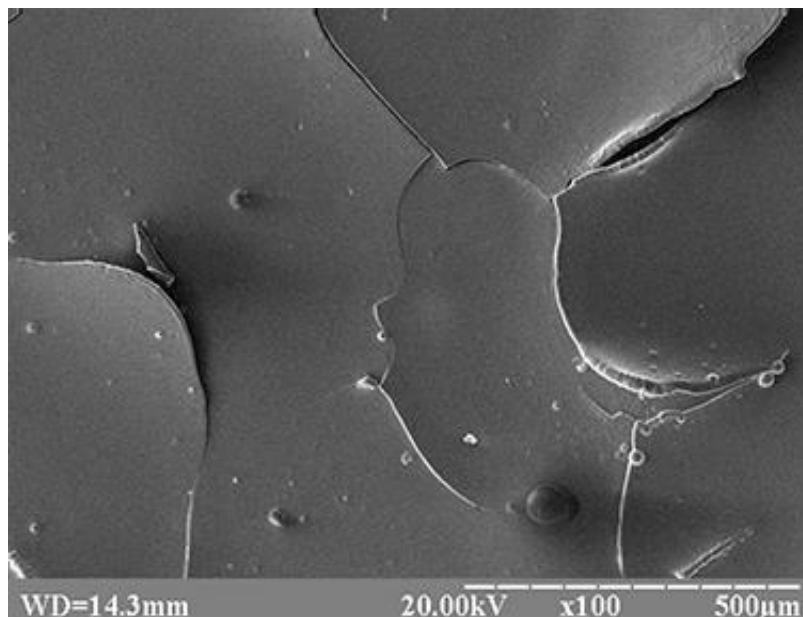


Рисунок 6.1– Морфологія поверхні покриттів сплавом нікель-фосфор, одержаних при температурі електроліту 20°C і густині струму 20 А/дм<sup>2</sup> (x100) [26]

За результатами попереднього аналізу було визначено режими одержання якісних покриттів, та вивчено більш детально параметри електролізу. Проведено дослідження впливу умов електролізу, а саме – температури розчину від 40 до 80°C (через кожні 10°C) і густини струму від 2 до 20 А/дм<sup>2</sup> (через кожні 2,5 А/дм<sup>2</sup>), на швидкість осадження покриттів (рис. 6.2) та вихід сплаву за струмом (рис. 6.3).

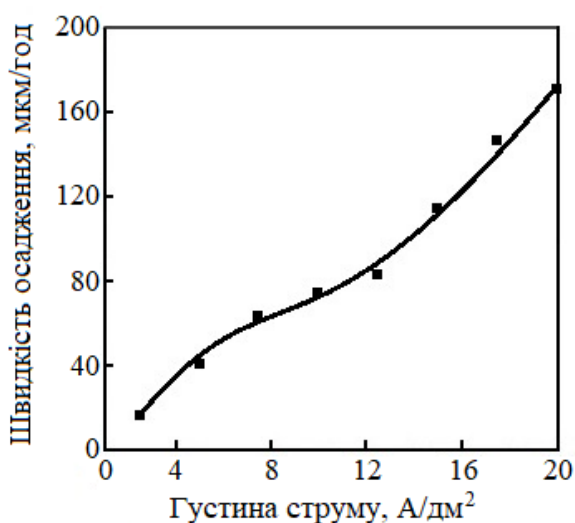


Рисунок 6.2 – Залежність швидкості осадження покриттів нікель-фосфор від густини струму при температурі електроліту 60°C [26]

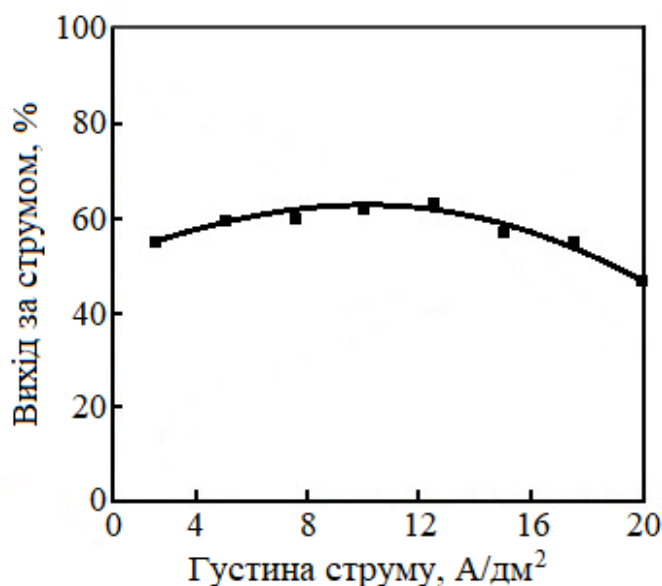


Рисунок 6.3 – Залежність виходу за струмом покриттів нікель-фосфор від густини струму при температурі електроліту 50°C [26]

Встановили, що вихід сплаву за струмом зростає зі збільшенням густини струму, досягаючи максимальних значень при 10-12 А/дм<sup>2</sup>. Подальше ж підвищення густини струму призводить до зменшення виходу за струмом за рахунок збільшення кількості водню, який виділяється паралельно з металом а також до відшаровування покриттів.

Найбільше значення виходу сплаву за струмом досягається при температурах електроліту 50-80°C, причому з підвищенням температури вихід за струмом збільшується. Зі збільшенням густини струму швидкість осадження покриттів сплавом Ni-P зростає практично лінійно (рис. 6.2).

В результаті проведених рентгеноструктурних досліджень встановили, що додавання іонів фосфору призводить до аморфізації покриттів. На дифрактограмі, представлений на рис. 6.4, б, чітко видно гало, яке формується на кутах  $\theta$  близько 45°, що свідчить про наявність аморфної складової.

Для визначення суцільності та рельєфу поверхні були здійснені дослідження морфології поверхні нікелевих покриттів та покриттів сплавом Ni-P. З рис. 6.5 видно, що додавання в електроліт нікелювання іонів фосфору призводить до згладшення поверхні, а значить – до збільшення відбивної здатності і декоративного блиску. При температурах електроліту 20-40°C та

густинах струму 10-20 А/дм<sup>2</sup> покриття сплавом Ni-P мають розвинуту морфологію та низьку відбивну здатність [26].

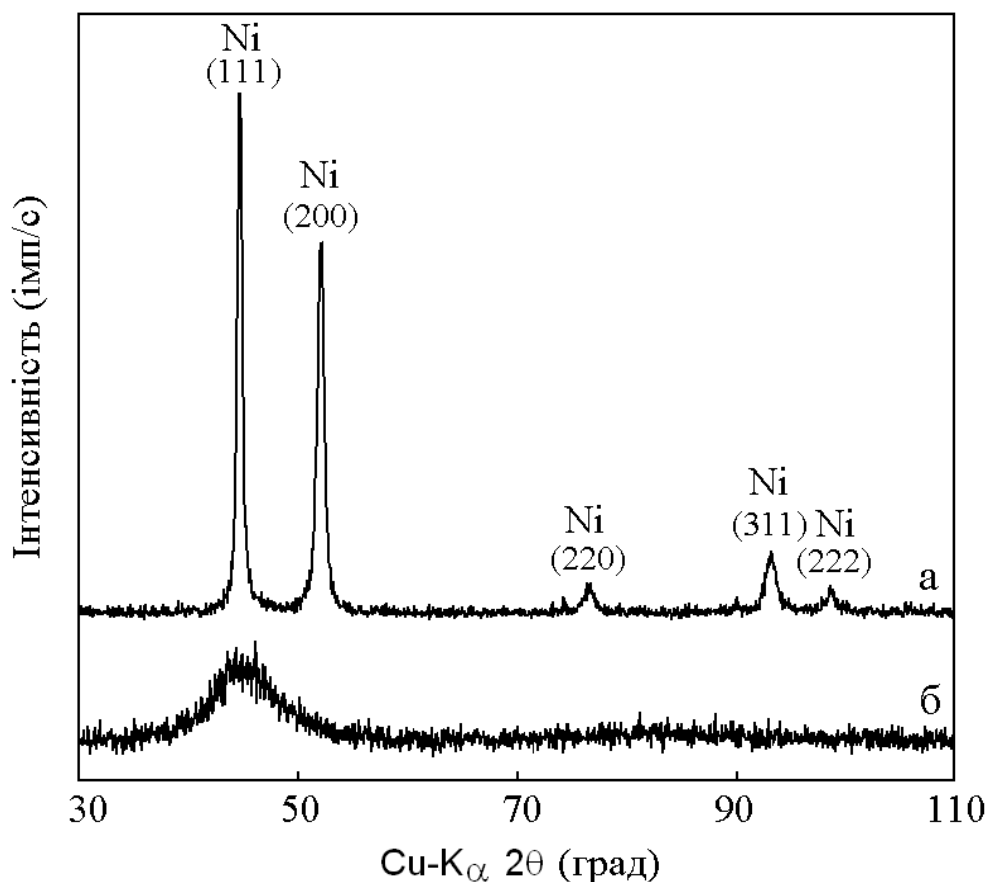


Рисунок 6.4 – Дифрактограми Ni (а) та покриття сплавом нікель-фосфор (б), одержаним при температурі електроліту 50°C та густині струму 10 А/дм<sup>2</sup> [26]

Було досліджено вплив умов отримання на корозійну стійкість покриттів. На рис. 6.6 представлено залежність швидкості корозії нікелевих покриттів з різною структурою. Видно, що корозійна стійкість аморфного сплаву зростає на 30%, у порівнянні з чистим нікелевим покриттям.

Випробування мікротвердості здійснювали з використанням мікротвердоміра ПМТ-3 з навантаженням 50 г на нікелевих покриттях та покриттях сплавом Ni-P, одержаними при температурі електроліту 20-80°C та густині струму 10 А/дм<sup>2</sup>. З рис. 6.7 видно, що мікротвердість покриттів з додаванням в електроліт іонів фосфору збільшується у порівнянні з нікелевими покриттями без добавок.

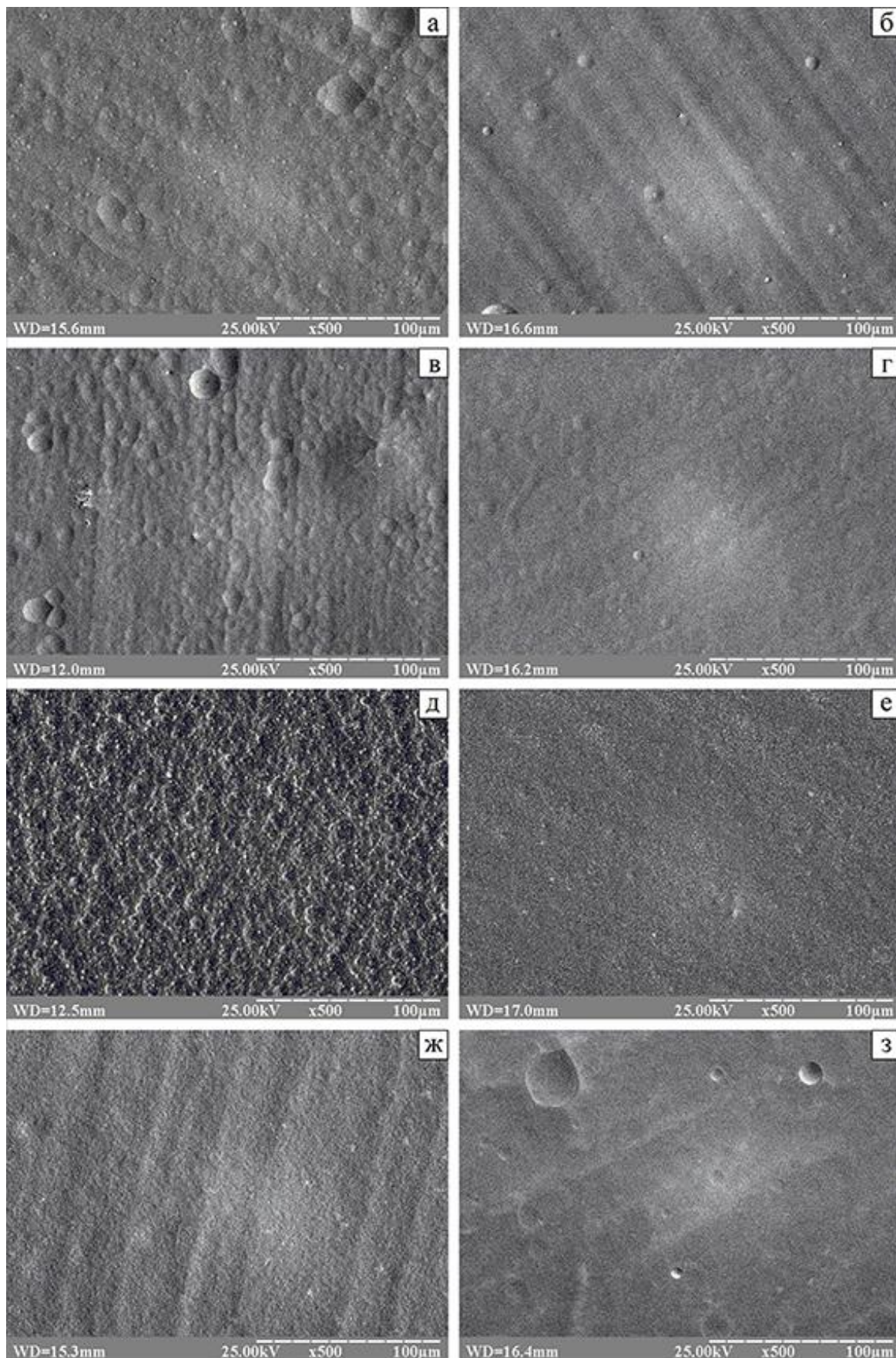


Рисунок 6.5 – Морфологія поверхні нікелевих покриттів (а, в, д, ж) та покриттів сплавом Ni-P (б, г, е, з), одержаних при температурах електроліту 50°C (а, б), 60°C (в, г), 70°C (д, е) та 80°C (ж, з) і густині струму 5 А/дм<sup>2</sup> (x500) [26]

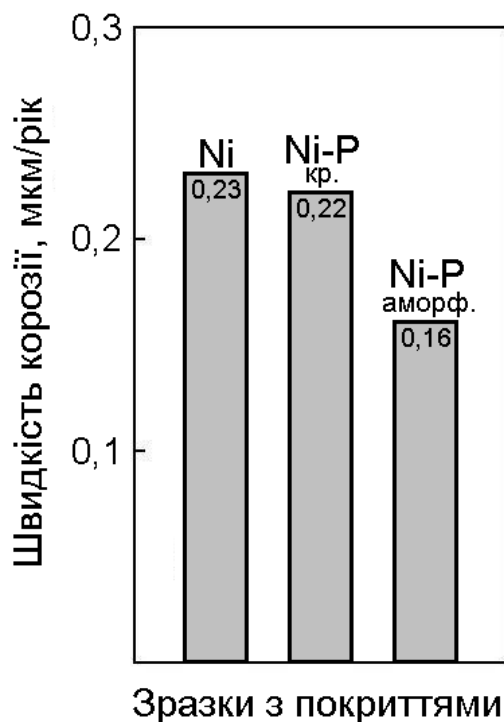


Рисунок 6.6 – Залежність швидкості корозії для покриттів нікелю з різною структурою

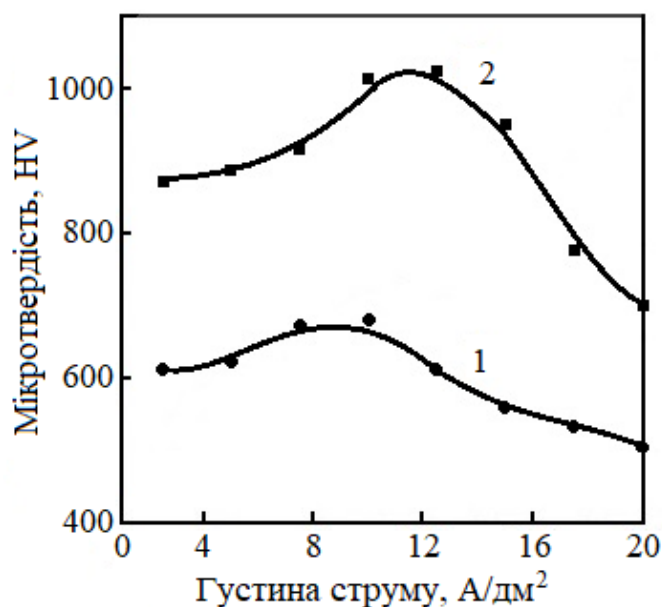


Рисунок 6.7 – Залежність мікротвердості покриттів Ni (1) та покриттів сплавом Ni-P (2), від густини струму, одержаних при температурі електроліту 60°C [26]

Залежність мікротвердості покриттів сплавом Ni-P має екстремум, досягаючи максимальних значень при 12,5 А/дм<sup>2</sup>. Подальше підвищення густини

струму, призводить до зменшення мікротвердості електропокриттів вірогідно через те, що збільшується вихід за струмом водню, при якому осади мають пухку структуру.

Аналіз впливу режиму та умов осадження на структуру й властивості електрокристалізованих покриттів сплавом Ni-P показав, що осади, які мали найбільшу відбивну здатність, одержуються при температурі електроліту 60-80°C та густині струму 2,5...7,5 А/дм<sup>2</sup>. Покриття при всіх режимах осадження були блискучі, відбивна здатність складала 60-85% (рис. 6.8, рис. 6.9).

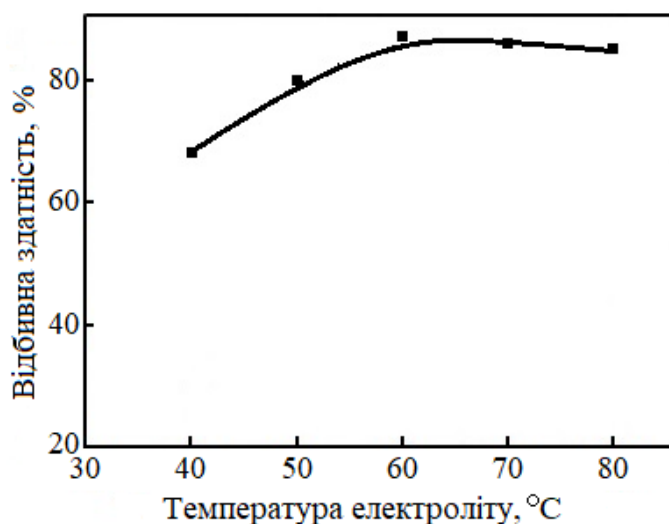


Рисунок 6.8 – Залежність відбивної здатності електрокристалізованих покриттів сплавом нікель-фосфор від температури електроліту при густині струму 5 А/дм<sup>2</sup>

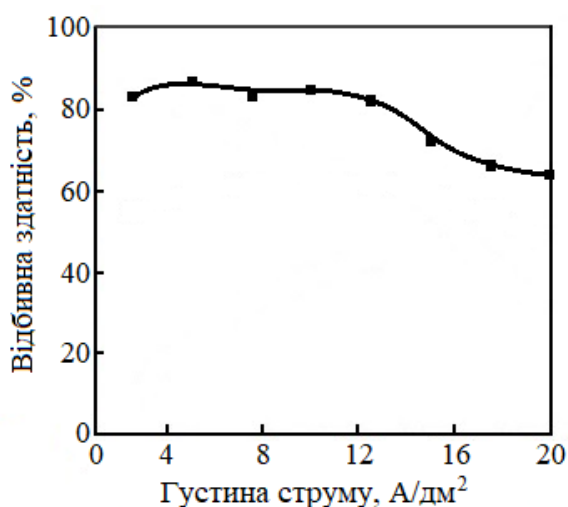


Рисунок 6.9 – Залежність відбивної здатності електрокристалізованих покриттів сплавом Ni-P від густини струму при температурі електроліту 50°C [26]



З рис. 6.9 видно, що відбивна здатність зменшується зі збільшенням густини струму. Це може бути пов'язане зі збільшенням виділення водню, та утворенням пітингу на поверхні покриттів.

Завдяки виявленим особливостям електрокристалізації металів розроблено електроліт, що дозволяє отримувати покриття з поліпшеними властивостями.

Аналогічні результати були отримані при осадженні нікель-кобальтових та кобальт-вуглецевих покриттів.

Нікель-кобальтові покриття осаджували з нетоксичного сірчаноокислого електроліту з добавками органічних сполук. Покриття товщиною 30...40 мкм одержували в гальваностатичному режимі в інтервалі температур 10...70°C і в діапазоні густини струму 2...20 А/дм<sup>2</sup>. Вихід за струмом металу визначали за допомогою мідного кулометра. Отримання покриттів сплавом нікель-кобальт має беззаперечну перевагу над покриттями з чистого нікелю, оскільки осадження може відбуватись при значно більших густинах струму (10-20 А/дм<sup>2</sup>) без погіршення якості покриттів.

Встановлено, що вихід за струмом сплаву зростає практично лінійно при підвищенні температури і густини струму, досягаючи максимуму при 20 А/дм<sup>2</sup> (рис. 6.10). Це може бути пов'язано зі збільшенням електропровідності розчину електроліту при підвищенні температури.

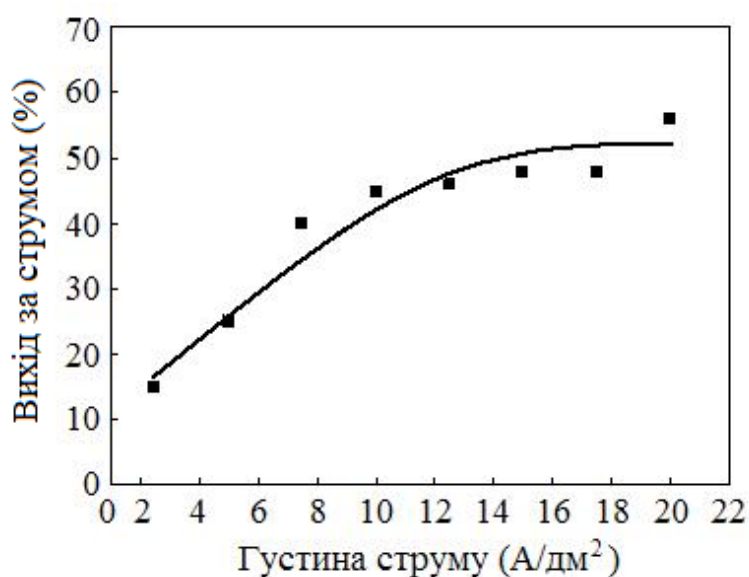


Рисунок 6.10 – Залежність виходу за струмом нікель-кобальтових покриттів від густини струму при температурі електроліту 50°C [27]

Аналіз впливу режиму електролізу на структуру і властивості нікель-кобальтових покриттів показав, що найбільшу відбивну здатність мають покриття, які одержуються при температурі електроліту 20°C і густині струму 7,5...20 А/дм<sup>2</sup> (рис. 6.11).

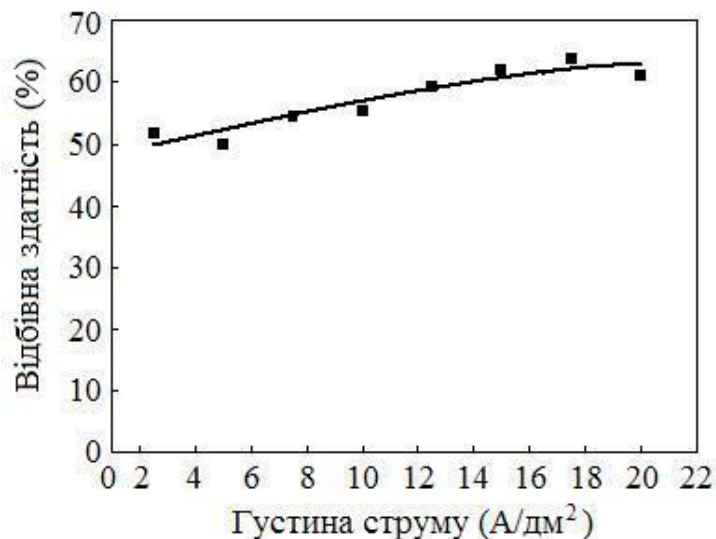


Рисунок 6.11 – Залежність відбивної здатності нікель-кобальтових покриттів від густини струму при температурі електроліту 20°C [27]

Відсутність розвиненого рельєфу і гладка поверхня нікель-кобальтових у порівнянні з чистим нікелем наведені на електронно-мікроскопічному зображенні (рис. 6.12).

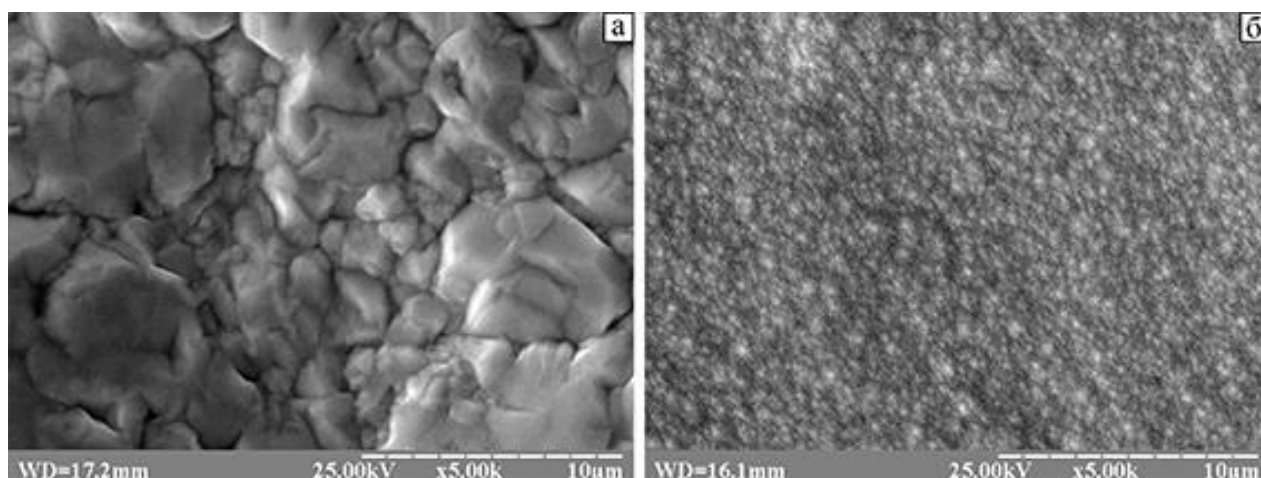


Рисунок 6.12 – Електронно-мікроскопічні зображення поверхні нікелевих (а) та нікель-кобальтових покриттів (б), одержаних при температурі електроліту 20°C і густині струму 7,5 А/дм<sup>2</sup> (x5000) [27]

Оскільки нікель-кобальтові покриття можуть являти інтерес не тільки в якості захисно-декоративних, а ще і як нарощувані шари при відновленні поверхонь, які контактують й труться та мають підвищену твердість, були проведені вимірювання цього параметра.

Дані було порівняно з нікелевими покриттями та наведено в табл. 6.1.

Таблиця 6.1 – Мікротвердість нікелевих та нікель-кобальтових електрохімічних покриттів

Густина струму, А/дм <sup>2</sup>	Мікротвердість, НV	
	нікель	нікель-кобальт
5	287	396
10	344	536
15	378	574
20	351	512

Встановлено режими та оптимальні умови одержання покриттів сплавом нікель-кобальт в залежності від призначення. Показано, що нікель-кобальтові покриття можуть використовуватися як захисно-декоративні, так і в якості твердих шарів при відновленні зношених деталей [27].

Покриття кобальт-графіт товщиною 3-15 мкм одержували в стандартному сірчанокиислому електроліті наступного складу: CoSO<sub>4</sub> концентрацією 250 г/л, Н<sub>3</sub>ВО<sub>3</sub> концентрацією 40 г/л, Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> концентрацією 40 г/л при наступних умовах: температура електроліту 30°С, густина струму 6-8 А/дм<sup>2</sup> [28].

До осадження покриттів здійснювалося нанесення графіту електроконтактним способом на мідну підкладку, що гарантувало велику адгезію наповнювача з основою. Крім того, введення графіту було потрібно для створення додаткових центрів зародкоутворення і подрібнення зеренної структури.

За результатами електронно-мікроскопічних досліджень морфології поверхні кобальтових електропокриттів без наповнювача (рис. 6.13, а) та

композиційних електролітичних покриттів кобальт-графіт встановлено, що в процесі осадження формувалося суцільне композиційне електролітичне покриття кобальт-графіт (рис. 6.13, б).

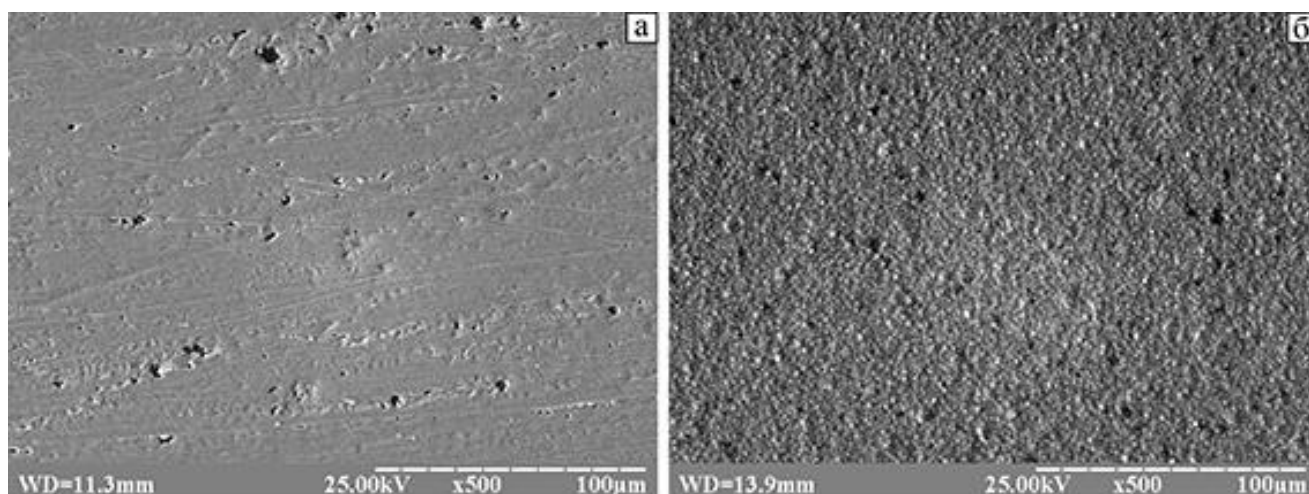


Рисунок 6.13 – Електронно-мікроскопічні зображення поверхні покриттів кобальту (а) та композиційних покриттів кобальт-графіт (б) товщиною 15 мкм [29]

При використанні в якості наповнювача порошкоподібного графіту (анодом виступав литий кобальт) морфології поверхні відрізнялася неоднорідністю з утворенням лінзоподібних кристалів. При цьому частинки графіту розміром більше 10 мкм не повністю вбудовувалися в покриття через перешкоду граней самих частинок проникненню електроліту до підкладки. Це викликало зрив графіту з поверхні покриття із залишенням невеликих ямок.

Морфологія поверхні композиційних електролітичних покриттів кобальт-графіт при використанні графітового аноду, який руйнувався в процесі електролізу, була гладкою та суцільною з рівномірним розподілом частинок графіту розміром до 10 мкм, покритих шаром дрібнокристалічного кобальту.

Таким чином, встановлено, що при використанні у якості наповнювача графіту в композиційних електролітичних покриттях кобальт-графіт слід враховувати вплив режиму осадження, геометрії та розміру частинок графіту на формування осадів. Встановлено, що для одержання композиційних електролітичних покриттів кобальт-графіт із суцільним шаром кобальтових осадів необхідно використовувати у якості наповнювача графіт, який наноситься

електроконтактним способом на підкладку до процесу електроосадження та частинки, які виникають в процесі руйнування графітового аноду при електролізі [29].

Електрохімічні покриття сріблом мають унікальні тепло- та електропровідність, відбивну здатність та пластичність, що широко використовується в багатьох галузях сучасної промисловості. У радіо- та робототехніці для отримання оптимальної струмопровідності срібло наноситься на електричні контакти; через знижений коефіцієнт сухого тертя (0,14-0,19) срібні покриття, як антифрикційні, застосовуються в підшипниках ковзання і кочення. Маючи практично ідеальний блиск покриття, отримані з електроліту сріблення, надають виробам ефектного і привабливого вигляду, що використовується при декоруванні і в ювелірній справі, навіть як фінальне покриття на срібні прикраси без додаткового полірування. Цианідні електроліти сріблення, що застосовуються у промисловості, є високотоксичними і екологічно небезпечними, а в неціанідних – великі поворотні втрати срібла, вони нестабільні в роботі і дорогі. Актуальним завданням є отримання блискучих срібних покриттів із малотоксичних електролітів за низьких температур.

Блискучі срібні покриття отримували з розробленого нами електроліту наступного складу, г/л: хлорид срібла 10-20; гексаціаноферрат калію 20-50; карбонат калію 5-10, оксиетильований спирт синтанол ДС-10 0,5-1,0 г/л [30]. Для порівняння одержували покриття із стандартного гексаціаноферратного електроліту. При цьому осади мали матовий відтінок. Електроосадження проводили в гальваностатичному режимі при температурі 20-25°C та діапазоні густин струму 0,5-1,5 А/дм<sup>2</sup>. Вихід за струмом срібла був близький до 100%.

За результатами проведених електронно-мікроскопічних досліджень встановлено, що срібні покриття, отримані із електроліту з добавкою оксиетильованого спирту синтанол ДС-10, мали більш гладку поверхню і характеризувалися подрібненням структури (рис. 6.14, б) у порівнянні із аналогічними покриттями, осаження яких проводилося з електроліту без добавки (рис. 6.14, а).

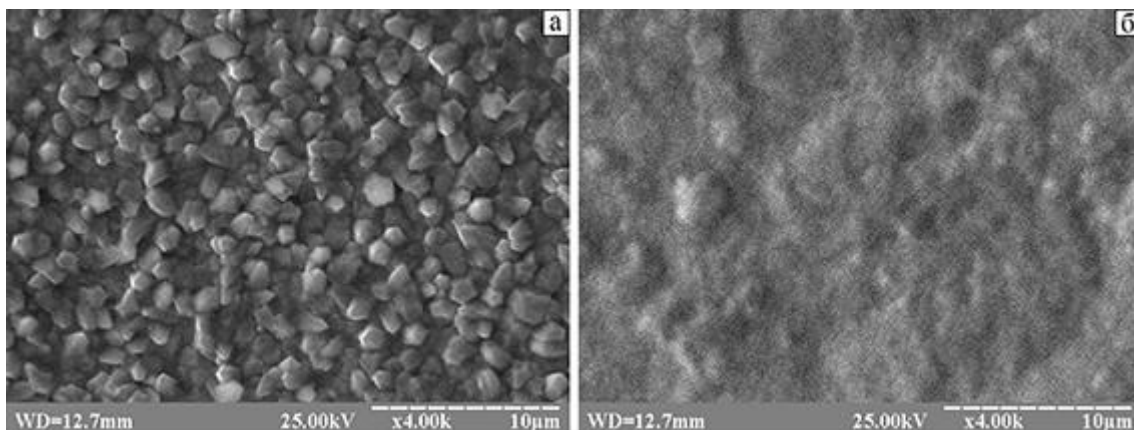


Рисунок 6.14 – Морфологія поверхні електролітичних покриттів срібла, отриманих: а – зі стандартного електроліту; б – із розробленого електроліту, (x4000)

У табл. 6.2 наведено результати визначення мікротвердості покриттів сріблом.

Таблиця 6.2 – Мікротвердість срібних покриттів, отриманих зі стандартного та із розробленого електролітів

Густина струму, А/дм <sup>2</sup>	Мікротвердість, НV	
	стандартний	розроблений
0,5	55	62
1	49	69
1,5	43	54
2	49	55
2,5	49	54

З табл. 6.2 видно, що мікротвердість срібних покриттів отриманих з розробленого електроліту збільшується на 10-15%. Це може бути пов'язане з тим, що збільшується протяжність міжзеренних границь за рахунок подрібнення зерної структури осадів.

На підставі виявлених особливостей структуроутворення розроблено малотоксичний електроліт для осадження срібних покриттів. З даного

електроліту з високою швидкістю осадження без примусового перемішування та прокачування розчину при кімнатній температурі можливе одержання блискучих покриттів сріблом.

## 6.2 Енергетика

Для визначення напрямку практичного використання в енергетиці установлених особливостей фазоутворення металів та сплавів обрали виробництво хімічних джерел струму. Актуальність цього напрямку обумовлена тим, що в даний час поліпшення робочих характеристик хімічних джерел струму проводиться на основі удосконалення їх конструкцій, розробки складу активних речовин, застосування для заряду струму різної полярності тощо [31-35]. В той же час зовсім не використовуються для поліпшення робочих характеристик хімічних джерел струму матеріалознавчі аспекти одержання металевої фольги, яка застосовується в якості струмопідводу.

Відомо, що в хімічних джерелах струму вельми важним параметром є величина контактного електричного опору між металевим струмопідводом і електродним матеріалом [36]. 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 визначення напрямку 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. Очікується, що в результаті стимульованого зародкоутворення при затвердінні переохолодженої рідкої фази електроосаджуваного металу швидкість утворення зародків буде значно перевищувати швидкість їх росту, що призведе до значного розгалуження морфології поверхні одержуваної фольги.

Застосування металеві фольги з дуже розгалуженою морфологією поверхні в якості струмопідводу при виробництві хімічних джерел струму дозволить покращити їх робочі характеристики, зокрема, їх потужність.

Тому, якщо мідну або нікелеву фольгу, яку використовують в якості струмопідводу, одержувати не звичайним методом електроосадження (як це зазвичай робиться), а методом стимульованого зародкоутворення при затвердінні переохолодженої рідкої фази електроосадуваного металу, то можна отримати морфологію поверхні фольги із дуже розвинутою розгалуженістю.

Важливим є те, що морфологічні особливості фольги, одержаної запропонованим методом, притаманні не тільки її поверхневим шарам, як при електрохімічному модифікуванні поверхні фольги (яке використовується останнім часом), а й всім її внутрішнім шарам. Отже, використання такої фольги при виготовленні літєвих хімічних джерел струму забезпечить не тільки їх високу потужність, а й стабільність параметрів в процесі тривалої експлуатації.

Таким чином, розвиток вищезазначеного напрямку використання установлених особливостей в енергетиці надасть можливість розробити прогресивні технології виготовлення високоенергоємних літєвих хімічних джерел струму з поліпшеними робочими характеристиками.

Металеву (мідну або нікелеву) фольгу одержували як за звичайним методом електроосадження, так і за методом стимульованого зародкоутворення при затвердінні переохолодженої рідкої фази електроосадуваного 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/дм<sup>2</sup> (для одержання мідної фольги) та 2,0 А/дм<sup>2</sup> (для одержання нікелевої фольги).

Для порівнювального аналізу морфології поверхні та електричних властивостей металеві фольги використовували методи растрової електронної мікроскопії та імпедансної спектроскопії. Для комплексної оцінки ступеню розгалуженості поверхні фольги застосовували SEM зображення, що демонстрували морфологічні особливості як значної ділянки фольги, так і декількох конгломератів зерен або навіть окремого зеренного агрегату.



Аналіз електронно-мікроскопічних зображень, представлених на рис. 6.15, 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.

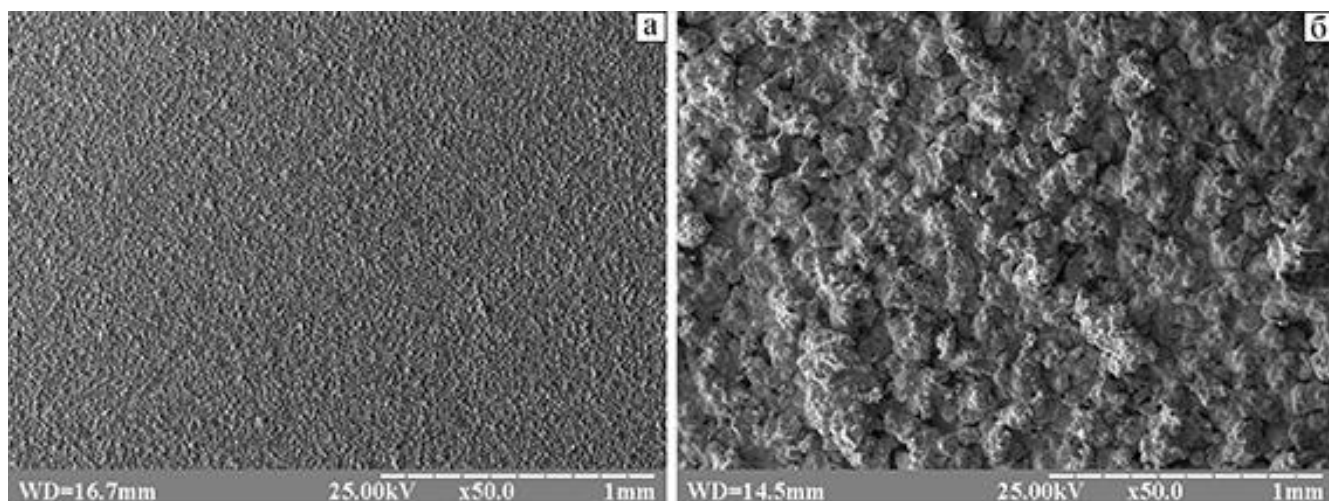


Рисунок 6.15 – Електронно-мікроскопічні зображення мідних фольг, одержаних звичайним методом електроосадження (а) і методом стимульованого зародкоутворення при затвердінні переохолодженої рідкої фази електроосаджуваної міді (б), що демонструють відмінності в морфології поверхні значної ділянки фольги, x50 [37]

На відміну від незначних поверхневих утворень, якими характеризувалась морфологія поверхні фольги, отриманої звичайним методом (рис. 6.15, а), морфологія поверхні фольги, що отримана запропонованим методом, була оформлена розгалуженими зернистими конгломератами середнім розміром 0,2-0,3 мм (рис. 6.15, б).

Електронно-мікроскопічні зображення мідної фольги в межах декількох конгломератів зерен свідчить про розгалуження значною мірою зернистих конгломератів, сформованих при використанні запропонованого метода (рис. 6.16, б), у порівнянні з агрегатами зерен фольги, осадженої звичайним методом (рис. 6.16, а) [37].

Підтвердженням значного розгалуження морфології поверхні фольги, отриманої з допомогою запропонованого методу, може слугувати наявність вторинного рельєфу на поверхні окремих зеренних конгломератів (рис. 6.17, б) на відміну від більш згладженого рельєфу окремих конгломератів зерен фольги, осадженою за звичайним методом (рис. 6.17, а).

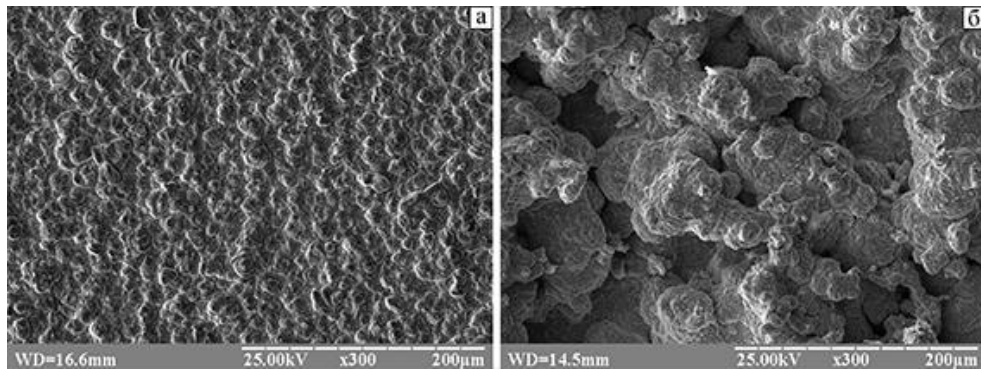


Рисунок 6.16 – Електронно-мікроскопічні зображення мідних фольг, одержаних звичайним методом електроосадження (а) і методом стимульованого зародкоутворення при затвердінні переохолодженої рідкої фази електроосаджуваної міді (б), що ілюструють відмінності в морфології поверхні декількох конгломератів зерен, x300 [37]

Вищевказані морфологічні особливості принципово відрізняють поверхневу будову мідної фольги, отриманої запропонованим методом, від будови мідної фольги, одержаної звичайним методом електроосадження [37].

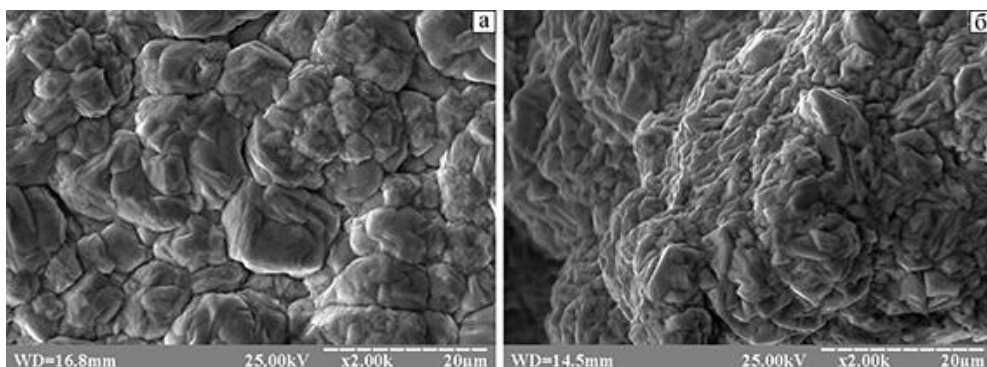


Рисунок 6.17 – Електронно-мікроскопічні зображення мідних фольг, одержаних звичайним методом електроосадження (а) і методом стимульованого зародкоутворення при затвердінні переохолодженої рідкої фази електроосаджуваної міді (б), що показують відмінності в морфології поверхні окремого зеренного агрегату, x2000 [37]

Аналогічний результат одержано і при аналізі морфології поверхні нікелевих фольг. Так, електронно-мікроскопічні зображення нікелевої фольги, одержаної методом стимульованого зародкоутворення при затвердінні переохолодженої рідкої фази електроосаджуваного нікелю, продемонстрували дуже розгалужену морфологію поверхні як значної ділянки фольги (рис. 6.18, б), так і декількох конгломератів зерен (рис. 6.19, б) чи окремих зерених конгломератів (рис. 6.20, б).

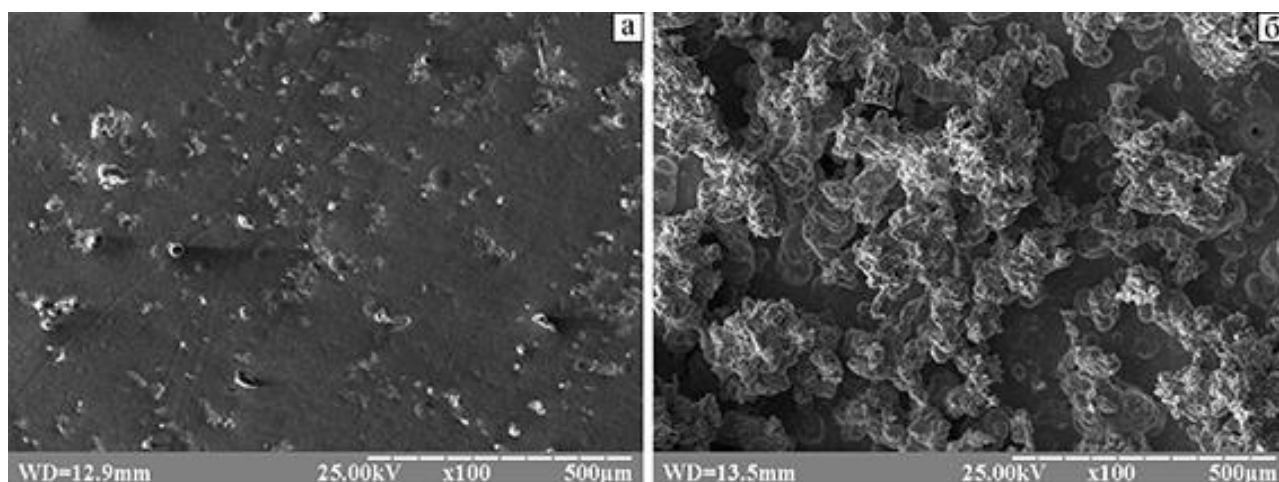


Рисунок 6.18 – Електронно-мікроскопічні зображення нікелевих фольг, одержаних звичайним методом електроосадження (а) і методом стимульованого зародкоутворення при затвердінні переохолодженої рідкої фази електроосаджуваного нікелю (б), що демонструють відмінності в морфології поверхні значної ділянки фольги, x100 [37]

Імпедансні спектри літійових електродів з мідними струмовими підводами показали, що діаметр півкола годографа склав 120 Ом для електродів на мідній фользі, отриманій звичайним методом, і лише 106 Ом для електродів на мідній фользі, одержаній запропонованим методом стимульованого зародкоутворення при затвердінні переохолодженої рідкої фази електроосаджуваної міді (рис. 6.21).

Результати аналогічних вимірювань для електродів з нікелевими струмовими підводами свідчили про те, що діаметр півкола годографа склав 140 Ом і 130 Ом відповідно для електродів на звичайній нікелевій фользі і на нікелевій фользі, одержаній за запропонованим методом (рис. 6.21) [37].

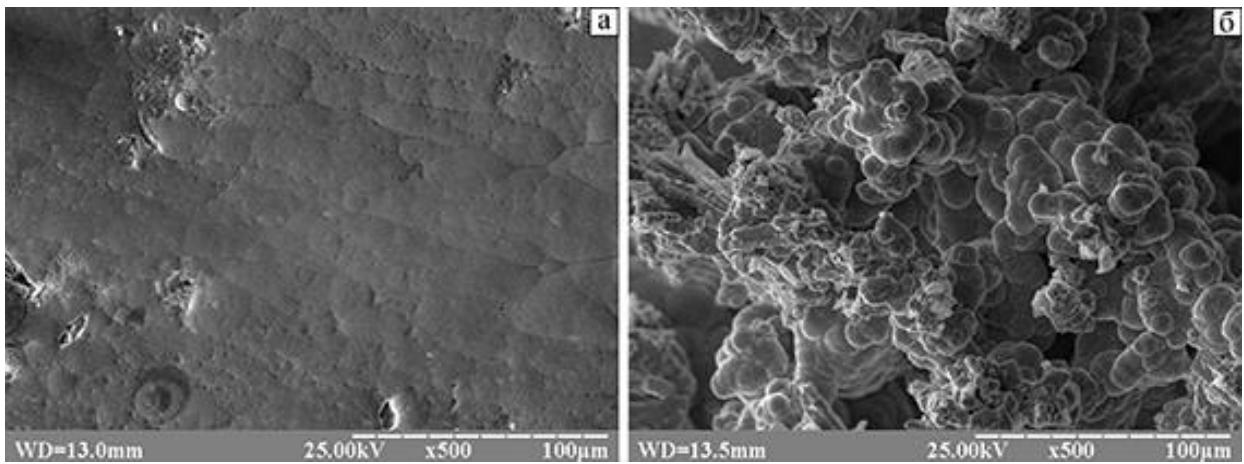


Рисунок 6.19 – Електронно-мікроскопічні зображення нікелевої фольги, одержаної звичайним методом електроосадження (а) і методом стимульованого зародкоутворення при затвердінні переохолодженої рідкої фази електроосаджуваного нікелю (б), що ілюструють відмінності в морфології поверхні декількох конгломератів зерен, x500 [37]

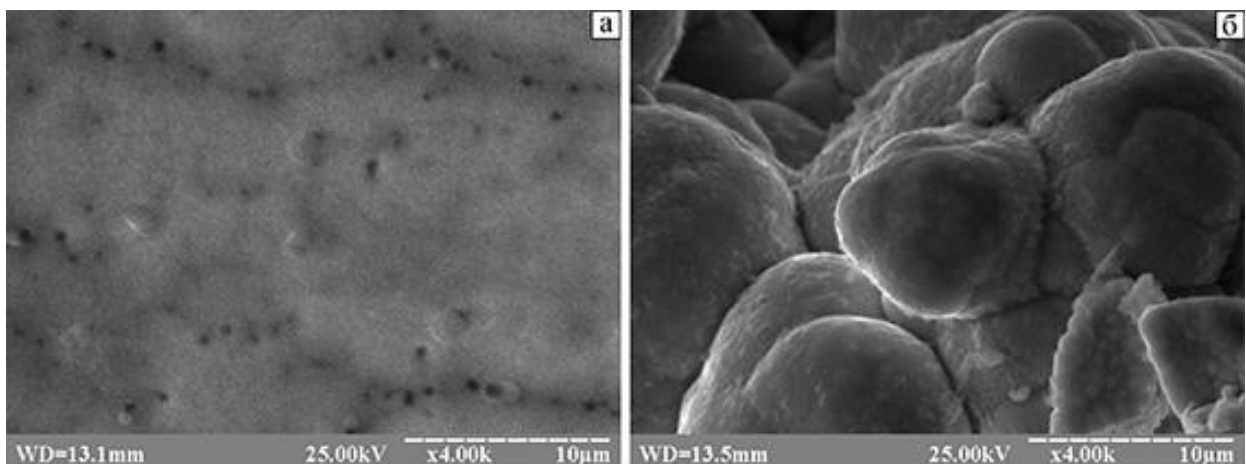


Рисунок 6.20 – Електронно-мікроскопічні зображення нікелевої фольги, одержаної звичайним методом електроосадження (а) і методом стимульованого зародкоутворення при затвердінні переохолодженої рідкої фази електроосаджуваного нікелю (б), що показують відмінності в морфології поверхні окремих зеренних конгломератів, x4000 [37]

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 [37].

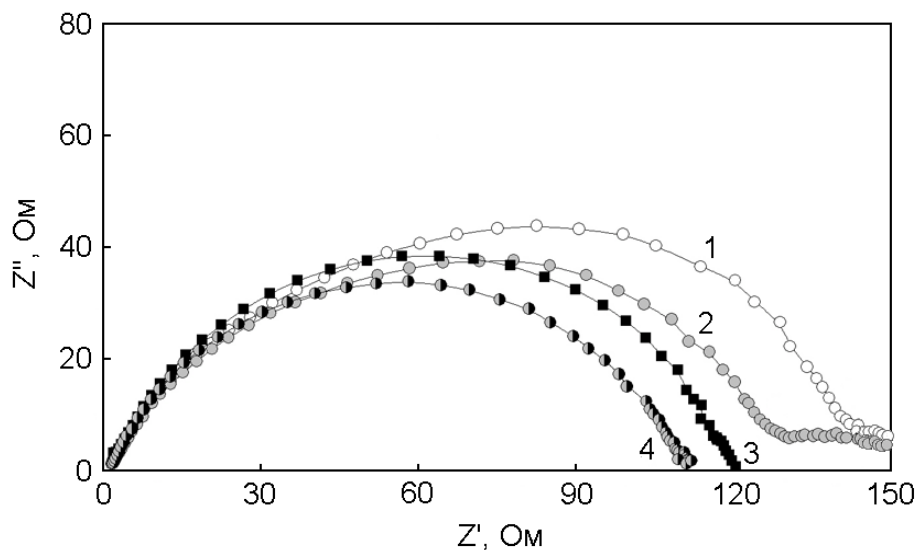


Рисунок 6.21 – Імпедансні спектри літєвих електродів на нікелевій (1, 2) та мідній (3, 4) фольгах, одержаних звичайним методом електроосадження (1, 3) та методом стимульованого зародкоутворення при затвердінні переохолодженої рідкої фази електроосаджуваного металу (2, 4) [37]

Визначений напрям практичного використання в енергетиці виявлених особливостей електрохімічного фазоутворення металів та сплавів стане в подальшому науковим підґрунтям розробки прогресивних технологій виробництва літєвих високоенергоємних хімічних джерел струму з підвищеною потужністю та стабільністю.

### 6.3 Ракетно-космічна техніка

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 [38].

Для підвищення адгезійної міцності системи “покриття/основа” застосовують різноманітні методи модифікування поверхні основи перед нанесенням покриття. Ці методи включають попередню обробку поверхні основи

фізичними [39], хімічними [40] чи механічними [41] чинниками для створення певної морфології [42], шорсткості [43] чи пористості [44] основи. Також застосовують модифікування поверхні основи нанесенням проміжних шарів [45, 46] або прошарку [47] як підґрунтя тощо. Отже, модифікування поверхні основи перед нанесенням покриття потребує застосування додаткових технологічних операцій, що призводить до здороження продукції.

Для вилучення додаткових операцій модифікування поверхні основи уявлялося доцільним виготовляти основу з уже заздалегідь завданими характеристиками морфології поверхні. Вирішення поставленого завдання для поліпшення адгезійної міцності полімерного покриття до металевої фольги у виробках спеціального призначення для потреб ракетно-космічної техніки є дуже важливим, адже попередня обробка робочої поверхні основи фізичними, хімічними чи механічними чинниками не завжди відповідає технологічному регламенту. Актуальність вирішення даного завдання обумовлена також тим, що поліпшення робочих характеристик високоточних систем досягається удосконаленням конструкцій та пристроїв, в той час як підвищенню фізико-механічних характеристик матеріалів, наприклад, адгезійної міцності, не приділяється достатньої уваги.

Адгезійна міцність системи “полімерне покриття/металева фольга” залежить від площі контакту між цими матеріалами, яка визначається в першу чергу мікрорельєфом контактуючої поверхні фольги, що використовується в якості основи. Тому створення розгалуженої морфології поверхні металевої фольги в процесі її виготовлення забезпечить високу міцність адгезійного зчеплення покриття з фольгою при відшаруванні.

В якості металевої фольги зазвичай використовують електрохімічну мідну чи нікелеву фольгу, оскільки при її виготовленні легко витримуються вимоги з однорідності фазового складу та товщини по перерізу.

Підвищення адгезійної міцності полімерного покриття до металевої фольги виконували на базі практичного використання виявлених особливостей фазоутворення металів та сплавів [15-18], які підтвердили існування

установленого механізму електрохімічного фазоутворення металів та сплавів через стадію переохолодженого рідкого стану [1-14].

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.

Для порівнювального аналізу морфології поверхні та адгезійних властивостей фольги останню одержували як звичайним методом електроосадження, так і методом стимульованого зародкоутворення при затвердінні переохолодженої рідкої фази електроосаджуваного металу. Мідну або нікелеву фольгу товщиною 50 мкм одержували в сірчаноокислих електролітах при перемішуванні на титановій основі з подальшим відокремленням. Температура розчинів складала 20°C, густина струму – 7,5 А/дм<sup>2</sup> (для одержання мідної фольги) та 4,0 А/дм<sup>2</sup> (для одержання нікелевої фольги). В якості модельного полімерного покриття застосовували шар полістиролу товщиною 30 мкм та шириною 10 мм.

Адгезійну міцність полімерного покриття до мідної або нікелевої фольги досліджували із використанням високочутливого електротензометричного метода [48].

Результати аналізу одержаних даних дозволили переконатися в принципових відмінностях в морфології поверхні мідної фольги, отриманої за традиційним методом і по запропонованому варіанту (рис. 6.22). Так, SEM зображення мідної фольги, одержаної методом стимульованого зародкоутворення при затвердінні переохолодженої рідкої фази електроосаджуваної міді, характеризуються дуже розвинутою морфологією поверхні (рис. 6.22, б) [49]. Така морфологія поверхні у порівнянні зі згладженою морфологією поверхні фольги, що отримана звичайним методом електроосадження (див. рис. 6.22, а),

вочевидь, вже не потребує подальшого модифікування для забезпечення необхідних показників адгезійної міцності.

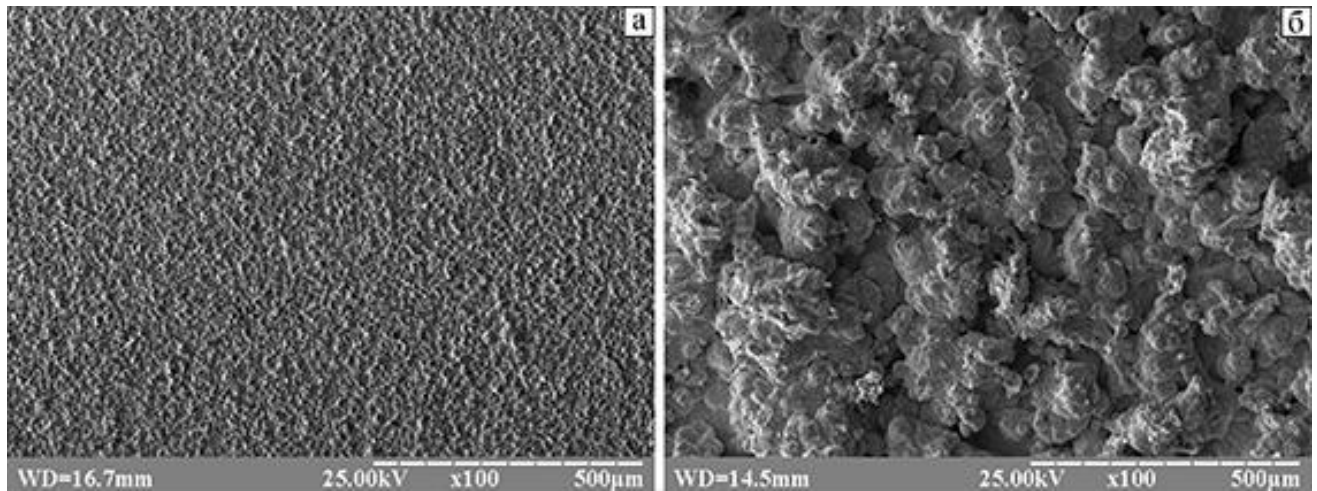


Рисунок 6.22 – Електронно-мікроскопічні зображення мідних фольг, одержаних звичайним методом електроосадження (а) і методом стимульованого зародкоутворення при затвердінні переохолодженої рідкої фази електроосаджуваної міді (б), що демонструють відмінності в морфології поверхні значної ділянки фольги, x100 [49]

Вищевказані відмінності в морфології поверхні мідної фольги, отриманої за звичайним і запропонованим методами, наочно проявляються при порівнянні SEM зображень окремих конгломератів зерен. Так, зеренні агрегати поверхневих шарів мідної фольги, одержаної методом стимульованого зародкоутворення при затвердінні переохолодженої рідкої фази електроосаджуваної міді, мають вторинний мікрорельєф окремих утворень і значну неоднорідність по висоті (рис. 6.23, б). На відміну від зазначеної будови мідна фольга, яка отримана звичайним методом електроосадження, характеризується незначними поверхневими утвореннями (рис. 6.23, а) [49].

Аналогічний результат одержано і при порівнювальному аналізі морфології поверхні нікелевої фольги, одержаної за двома методами. Так, SEM зображення нікелевої фольги, одержаної методом стимульованого зародкоутворення при затвердінні переохолодженої рідкої фази електроосаджуваного нікелю, свідчать про наявність вищезазначених особливостей морфології поверхні фольги (рис. 6.24 і рис. 6.25) [49].



За даними рентгенофазового аналізу, ніяких додаткових фаз окрім міді та нікелю в досліджуваних фольгах виявлено не було (при чутливості методу 5%).

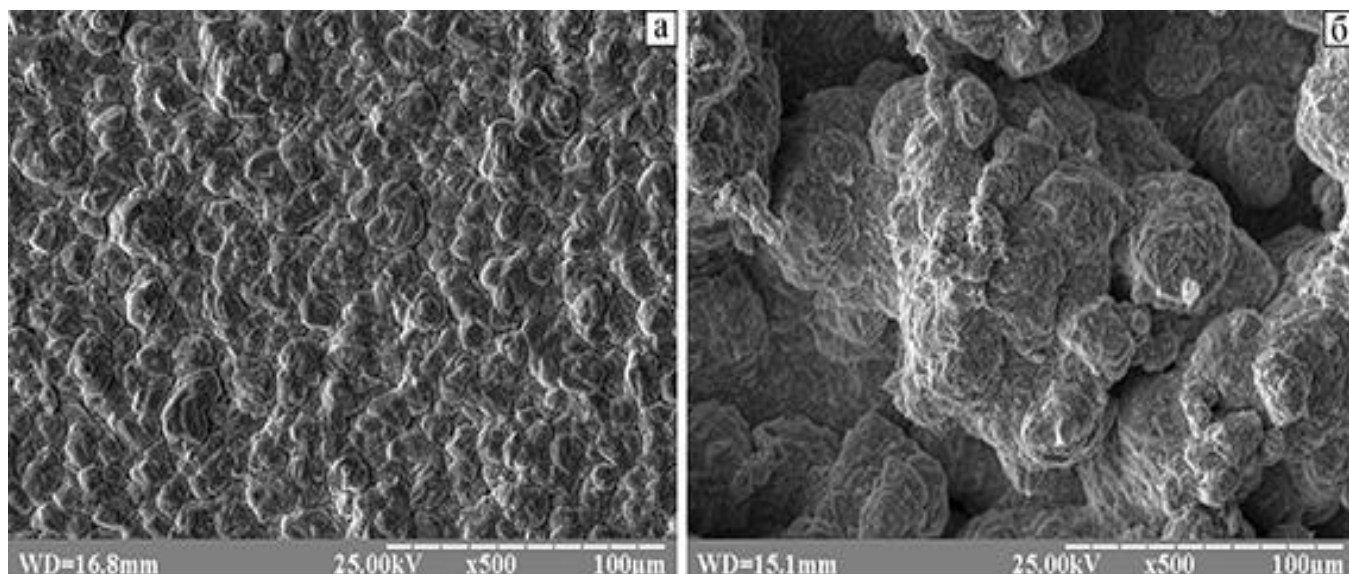


Рисунок 6.23 – Електронно-мікроскопічні зображення мідних фольг, одержаних звичайним методом електроосадження (а) і методом стимульованого зародкоутворення при затвердінні переохолодженої рідкої фази електроосаджуваної міді (б), що ілюструють відмінності в морфології поверхні окремих конгломератів зерен, x500 [49]

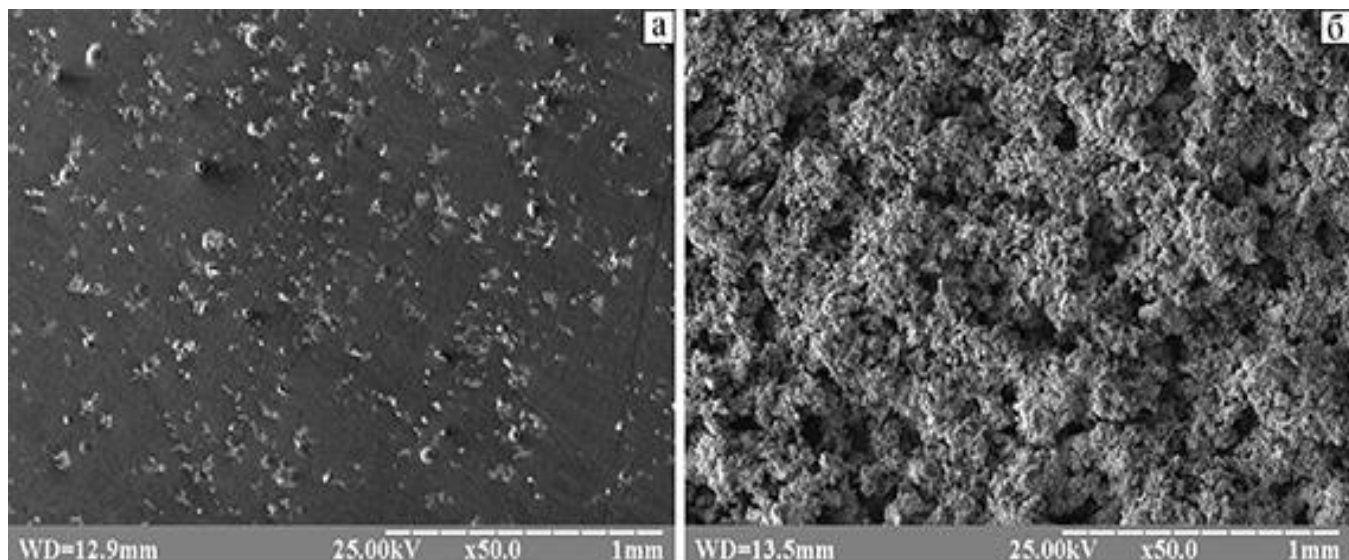


Рисунок 6.24 – Електронно-мікроскопічні зображення нікелевих фольг, одержаних звичайним методом електроосадження (а) і методом стимульованого зародкоутворення при затвердінні переохолодженої рідкої фази електроосаджуваного нікелю (б), що демонструють відмінності в морфології поверхні значної ділянки фольги, x50 [49]

Результати виконаних іспитів адгезійної міцності полімерного покриття до мідної чи нікелевої фольги при відшаруванні представлені на рис. 6.26. 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 (рис. 6.26) [49].

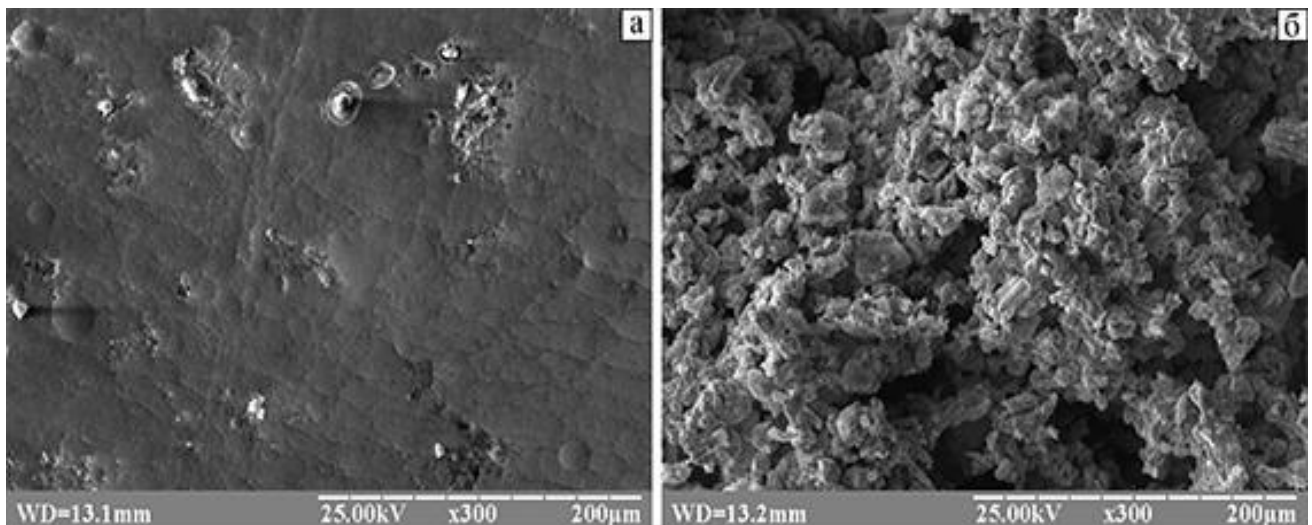


Рисунок 6.25 – Електронно-мікроскопічні зображення нікелевої фольги, одержаної звичайним методом електроосадження (а) і методом стимульованого зародкоутворення при затвердінні переохолодженої рідкої фази електроосаджуваного нікелю (б), що показують відмінності в морфології поверхні окремих зерених конгломератів, х300 [49]

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. 6.26).

Таким чином, встановлено ефект підвищення міцності адгезійного зчеплення полімерного покриття з мідною чи нікелевою фольгою, обумовлений створенням розгалуженої морфології поверхні металевої фольги внаслідок стимульованого зародкоутворення при затвердінні переохолодженої рідкої фази електроосаджуваного металу [49].

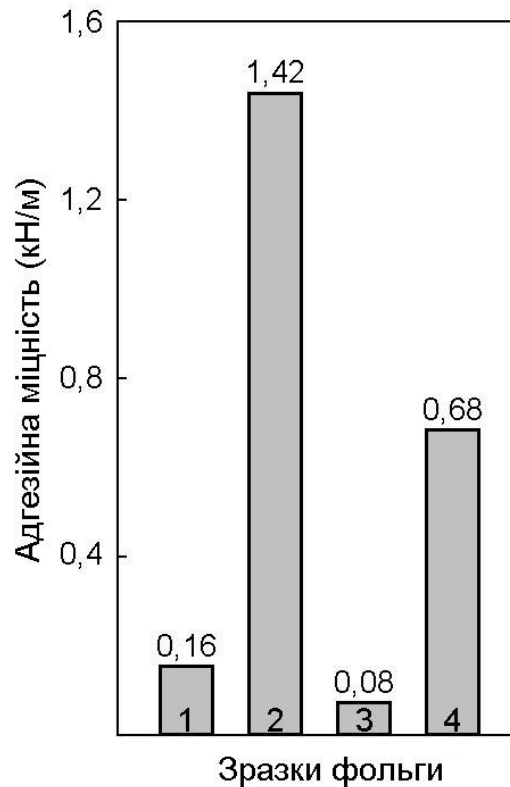


Рисунок 6.26 – Міцність адгезійного зчеплення полімерного покриття з мідною (1 і 2) та нікелевою (3 і 4) фольгою при відшаруванні; 1 і 3 – фольга, одержана звичайним методом електроосадження; 2 і 4 – фольга, одержана методом стимульованого зародкоутворення при затвердінні переохолодженої рідкої фази електроосаджуваного металу [49]

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 [49].

На основі одержаних даних визначено напрям практичного використання виявлених особливостей електрохімічного фазоутворення металів та сплавів для поліпшення адгезійної міцності полімерного покриття до металевої фольги у виробках спеціального призначення для потреб ракетно-космічної техніки.

#### 6.4 Висновки з розділу

1. 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.

2. 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.

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

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

#### 6.5. Список використаних джерел

1. Гири́н О. Б., Воробьев Г. М. Изменение дифракции рентгеновских лучей, рассеянных металлами в процессе их электролитического осаждения. *Журнал физической химии*. 1988. Т. 62, №5. С. 1347-1349.

2. Girin O. B. Substructure Formation and Texture in Electrodeposits. *Journal of Electronic Materials*. 1995. Vol. 24, № 8. P. 947-953.
3. Girin O. B. Phenomenon of Precipitation of Metal Being Electrodeposited, Occurring via Formation of an Undercooled Liquid Metal Phase and its Subsequent Solidification. Part 1. Experimental Detection and Theoretical Grounding. *Materials Development and Processing*. Weinheim : WILEY-VCH, 2000. Vol. 8. P. 183-188.
4. Girin O. B. Phenomenon of Precipitation of Metal Being Electrodeposited, Occurring via Formation of an Undercooled Liquid Metal Phase and its Subsequent Solidification. Part 2. Experimental Verification. *Materials Development and Processing*. Weinheim : WILEY-VCH. 2000. Vol. 8. P. 189-194.
5. Гири́н О. Б., Хлы́нцев В. П. Механизм образования жидкой фазы электроосаждаемых металлов. *Электронная обработка материалов*. 2000. № 3. С. 13-18.
6. Girin O. B. Phase and Structure Formation of Metallic Materials Electrodeposited via a Liquid State Stage: New Experimental Proof. *Defect and Diffusion Forum*. 2010. Vol. 303-304. P. 99-105.
7. Girin O. B. Phase Formation through a Stage of Liquid State in Metallic Materials Being Electrodeposited: Recent Experimental Proofs. *International Journal of Material Science*. 2012. Vol. 2, № 4. P. 108-118.
8. Girin O. B. Crystallographic Texture Formation in Metals being Electrodeposited at the External Force Influence. *American Journal of Materials Science*. 2014. Vol. 4, № 3. P. 150-158.
9. Girin O. B. Structure Features of Metals Obtained by Electrochemical Deposition and by Solidification from Liquid State in Saturated Hydrogen Environment. *Chemical and Materials Engineering*. 2014. Vol. 2, № 5. P. 119-126.
10. Girin O. B. Kuzyayev I. M. Dynamic Behavior of Gas Nano- Sized Bubbles in Liquid Phase of the Metal Being Electrodeposited. *Journal of Nano-and Electronic Physics*. 2016. Vol. 8, № 1. P. 01034-1- 01034-6.
11. Girin O. B. Further Evidence of Phase Formation through a Liquid State Stage in Metals Being Electrodeposited: Part 1. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2017. Vol. 53, № 2. P. 137-143.

12. Girin O. B. Further Evidence of Phase Formation through a Liquid State Stage in Metals Being Electrodeposited: Part 2. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2017. Vol. 53, № 3. P. 233-239.
13. Girin O. B. Further Evidence of Phase Formation through a Liquid State Stage in Metals Being Electrodeposited: Part 3. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2017. Vol. 53, № 4. P. 339-344.
14. Girin O. B. Electrochemical Amorphous Phase Formation in Metals. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2019. Vol. 54, № 2. P. 391-396.
15. 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.
16. 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, No. 1. P. 28-40.
17. 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.
18. 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.
19. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство: изд. 2-е, перераб. и доп. М. : "Глобус", 2002. 352 с.
20. Абихлаиров А.И., Гиладжов Е.Г., Куанышев Б.И. Получение блескообразователя для блестящего никелирования. *Вестник АГТУ*. 2008. №2 (43). С. 229-231.
21. Lekmine F., Ben Temam H., Naoun M., Hadjadj M. Mechanical Characterization of Electrodeposition of Ni-P Alloy Coating. *Journal of Nano- And Electronic Physics*. 2020. Vol. 12, №1. P. 01001-01005

22. Agarwala R. C., Agarwala Vijaya. Electroless alloy/composite coatings: A review *Sadhana*. Vol. 28, Parts 3&4, June/August. 2003. P. 475-493.
23. Schlesinger M. Electroless Deposition of Nickel // John Wiley & Sons Inc., Canada, 2000. P. 667.
24. Paseka I. Evolution of hydrogen and its sorption on remarkable active amorphous smooth NiP(x) electrodes. *Electrochim. Acta*. 1995. Vol. 40. P. 1633-1640.
25. 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.
26. Королянчук 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.
27. 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.
28. Гальванотехника. справочник. / Ажогин Ф. Ф., Беленький М. А., Галль И. Е. и др.. Москва: Металлургия, 1987. 736 с.
29. Овчаренко В.І., Королянчук Д.Г. Морфологія поверхні композиційних електролітичних покриттів кобальт–графіт. *Металознавство та термічна обробка металів*. 2017. № 3. С. 22-28.
30. 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.
31. Коровин Н. В. Химические источники тока. Современное состояние. *Электрохимическая энергетика*. 2003. Т. 3, № 4. С. 163-168.
32. Zhang S. S. Liquid Electrolyte Lithium/Sulfur Battery: Fundamental Chemistry, Problems, and Solutions. *Journal of Power Sources*. 2013. Vol. 231, No. 1. P. 153-162.
33. Soloveichik G. L. Flow Batteries: Current Status and Trends. *Chemical Reviews*. 2015. Vol. 115, No. 20. P. 11533-11558.
34. Ahn Y., Logan B. E. Altering Anode Thickness to Improve Power Production in Microbial Fuel Cells with Different Electrode Distances. *Energy Fuels*. 2013. Vol. 27, No. 1. P. 271-276.

35. Turney D. E. Rechargeable Zinc Alkaline Anodes for Long-Cycle Energy Storage. *Chemistry of Materials*. 2017. Vol. 29, No. 11. P. 4819-4832.
36. Скундин А. М., Ефимов О. Н., Ярмоленко О. В. Современное состояние и перспективы развития литиевых аккумуляторов. *Успехи химии*. 2002. Т. 71, № 4. С. 329-346.
37. Гірін О. Б., Королянчук Д. Г., Шембель О. М. Напряг практичного використання в енергетиці механізму електрохімічного фазоутворення металів та сплавів крізь стадію переохолодженого рідкого стану. *Металознавство та термічна обробка металів*. 2018. № 1(80). С. 67-73.
38. MacDonald D., Nastic A., Jodoin B. Understanding Adhesion. *In: Cold-Spray Coatings*. Cavaliere P. (ed.). Springer, Cham. 2018. P. 421-450.
39. Aliasghari S., Němcová A., Skeldon P., Thompson G. E. Influence of Coating Morphology on Adhesive Bonding of Titanium Pre-Treated by Plasma Electrolytic Oxidation. *Surface and Coatings Technology*. 2016. Vol. 289. P. 101-109.
40. Zhang S., Y. S. Wang and oth. Evaluation of Adhesion Strength and Toughness of Fluoridated Hydroxyapatite Coatings. *Thin Solid Films*. 2008. Vol. 516. P. 5162-5167.
41. Liu J., Chaudhury M. K. and oth. Effect of Surface Morphology on Crack Growth at a Sol-Gel Reinforced Epoxy/Aluminum Interface. *The Journal of Adhesion*. 2006. Vol. 82. P. 487-516.
42. Zhang S., Panat R., Hsia K. J. Influence of Surface Morphology on the Adhesion Strength of Epoxy-Aluminum Interfaces. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 2003. Vol. 17. P. 1685-1711.
43. Wanga Y.-Y., Li C. J., Ohmori A. Influence of Substrate Roughness on the Bonding Mechanisms of High Velocity Oxy-Fuel Sprayed Coatings. *Thin Solid Films*. 2005. Vol. 485. P. 141-147.
44. Behera A., Mishra S. C. Dependence of Adhesion Strength of Plasma Spray on Coating Surface Properties. *Journal of Materials & Metallurgical Engineering*. 2012. Vol. 2. P. 23-30.
45. Jeong G. C., Choi H. J. and oth. Effects of Combined Surface Modification on Adhesion Strength of CrN Coatings for STS420. *Defect and Diffusion Forum*. 2010. Vol. 297-301. P. 1334-1339.



46. Jaritz M., Hopmann Ch. and oth. Influence of Residual Stress on the Adhesion and Surface Morphology of PECVD-Coated Polypropylene. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2017. Vol. 50. 445301.
47. Ayu H.M., Izman S. and oth. Surface Modification on CoCrMo Alloy to Improve the Adhesion Strength of Hydroxyapatite Coating. *Procedia Engineering*. 2017. Vol. 184. P. 399-408.
48. Дудка А. М., Гірін О. Б., Колесник Є. В. Кількісна оцінка адгезійної міцності тонкого покриття з металевою основою. *Строительство, материаловедение, машиностроение*. 2007. № 41, Ч. 4. С. 14-16.
49. Гірін О. Б., Королянчук Д. Г. Підвищення адгезійної міцності полімерного покриття до металевої фольги. *Проблеми тертя та зношування*. 2020. № 3(88). С. 79-86.

## 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 справедливість 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 металеві 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 металеві

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.

## Додаток А

Товариство з обмеженою відповідальністю  
**Науковий парк**  
**Центр трансферу технологій цивільного захисту**

01030, Україна, м. Київ, вул. Пирогова, буд. 2/37, e-mail: naupark@ukr.net  
Код ЄДРПУ: 39397443, ІВАН:UA113510050000026006604202100 в ПАТ "УкрСиббанк" м. Київ

№ 31 від « 26 » квітня 2022 р.

**ДОВІДКА**

про використання результатів кандидатської дисертаційної роботи старшого викладача кафедри матеріалознавства ДВНЗ "Український державний хіміко-технологічний університет" Королячука Дмитра Георгійовича на тему: "Особливості фазоутворення металів та сплавів при електрокристалізації на твердому або рідкому катоді однакового хімічного складу"

Цим документом підтверджується, що окремі результати кандидатської дисертаційної роботи Королячука Д.Г. на тему "Особливості фазоутворення металів та сплавів при електрокристалізації на твердому або рідкому катоді однакового хімічного складу" були використані ТОВ "Науковий парк "Центр трансферу технологій цивільного захисту" впродовж червня-грудня 2020 р.

Результати дисертаційного дослідження, а саме: вихідні дані для одержання покриттів сплавом нікель-фосфор з підвищеною корозійною стійкістю, надані на безоплатній основі, згідно з патентом України № 141090 "Електроліт для електроосадження Ni-P покриттів" автора Королячука Д.Г., були використані при розробці пожежної техніки спеціального призначення – обладнання, яке працює при підвищених температурах та в корозійно-активних середовищах. Попередні дані свідчать про можливість підвищити термін експлуатації даного устаткування в 1,5 рази.

Науковий керівник,  
Заст. Директора,  
Доктор технічних наук




О.Ф. Нікулін

Вик. О.Ф. Нікулін,  
тел. 067 101 78 87,  
a.f.nikulin@gmail.com

## Додаток Б

ЗАТВЕРДЖУЮ:  
 Голова комісії  
 з реорганізації ДВНЗ УДХТУ,  
 перший проректор  
 Олександр ЗАЙЧУК  
 2023 р.



## АКТ

**про впровадження результатів кандидатської дисертаційної роботи старшого викладача кафедри матеріалознавства Королянчука Д.Г. “Особливості фазоутворення металів та сплавів при електрокристалізації на твердому або рідкому катоді однакового хімічного складу” у навчальний процес**

Комісія у складі: голова комісії декан факультету КН та І, к.т.н., доц. Ігор ЛЕВЧУК і члени комісії: к.т.н., доц. каф. матеріалознавства Віталій ТРОФИМЕНКО та к.т.н., доц. каф. матеріалознавства Володимир ОВЧАРЕНКО, розглянувши матеріали дисертаційної роботи старшого викладача кафедри матеріалознавства КОРОЛЯНЧУКА Дмитра Георгійовича “Особливості фазоутворення металів та сплавів при електрокристалізації на твердому або рідкому катоді однакового хімічного складу”, дійшла висновку, що результати дисертації використано та впроваджено при викладанні лекційних курсів та при проведенні лабораторних робіт в межах навчального навантаження кафедри матеріалознавства, а саме: при викладанні дисциплін “Корозія та захист матеріалів” (розділ “Види корозії та методи корозійних досліджень” тема лекції “Підземна корозія металів”), “Прикладне матеріалознавство” (розділ “Прикладна характеристика структурного стану матеріалів” тема лекції “Прикладна характеристика впливу структурного стану на властивості матеріалів”) для студентів всіх форм навчання за спеціальностями 132 Матеріалознавство, 151 Автоматизація та комп’ютерно-інтегровані технології (за ступенем бакалавра).

Цим підтверджується, що результати кандидатської дисертації Королянчука Д.Г. “Особливості фазоутворення металів та сплавів при електрокристалізації на твердому або рідкому катоді однакового хімічного складу” впроваджено у навчальний процес Державного вищого навчального закладу “Український державний хіміко-технологічний університет”.

Голова комісії



Ігор ЛЕВЧУК

Члени комісії:



Віталій ТРОФИМЕНКО



Володимир ОВЧАРЕНКО

**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. **Королянчук 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. **Королянчук Д.Г.,** Овчаренко В.І., Коломієць О.В., Гірін О.Б.

***Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:***

11. Овчаренко В.І., **Королянчук 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. **Королянчук Д.Г.,** Овчаренко В.І., Коломієць О.В.

***Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:***

13. Гирин О.Б. Жданов С.И., **Королянчук 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., **Королянчук 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., **Королянчук 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 ХП, Україна). Харків, 2018. С. 73-74.
16. **Королянчук 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. **Королянчук 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., **Королянчук 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.І., **Королянчук 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. **Королянчук 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 научно-практичної конференції (16-17 декабря 2019 г., г. Харьков). Харьков, 2019. С. 213-217.
21. **Королянчук 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. **Королянчук 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. **Королянчук Д.Г.,** Овчаренко В.І., Лахман М.С. Перспективи застосування Ni-P покриттів. *Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів TACX-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. **Королянчук 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 TACX-2023*: Матеріали II Міжнародної наукової конференції. (20 травня 2023 р., Дніпро). Дніпро, 2023. С. 186-188.
25. **Королянчук 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.