

УДК 620.193

## **История развития коррозионных исследований металлов в ИФХЭ РАН. Исследования структуры гальванопокрытий**

**Ю.Д. Гамбург**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), 119071, г. Москва, Ленинский проспект, 31, корп.4.*

### **Аннотация**

Представлен обзор исследований, выполненных в Лаборатории Строения поверхностных слоев ИФХЭ РАН начиная с 1950-х годов до настоящего времени в области структуры гальванопокрытий металлами и сплавами. Кроме непосредственных данных о структуре, полученных методами электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и другими, обращается внимание на исследования тепловых эффектов в процессе электролиза, роста нитевидных кристаллов по окончании осаждения и процессов послеэлектролизной перестройки структуры.

**Ключевые слова:** гальванопокрытия, структура металлов и сплавов, нитевидные кристаллы, аморфные и нанокристаллические сплавы.

Поступила в редакцию 26.11.2025 г.; После доработки 26.11.2025 г.; Принята к публикации 26.11.2025 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2025-3-4-124-146](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-4-124-146)

### **Введение**

Нанесение защитных и функциональных гальванических покрытий – один из широко распространенных (и во многих случаях незаменимых) методов в машиностроении, приборостроении и электронике, а в последнее время – в аддитивных технологиях.

В системе РАН исследования в области гальванопокрытий всегда были сосредоточены в Институте Физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина. ИФХЭ в течение десятков лет был и остается ведущей в СССР и современной России организацией в этой области. Значительная часть усилий была направлена на исследования структуры и свойств металлических слоев, а также на развитие теории процессов электроосаждения металлов и сплавов, что включает теоретические и экспериментальные исследования элементарных стадий процессов выделения металлов.

В настоящее время такие исследования выполняются в лаборатории строения поверхностных слоев (ЛСПС). Начаты они были еще в 1930-е годы под руководством акад. В.А. Кистяковского, а в дальнейшем продолжены под

руководством проф. К.М. Горбуновой и чл.-корр. РАН Ю.М. Полукарова.

В лаборатории были созданы или усовершенствованы процессы осаждения покрытий из меди, хрома, никеля, серебра, олова, кобальта, цинка, марганца, палладия, а также ряда сплавов. Получены слои меди и серебра с самой высокой электропроводностью, выделен металлический хром из растворов на основе солей трехвалентного хрома, получены сплавы олово – висмут, не склонные к образованию на них нитевидных кристаллов, разработаны новые процессы нанесения цинка и сплава цинк – никель, выполнен ряд работ по химико-каталитическому осаждению сплавов никеля.

В настоящее время работа сосредоточена на исследованиях фундаментальных вопросов электрокристаллизации с применением хорошо охарактеризованных граней монокристаллов в сочетании с тоннельной электронной микроскопией высокого разрешения, а также электрохимического и химико-каталитического получения функциональных покрытий из хрома и различных сплавов, в том числе композиционных, осаждения из глубоких эвтектических растворителей, получения супергидрофобных покрытий и др. Имеющееся в лаборатории оборудование и накопленный опыт позволяют решать любые вопросы, касающиеся нанесения разнообразных гальванопокрытий, на уровне, соответствующем мировому.

### **Электронная микроскопия, морфология поверхности и структура осадков**

ЛСПС в свое время стала пионером электронномикроскопических исследований в стране (в лаборатории многие годы эксплуатировался микроскоп производства Сумского завода за номером 0001). Эти работы позволили впервые достаточно подробно рассмотреть строение поверхности электролитических осадков. Со временем были получены изображения практически всех характерных для гальванопокрытий видов морфологии поверхности: и с явно выраженными чертами кристалличности, и со строением, близким к аморфному; осадков как плотных и компактных, так и дендритных и дисперсных. Хотя полной классификации таких изображений до настоящего времени никем не выполнено, тем не менее, значение данного направления исследований трудно переоценить.

Первые же наблюдения морфологии поверхности медных покрытий при увеличениях около 15000 показали [1], что при невысоких перенапряжениях (ниже 15 мВ) осаждение на грани (111) монокристалла происходит по механизму слоисто-спирального роста, а при более высоких становится более выгодным образование и рост двумерных зародышей; этот переход как раз соответствует началу возникновения очень типичных для гальванопокрытий двойниковых дефектов. Это уже был весьма значимый для теории результат.

Характерные для гальванопокрытий «сфероидные», или «соматоидные» структуры, которые были обнаружены ранее (еще с помощью оптической микроскопии) и изучались К.М. Горбуновой, оказались, как мы выяснили уже с привлечением просвечивающей электронной микроскопии, не аморфными, как предполагали вначале (или «криптокристаллическими», как их называла

К.М. Горбунова), а просто мелкокристаллическими [2], однако с особым типом границ зерен. Они состоят из блоков, разделенных большим количеством двойниковых границ и дефектов упаковки.

Микроскопия на просвет потребовала особых приемов, главный из которых заключается в необходимости утоньшения образцов путем электрополировки, вплоть до образования маленького отверстия, в окрестностях которого удавалось найти места, относительно прозрачные для электронов в микроскопе. Наши исследования [3, 4] были первыми в мире, где удалось непосредственно наблюдать дефекты упаковки и двойниковые границы в слоях меди (рисунок 1). До этого они обнаруживались только косвенными, например, рентгеноструктурными методами [5–7] или путем исследования термоэдс и электросопротивления таких слоев [8, 9]. Были определены особенности структуры данного типа гальванопокрытий и опубликованы соответствующие микрофотографии. Это был важный этап в развитии данной области.

В тот же период удалось установить еще одну интересную закономерность: в очень многих случаях период кристаллической решетки гальванопокрытий многих типов оказывается пониженным по сравнению со стандартными образцами. Это общее свойство гальванических осадков связано главным образом с присутствием точечных дефектов кристаллической решетки – вакансий и бивакансий, а также внутренних напряжений растяжения, возникающих по разным причинам.



**Рисунок 1.** Электронная микрофотография осадка меди с дефектами упаковки и двойниковыми границами

Рассмотрим конкретные металлы, исследованные в лаборатории. Изучению структуры меди при ее выделении из различных электролитов (сульфатных, цианидных, пирофосфатных, этилендиаминовых, с добавками и без) посвящена большая серия исследований [1–13]. В этих работах, выполненных с привлечением разнообразных структурных методов и методов контроля свойств

покрытий, было установлено, что в осадках возникают как точечные дефекты (вакансии и бивакансии), так и высокая плотность дислокаций. Это было подтверждено параллельными исследованиями с помощью просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции. Позднее были обнаружены и дисклинационные дефекты [14]. Вследствие сильного влияния плотности дислокаций и присутствия соосажденных по границам зерен неметаллических примесей предел прочности таких осадков менялся в широких пределах – от 100 до 500 МПа [3, 15]. В тех же работах было показано, что средний размер субзерен в гальванопокрытиях меди составляет десятки нанометров, а плотность дислокаций почти  $10^{15}$  на  $1 \text{ м}^2$  (выше начинается растрескивание покрытия).

Отметим, как один из наглядных результатов, обнаружение области температур, в которой имеет место необратимое снижение электрического сопротивления осадков при их прогреве в вакууме или инертной среде, а также термоэлектродвижущей силы; именно эти измерения позволили одновременно оценить концентрацию дефектов и энергию активации их перемещения к стокам (порядка электронвольта). Позднее были выполнены низкотемпературные исследования рентгеновской дифракции на таких структурах [16], которые показали, что при комнатной температуре основным релаксационным процессом в электролитической меди было удаление дефектов упаковки деформационного типа. Приспособление для таких исследований показано на рисунке 2. Вообще, релаксационные процессы в меди происходили как при комнатной температуре, так и при слабом или более сильном нагреве – в зависимости от концентрации примесей. Во всех случаях была определена энергия активации этих процессов, которая, как правило, составляла от 0,6 до 1 эВ. При осаждении меди применялись, наряду с традиционными органическими добавками (тиомочевинной, аллилтиомочевинной и желатином) также орто-фенантролин, бензотриазол, акриламид, полиэтиленгликоль и другие. При этом примеси как осаждались по границам зерен, так и включались в матрицу; при повышении перенапряжения обычно наблюдалось уменьшение их адсорбции, вызванное, как мы показали, не десорбцией, а захватом растущим осадком.

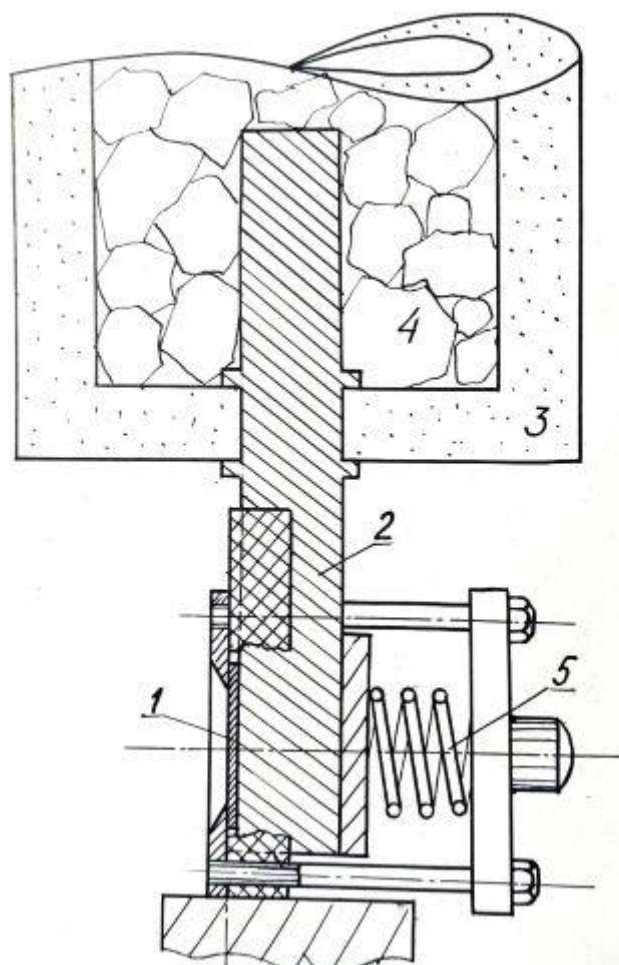


Рисунок 2. Приспособление для низкотемпературных рентгеновских исследований

Важно, что рентгенографически определенный размер субзерен (точнее, областей когерентного рассеяния, ОКР) оказался близок к тому, который следует из электрических измерений. Дело в том, что, как мы показали [16], имеет место следующая формула:

$$dc/dt \approx [\pi^2 Dc(t)]/4d^2,$$

где  $c$  – текущая концентрация точечных дефектов,  $D$  – их коэффициент диффузии при заданной температуре,  $d$  – размер зерен осадка. Это позволяет, зная коэффициент диффузии, независимо оценить величину  $d$ .

Дефекты кристаллической структуры **никеля** исследованы в нескольких более поздних работах [15, 17–23]. Как и в случае меди, обнаруживались деформационные дефекты упаковки и двойниковые границы, а также высокая плотность дислокаций. В работах, посвященных структуре никеля, осажденного из ацетатных растворов, было установлено, что их пониженный период кристаллической решетки связан не столько с точечными дефектами, сколько с наличием довольно высоких внутренних напряжений растяжения; это вызвано постепенным постэлектролизным выходом водорода. Осадки состояли из очень мелких блоков размером порядка десятков нм, имели плотность дислокаций более

$10^{14}$  на  $m^2$  и содержали нанополости размером около 1 нм, видимо, заполненные водородом. Особенно сильные нарушения структуры возникали при адсорбции и соосаждении неметаллических примесей, причем достаточно высокая их концентрация приводила к получению аморфных осадков, о которых речь пойдет ниже. При добавлении в электролиты ПАВ резко повышалась вероятность возникновения дефектов упаковки, и уменьшался размер зерен. Повышение дефектности кристаллической структуры при адсорбции примесей является результатом уменьшения размеров коалесцирующих кластеров, а также следствием того, что адсорбированные молекулы тормозят движение частичных дислокаций и препятствуют попаданию атомов в равновесные положения.

При этом было обнаружено [20] ускоряющее действие заряда двойного электрического слоя на скорость (и энергию активации) процессов возврата в осадках. При поляризации в растворах, где исключались какие-либо электрохимические процессы, релаксация структуры происходила быстрее при снижении удельной поверхностной энергии при поляризации. В меди одновременно наблюдалось возрастание напряжений растяжения в результате удаления точечных дефектов.

Сходного типа работы по структуре и свойствам **платины** и **палладия** [24–26] были выполнены нами в начале 80-х годов совместно с сотрудниками кафедры электрохимии МГУ. Платина и палладий обнаружили заметное различие свойств в зависимости от потенциала их осаждения: структура осадков платины, полученных в более отрицательной области ( $-0,05$  В), менее дефектна и более стабильна по сравнению с осадками, полученными при  $+0,25$  В. Период решетки в обоих случаях оказался ниже табличного, в то время как электросопротивление – значительно выше. Среди дефектов кристаллической решетки в осадках палладия обнаружены бивакансии и дефекты упаковки деформационного типа. Важным результатом оказался тот факт, что покрытия, осажденные при разных потенциалах (как отрицательнее, так и положительнее водородного нуля) оказались с совершенно разной морфологией. Если осадки, полученные при  $+0,25$  В имели дендритную структуру, причем кристаллиты по виду напоминали кристаллики льда, то при  $-0,02$ – $0,05$  В наблюдались округлые образования. Последние обладали наиболее высокой каталитической активностью.

Более поздние работы, выполненные методами электронной и зондовой (туннельной и атомно-силовой) микроскопии в сочетании с циклической вольтамперометрией, а также методом потенциостатических транзиентов тока показали, что нуклеация меди на платине и золоте (из разбавленных растворов) происходит по механизму Странского-Крастанова (зародыш формируется на монослое адатомов), а на стеклоуглероде реализуется механизм Фольмера-Вебера – зарождение трехмерных кластеров происходит непосредственно на поверхности подложки [27, 28].

В другом цикле работ изучена природа активных центров в процессах зарождения новой фазы [29]. Было показано, что здесь важную роль играют кислородные соединения: поверхностные оксиды меди (термодинамически

неустойчивые в кислых растворах) являются активными центрами формирования адатомного слоя и трехмерной нуклеации на платине, обеспечивая повышенную скорость переноса заряда за счет локальных двойнослойных эффектов. В случае стеклоглеродной подложки активными центрами являются кислородсодержащие поверхностные группы. Свою роль в процессах образования и роста зародышей новой фазы играет также адсорбция анионов фонового электролита.

При изучении процессов нуклеации и роста кристаллитов меди было показано, что стадийный разряд меди приводит к накоплению определенного количества ионов  $\text{Cu(I)}$  в приэлектродном слое [30, 31], которые находятся в равновесии со свободными адатомами (не входящими в монослой либо в соадсорбционную решетку с анионами). При возникновении трехмерных зародышей свободные адатомы встраиваются в них, и концентрация ионов  $\text{Cu(I)}$  в приэлектродном слое резко снижается.

При исследованиях кинетики и механизма формирования адатомных слоев на монокристаллических платиновых электродах со ступенчатыми поверхностями (террасы (111) шириной 2–16 атомов, разделенные параллельными ступенями моноатомной высоты) методами циклической вольтамперометрии, зондовой микроскопии и квантово-химического моделирования [32, 33] показано, что первой стадией процесса является декорирование изломов и моноатомных ступеней. При менее положительных потенциалах формируется монослой адатомов на террасах, а вблизи равновесного потенциала происходит вторичное декорирование ступеней. Данные результаты открывают возможности селективного декорирования тех или иных структурных элементов поверхности, что позволяет управлять адсорбционными и каталитическими свойствами таких электродов. Так, скорость восстановления нитрат-анионов на поверхности модифицированных электродов  $\text{Pt(hkl)+Cu}$  возрастает на 2–4 порядка по сравнению с чистой платиной.

Объектом значительного интереса оказалось электрохимически осажденное **серебро** [34–38]. Особенностью серебра является его высокая поверхностная подвижность. Поэтому первоначальное значение электрического сопротивления осадков серебра, вначале превосходящее табличную величину в десятки раз из-за островкового характера осадков, довольно быстро уменьшается, так как в результате поверхностной самодиффузии межзеренные промежутки заполняются металлом, что сопровождается выделением тепла и упорядочением структуры. Наряду с этим, имела место миграция сверхравновесных бивакансий к дислокациям или другим стокам. В данной серии работ был развит оригинальный высокочувствительный метод определения микроколичеств тепла, выделяемого в ходе послеэлектролизных процессов. Идея состояла в том (рисунок 3), что осаждение производилось на один из «спаев» термопары [34], а калибровка системы производилась по известной теплоте испарения эфира, капля которого наносилась на этот спай.

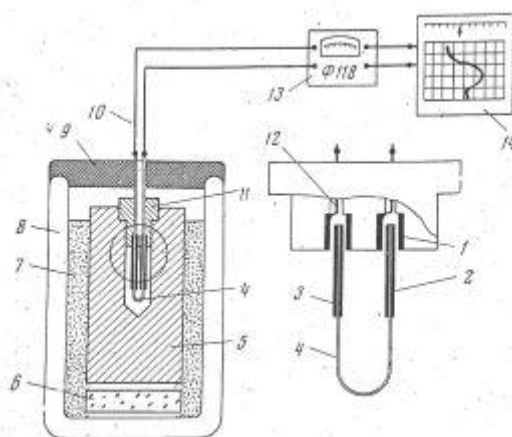


Рисунок 3. Измерение температуры при серебрении

По ходу данной работы было сделано еще одно интересное наблюдение: дело в том, что серебро, осажденное из цианидных растворов, обычно содержит включения цианида, за исключением покрытий, полученных при довольно высокой плотности тока. При увеличении концентрации этих ионов в растворе их соосаждение не усиливалось, а, напротив, неожиданно прекращалось. Как оказалось, добавление цианида приводило к смещению электрохимического потенциала в отрицательном направлении (в соответствии с уравнением Нернста), и в результате потенциал выходил за пределы области, в которой цианид адсорбировался (около  $-0,8$  В по с.в.э.). А поскольку ион не адсорбировался на поверхности, то нечему было и захватываться растущим осадком металла. По этой причине дефектность осадков серебра, полученных за пределами области адсорбции цианида, была гораздо более низкой.

С этим же связана и та особенность серебра, что, в отличие от других исследованных нами металлов, в нем очень заметно различались быстрые и медленные релаксационные постэлектролизные процессы. Как выяснилось, очень быстрые процессы были связаны с удалением изолирующих примесей из межзеренного пространства и зарастание этого пространства серебром, а медленные – с процессами упорядочения кристаллической решетки. Это удалось доказать фиксацией первоначального состояния осадка путем его быстрого извлечения из раствора и помещения в ацетон, который сохранял примесную пленку вокруг зерен (в воде же она мгновенно растворялась).

Наряду с осадками меди, никеля, палладия, платины и серебра в лаборатории была изучена также структура осадков **цинка** [39] и некоторых других металлов. Исследования структуры были тесно связаны с измерениями различных свойств покрытий. При этом было установлено, в частности, что для получения меди с высокой электропроводностью следует пользоваться растворами с большим содержанием серной кислоты, что твердость осадков коррелирует с размером зерен, а также получен ряд новых данных по магнитным характеристикам, внутренним напряжениям и т. д. В настоящее время все эти данные стали общим достоянием электрохимии и технологии и широко используются на практике.

## Температурные эффекты при электроосаждении

Одним из факторов, сильно влияющих на структуру покрытий, является температура, в том числе повышенная локальная температура, возникающая в момент нуклеации. Поэтому, параллельно структурным исследованиям, в ряде случаев изучалась роль температуры.

Мы выполняли как прямые измерения температуры [34] при выделении различных металлов (например, прижимая термопару к обратной стороне фольги), так и исследования осаждения в неизотермических условиях [21], а также теоретические расчеты [40], показавшие, что на начальных стадиях кристаллизации температура может заметно повышаться. Дискуссионным до сего дня остается вопрос о том, могут ли температурные эффекты стать одной из причин формирования аморфных осадков и вообще неравновесных структур. Прежде всего, речь идет здесь о масштабе локального экзотермического эффекта – десятки это градусов или сотни. В связи с этим был выполнен анализ температуры зародыша и показано, что температура в определенные моменты может приближаться к температуре плавления, что является одной из причин формирования аморфных осадков.

Локальная плотность тока на поверхности трехмерного кластера и островка роста в сотни раз превышает плотность тока, рассчитанную на полную поверхность. Такая плотность тока на малую частицу и выделение тепла при образовании твердой фазы может в определенном интервале размеров островка роста приводить к резкому повышению температуры, что способствует его переходу в высокотемпературное состояние (особенно учитывая низкую теплоту плавления). Пока кластеры очень малы, их температура не может сильно повыситься, так как тепло легко отводится в подложку. Однако при достаточном размере (когда они превращаются в островки роста) к ним вполне применима обычная теория теплопереноса. Выделяющаяся при электрохимическом процессе энергия состоит из двух составляющих: необратимой теплоты процесса и обратимой. Скорость выделения необратимого тепла на единицу поверхности островка роста, которые для простоты будем считать полусферическим с радиусом  $r$ , составляет  $I\eta = 2\pi r^2 i \eta$ , Дж/с, где  $\eta$  – перенапряжение,  $I$  – ток, а  $i$  – локальная плотность тока на островок роста. Основную часть обратимого тепла составляет теплота образования твердой фазы. Если эта теплота составляет  $q$  (Дж/моль), то, поскольку количество новой фазы, образуемой в 1 с, равно  $I/nF = 2\pi r^2 i/nF$ , моль/с, то общее количество тепла равно  $2\pi r^2 i q/nF$ .

В целом на поверхности одного растущего полусферического островка при локальной плотности тока  $i$  за 1 с выделяется тепло, равное:

$$Q_1 = 2\pi r^2 \cdot i(\eta + q/nF) = 2\pi r^2 i \cdot \eta', \quad (1)$$

где  $\eta'$  – «эффективное» перенапряжение, равное  $\eta + q/nF$ . Для островка в форме произвольного сферического сегмента вместо 2 будет другой коэффициент в пределах 1–4.

Расходуется выделяемое тепло по трем путям: а) теплоотдача к катоду и

электролиту, б) нагрев кластера, в) увеличение поверхностной энергии кластера за счет роста его поверхности. Поэтому суммарный поток тепла в раствор и в подложку для полусферического островка можно выразить как  $(2\pi r^2 \alpha_1 + \pi r^2 \alpha_2)T = 2\pi r^2 (\alpha_1 + \alpha_2/2)T$ , где  $T$  – температура островка относительно температуры окружающей среды,  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  – соответственно коэффициенты теплоотдачи к раствору и подложке. Вводя эффективный коэффициент теплоотдачи  $\alpha = \alpha_1 + 0,5\alpha_2$  (коэффициент перед вторым слагаемым зависит от формы островка), получаем для отводимого тепла (за 1 с):

$$Q_2 = 2\pi r^2 \alpha T. \quad (2)$$

Тепло  $Q_3$ , затрачиваемое в единицу времени на нагрев островка, пропорционально его объему  $2\pi r^3/3$ , скорости роста температуры  $dT/dt$  и теплоемкости. Учитывая, что речь идет о металлическом островке, молярная теплоемкость которого составляет около  $3R$ , и вводя молярный объем металла  $V_m$ , имеем:

$$Q_3 = 2\pi r^3 R \cdot V_m \cdot dT/dt. \quad (3)$$

Наконец, расход энергии  $Q_4$  на увеличение поверхности островка роста составляет  $d \cdot (2\pi r^2 \sigma_1 + \pi r^2 \sigma_2) \cdot dt$ , где  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  – соответственно удельные поверхностные энергии на границах островка с электролитом и субстратом. Учитывая, что  $dr/dt = iV_m/(nF)$ , и вводя эффективную поверхностную энергию  $\sigma = (\sigma_1 + 0,5\sigma_2)$ , получаем:

$$Q_4 = d(2\pi r^2 \sigma) dt = 4\pi r \sigma \cdot dr/dt = 4\pi r \sigma \cdot iV_m/(nF). \quad (4)$$

Баланс всех рассмотренных энергий ( $Q_1 = Q_2 + Q_3 + Q_4$ ) после простых преобразований можно представить в виде

$$r^2 dT/dr + (\alpha n F r T - r n F \eta' + 2\sigma V_m)/R = 0. \quad (5)$$

Это уравнение пригодно для всех режимов электрокристаллизации и связывает температуру кластера и его размер. Его решение для начального условия  $T = T_0$  при  $r = r_0$  довольно сложно, но в реальных условиях упрощается до:

$$T = T_0 + (i\eta'/\alpha) [1 - (r/r_0)^{-\alpha n F / (iR)}]. \quad (6)$$

Показатель степени при  $r/r_0$  даже при очень высокой плотности тока превосходит по модулю единицу, в связи с чем температура довольно быстро достигает максимального значения  $T_0 + (i\eta'/\alpha)$ . Это соответствует выводу о том, что последующее снижение температуры может быть связано только со снижением перенапряжения и/или локальной плотности тока.

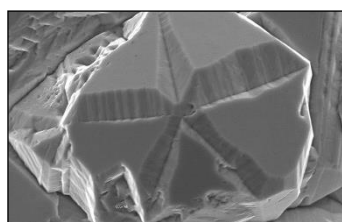
Было оценено это увеличение температуры. В частном случае гальваностатического режима, когда имеет место рост островков с диффузионными затруднениями, локальная плотность тока равна

$$I = DC_0 n F / r, \quad (7)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии ионов-реагентов,  $C_0$  – их объемная концентрация. Для  $C_0 = 10^{-3}$  моль/см<sup>3</sup> это составляет около 200 А/см<sup>2</sup> при  $r = 10^{-5}$  см (или

0,1 мкм), что при перенапряжении 0,2 В дает  $T = T_0 + 400\text{K}$ . Этот тепловой эффект, однако, при очень малом размере островков уменьшится вследствие усиления теплоотвода в подложку.

В данной работе, а также в [41], было показано, кроме того, что в этих условиях могут формироваться кристаллы меди с пентагональной симметрией (рисунок 4) и проанализированы закономерности гальваностатического и потенциостатического роста таких объектов на различных подложках. Наконец, отметим обнаружение роли разности температур между катодом и анодом на свойства покрытия [21]. В неизотермических условиях получались более твердые и менее шероховатые осадки.



**Рисунок 4.** Пентагональный кристалл меди

### **Размер зерен осадка в зависимости от перенапряжения**

Практически важным вопросом является следующий: почему в одних случаях при электроосаждении образуются мелкие, а в других крупные кристаллы? Ясно, что наибольшее количество структурных несовершенств, которые особенно интересовали нас на первой стадии исследований, имеется именно в наиболее мелкокристаллических структурах. Мы показали, что в общем случае размер зерен проходит через минимум при определенном потенциале [42]. Действительно, еще в 80-е годы было экспериментально показано [43, 19], что осадки меди и никеля (и, видимо ряда других металлов), полученные в области очень высоких катодных потенциалов (в отсутствие диффузионных ограничений), состоят из крупных кристаллов размером до 0,3 мкм, то есть при некотором потенциале (и, соответственно, плотности тока) размер зерен проходит через минимум (рисунок 5). В большинстве случаев этот потенциал не достигается, и регистрируется только спад размера зерен с ростом потенциала. Было высказано предположение, что при высоких плотностях тока образуются высокочистые осадки (так как скорость захвата примесей ограничена их диффузией), и это обуславливает их пластичность и высокую проводимость. Примеси, кроме того, оттесняются от растущей поверхности высоким кристаллизационным давлением.

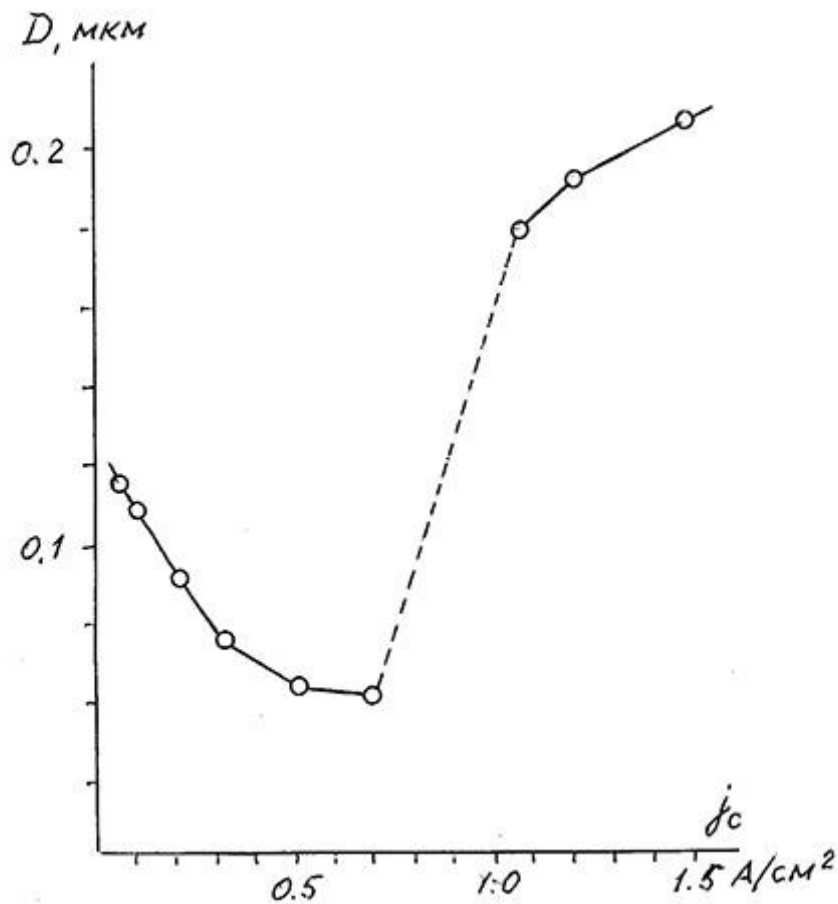


Рисунок 5. Зависимость размера зерен от плотности тока

При теоретическом рассмотрении проблемы размера зерен обычно обсуждается взаимосвязь между скоростью нуклеации (зарождения), с одной стороны, и скоростью роста кристаллов, с другой. Общеизвестно, что при высокой скорости зарождения и медленном росте образуются мелкозернистые отложения, и наоборот. Это правило на самом деле соблюдается, но ясно, что указанные коэффициенты имеют разную размерность, и нет возможности сравнить их значения.

В то же время очевидно, что если каждый зародыш дает по одному зерну, то объем последнего равен:

$$V = iV_{at}/(JnF), \tag{8}$$

где  $i$  – плотность тока,  $V_{at}$  – молярный объем металла,  $nF$  – мольный заряд, а  $J$  – скорость образования зародышей, выраженная в  $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$ . Как  $i$ , так и  $J$  зависят от перенапряжения процесса. Если вычесть из измеренного перенапряжения концентрационную (нернстовскую) часть, то скорректированное значение  $\eta$  связано с  $i$  уравнением Тафеля  $\ln i = \ln i_0 + \alpha nF\eta/RT$ , а с  $J$  – уравнением  $\ln J = K_1 - K_2/\eta^2$  (для трехмерной нуклеации).

Подстановка этих выражений в уравнение для объема зерна (1) приводит к:

$$\ln V = \ln(V_{at}/nF) + \ln i_0 - K_1 + \alpha nF\eta/RT + K_2/\eta^2 \tag{9}$$

В правой части (2) перенапряжение присутствует в двух членах, один из которых пропорционален  $\eta$ , а другой обратно пропорционален  $\eta^2$ . Такая комбинация всегда дает зависимость с минимумом. Это означает, что объем зерна должен быть наименьшим по размеру, когда осадок получается при соответствующем потенциале, который может быть найден путем дифференцирования (9) по перенапряжению:

$$d\ln V/d\eta = anF\eta/RT - 2K_2/\eta^3 \quad (10)$$

Следовательно, искомая величина перенапряжения, соответствующего минимальным зернам, есть

$$\eta_c = (2K_2RT/anF)^{1/3} \quad (11)$$

Оценив величину  $K_2$ , можно дать оценку и перенапряжению  $\eta_c$ . В публикации [40] при некоторых дополнительных допущениях показано, что

$$\eta_c \approx A(\sigma S_{at}/nF), \quad (12)$$

$A$  – коэффициент, несколько превышающий единицу,  $S_{at}$  – поверхность, соответствующая одному молю в монослое, а  $\sigma$  – удельная поверхностная энергия металла. То есть приближенно перенапряжение минимального зерна соответствует равенству электрической работы при разряде иона энергии образуемой твердой поверхности. Реально оно может составлять от нескольких сотен милливольт до одного вольта. Такие значения редко достигаются при электроосаждении, и это как раз является причиной того, что обычно происходит уменьшение зерен с потенциалом. Тем не менее, крупные зерна были получены при очень высоких плотностях тока [43].

Сложнее оценить собственно минимальный размер зерен  $D_{min}$ , соответствующий этому перенапряжению. Оценка, выполненная в [42], показала, что этот минимальный размер зависит в основном от концентрации активных центров  $N$  и от  $\sigma$ , не зависит от плотности тока обмена и составляет несколько нм, что соответствует аморфным осадкам.

Если осаждение продолжается путем двумерного зарождения, то минимума не получается; чем больше  $\eta$ , тем меньше  $D$ . Эта ситуация вполне обычна. Но в более общем случае, принимая во внимание возможность частичного переноса заряда при образовании ад-ионов, возникает коэффициент частичного переноса заряда, и это снова может привести к появлению минимума  $D$  в зависимости от потенциала электрода.

К вопросу о размерах зерен в покрытиях непосредственно примыкает и проблема послеэлектролизных процессов перестройки структуры. Такого рода процессы были предметом пристальных исследований в ЛСПС в течение ряда лет [4–8, 44]. По данным структурных исследований, в меди, никеле, серебре и кобальте возникающие при осаждении дефекты структуры могут релаксировать уже при комнатной температуре, вызывая изменения физических свойств осадков. Впервые эти эффекты были обнаружены при изучении электрических и магнитных свойств покрытий, а также внутренних макронапряжений в них. На

основе многочисленных наших измерений скоростей таких процессов и их зависимости от температуры, дополненных электронномикроскопическими и рентгеноструктурными исследованиями, доказано, что главным образом имеет место диффузия вакансий и бивакансий к стокам, а также аннигиляция дефектов упаковки за счет перемещения частичных дислокаций.

К подобным послеэлектролизным процессам, хотя и несколько более сложным, относится и рост нитевидных кристаллов на олове, а также поверхностные процессы в серебряных покрытиях.

### **Образование нитевидных кристаллов на покрытиях и перестройка их поверхности**

#### *Вискеры*

На оловянных, а иногда и на цинковых гальванопокрытиях самопроизвольно растут нитевидные кристаллы, которые приводят к коротким замыканиям аппаратуры, в которой такое покрытие наносилось под пайку. Долгое время не удавалось выяснить, как бороться с этим явлением.

Мы показали [45], что склонность покрытий к росту нитей зависит от электродного потенциала, при котором производится осаждение. Минимальная склонность наблюдалась в случае довольно положительного потенциала, причем покрытия следует получать в условиях непрерывного контроля потенциала. При этом обычная латунная основа, как выяснилось, сильно способствует росту нитей, как и агрессивная атмосфера. В качестве рекомендаций говорилось также о желательности оплавления покрытий и применении барьерного подслоя из никеля или сплава никель – фосфор (никель – бор) толщиной не менее 6 мкм, либо нанесение на никелевый подслоя отдельно полученной оловянной фольги.

Особенность этой работы была в том, что нити растут очень медленно – иногда годы, и нужно было сильно ускорить эксперимент. К правильному решению натолкнуло наблюдение: нити, освещенные солнцем, росли немного быстрее. И было решено образцы облучать в реакторе [46]. Облучение ускоряло процесс в десятки раз, причем на образцах, не склонных к росту нитей, они все равно не росли.

Была предложена модель возникновения нитей на покрытиях. В наиболее простом виде ее можно представить следующим образом. Пусть в прилежащем к основе слое осадка толщиной  $\delta$  имеются напряжения сжатия, равные в среднем  $\sigma_0$ , причем их причина в данном случае несущественна. Ею может быть образование интерметаллического соединения на границе с подложкой, диффузия посторонних атомов из подложки, кристаллографическое несоответствие решеток олова и основы и т.д. В остальной части осадка напряжения составляют  $\sigma \ll \sigma_0$ . Пусть, далее, количество растущих вискерообразных структур составляет  $n$  на квадратный сантиметр, а их радиус равен  $r$ .

Рассмотрим, достаточна ли запасенная в слое  $\delta$  энергия  $\sigma_0 \delta$  (на единицу площади поверхности) для обеспечения роста вискерообразных структур путем их экструзии через слой осадка. При толщине осадка  $d_0$  суммарная поверхность трения для всех

растущих вискеро́в, равна (на 1 см<sup>2</sup> площади поверхности осадка)

$$S = 2\pi r n d_0 \quad (14)$$

Если коэффициент трения равен  $k_{\text{тр}}$ , то сила трения есть  $k_{\text{тр}}\sigma S$ , то есть

$$F = 2k_{\text{тр}}\sigma\pi r n d_0, \quad (15)$$

а общая работа этой силы  $A$  при росте нити вплоть до окончания этого процесса, т.е. достижения некоторой длины  $l$ , равна  $Fl$ :

$$A_{\text{тр}} = 2k_{\text{тр}}\sigma\pi r n l d_0. \quad (16)$$

К этой величине необходимо добавить поверхностную энергию нити, то есть

$$A_s = 2\pi r l \rho n. \quad (17)$$

В целом затраченная на весь процесс роста нити работа равна  $A = A_{\text{тр}} + A_s$ :

$$A = 2k_{\text{тр}}\sigma\pi r n l d_0 + 2\pi r l \rho n = 2\pi r l n (k_{\text{тр}}\sigma d_0 + \rho) \quad (18)$$

С другой стороны, эта работа совершена в результате релаксации напряжений  $\sigma_0$  в слое  $\delta$ , что дает работу  $\sigma_0\delta$ . Приравняв эти две величины, получаем для максимальной длины всех вискеро́в на единицу поверхности осадка

$$L = nl = \sigma_0\delta / [2\pi r (k_{\text{тр}}\sigma d_0 + \rho)]. \quad (19)$$

Подстановка реальных численных величин показывает, что такого значительного количества вискеро́в никогда не образуется, т.е. для фактического образования реально наблюдаемых нитевидных кристаллов запасенная энергия более чем достаточна. Она может обеспечить и термодинамически необходимую работу (поверхностную энергию), и необратимый расход энергии на трение.

Нужно ли, чтобы растущий кристалл имел ориентацию, отличную от соседних? Это не обязательно. Если какой-то из кристаллов начал свой рост чисто случайно, то именно он и продолжает этот рост. Оценим теперь скорость, с которой может происходить рост нитей. Для этого можно предположить, что поток диффузии вещества к основанию растущего кристалла равен встречному потоку вакансий, генерируемых на нижней границе зерна действующей там дислокационной петлей. Этот поток зависит от градиента напряжений в этой области, который можно оценить как  $\sigma_0/\delta$ . В таком случае искомый поток вакансий равен  $D\sigma_0/\delta kT$ , где  $D$  – коэффициент самодиффузии. Тогда скорость роста составит

$$v = D\sigma_0 a^3 / \delta kT = D\sigma_0 V_m / \delta RT, \quad (20)$$

где  $a$  – межатомное расстояние,  $V_m$  – мольный объем металла. Это дает порядок около 1 мкм в сутки, что близко к реально наблюдаемым величинам.

### *Перестройка в осадках серебра*

Несколько иной механизм предложен для процессов, происходящих в первые минуты и часы в осадках серебра [34, 37]. В частности, было замечено, электросопротивление покрытия быстро уменьшается в десятки раз. Удалось

доказать, что это связано с изменением контактов между зернами осадка. Это потребовало особой, очень оперативной техники изготовления реплик для электронной микроскопии. Выяснилось, что процессы поверхностной диффузии, которая сильно выражена в серебре, приводили к залечиванию (заращению) межзеренных границ. Первоначально зерна осадка практически не контактировали друг с другом. Процесс имел энергию активации около 0,6 эВ, что согласуется с авторитетными литературными данными для поверхностной диффузии серебра. Эффект ожидаемо был значительно сильнее выражен в случае тонких покрытий.

### Осаждение аморфных покрытий

Значительный ряд исследований был посвящен выделению сплавов Fe, Co и Ni, а также палладия с W, Mo, Re и другими металлами [47–59]. Материалы подобного рода нередко являются нанокристаллическими или аморфными и содержат водород. Размер кристаллитов существенно зависит от концентрации вольфрама в покрытии. Малый размер кристаллитов является важным фактором достижения определенных свойств покрытий, в частности, антикоррозионных и механических. В большинстве случаев выделение таких сплавов характеризуется как «индуцированное», так как металлы триады железа и некоторые другие, действуя как катализаторы, позволяют соосадить с ними трудно выделяемые металлы.

При осаждении сплава на инертные подложки сначала часто образуется слой более положительного металла, на котором затем адсорбируются атомы отрицательного металла. Это наблюдалось в системах никель – вольфрам, кобальт – вольфрам и особенно железо – вольфрам. В последнем случае образовывался типичный пересыщенный твердый раствор на основе железа, содержащий до 25 атомных процентов вольфрама [50, 52, 54, 59], что выражалось в значительном возрастании периода кристаллической решетки. При образовании таких структур адатомы, видимо, непрерывно включаются в формируемый осадок, будучи «захороненными» атомами положительного компонента.

Скорость соосаждения второго компонента  $i_B$  в случае подобного «захоронения» полностью определяется скоростью выделения основного металла  $A$   $i_A$ , а также поверхностной концентрацией адатомов (или степенью заполнения ими поверхности  $\theta$ ):

$$i_B = K i_A \theta \quad (21)$$

точно так же, как это имеет место при соосаждении неметаллических примесей [60]. Здесь  $K$  – коэффициент, который можно назвать коэффициентом соосаждения; он сильно зависит от индивидуальных свойств металлов и составляет от нескольких сотых до десятых долей единицы. Отсюда сразу следует, что состав таких сплавов должен слабо зависеть от плотности тока (если в этих условиях мало меняется заполнение). Именно это наблюдалось при выделении сплава железо-вольфрам.

В случае сплавов никель – вольфрам состав осадков зависел как от

соотношения концентрации солей Ni и W в электролите, так и от плотности тока. Как и следовало ожидать, при увеличении концентрации  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  в электролите или при уменьшении отношения Ni/W содержание W в сплаве возрастало. Что касается плотности тока, то при наиболее низкой исследованной ее величине  $10 \text{ mA/cm}^2$  сплав содержал около 40 массовых % W. Повышение плотности тока до  $30 \text{ mA/cm}^2$  приводило к возрастанию его доли до 60%. Сплавы с таким содержанием вольфрама обладали очень высокими внутренними напряжениями и имели склонность к растрескиванию. Однако при  $70\text{--}130 \text{ mA/cm}^2$  содержание вольфрама вновь снижалось и оставалось примерно постоянным, составляя около 40%. Несмотря на то, что состав сплавов вольфрама с железом и никелем при повышении плотности тока почти не менялся, при этом происходило резкое измельчение зерен вплоть до аморфизации осадков, что связано с резким увеличением количества внедренного водорода [55, 56]. Фактически при этом получались трехфазные сплавы систем Ni–W–H и Fe–W–H [59].

Осадки сплавов были проанализированы на содержание водорода методом вакуумной экстракции. На рисунке 6 показаны размеры кристаллов  $D$  в сплавах в зависимости от скорости выделения водорода (содержание водорода в осадках было примерно пропорционально его выходу по току). Эти данные свидетельствуют об определяющей роли водорода в образовании аморфных отложений. Во всех случаях содержание водорода в осадках составляло около  $2,5 \text{ см}^3/\text{г}$ , при превышении которого не наблюдалось образования кристаллических покрытий. Критическая концентрация водорода незначительно зависит от состава раствора и условий осаждения и в некоторых случаях может превышать 3 атомных процента. Существует корреляция между типом осаждения и выходом водорода по току: при выходе выше 5% более 90% сплавов были кристаллическими. Внедренный водород составлял менее 10% от общего количества выделившегося водорода. Таким образом, переход от роста кристаллической фазы к образованию аморфного осадка происходит при определенном содержании водорода, которое может быть достигнуто при различных плотностях тока, потенциалах и т. д. в зависимости от состава электролита, его температуры и других условий. Максимальное количество водорода в кристаллических сплавах составляет примерно  $2\text{--}3 \text{ см}^3/\text{г}$ .

Было высказано предположение, что переход от кристаллической структуры к аморфной является результатом самоускоряющегося процесса, при котором в осаждаемом слое сплава, содержащем определенное предельное количество водорода, возникают высокие напряжения, приводящие к образованию повышенной концентрации дефектов, в свою очередь способствующих ускорению внедрения водорода.

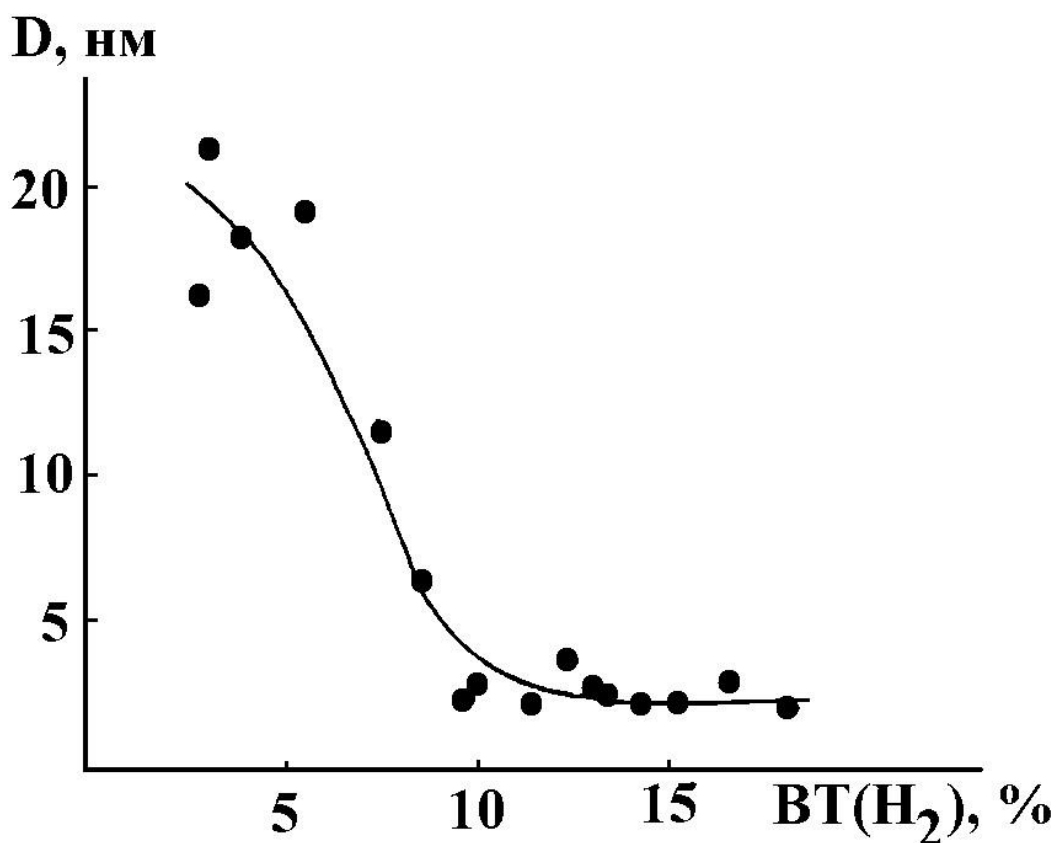


Рисунок 6. Зависимость размера зерен осадка сплава от выхода водорода по току

## Заключение

Изложенная картина показывает, что электронно-микроскопические методы исследования морфологии и внутренней структуры, в особенности будучи дополненными измерениями физических свойств объектов, рентгеновского анализа и исследований процессов релаксации, дают важнейшую информацию об электролитических осадках металлов и сплавов. В ЛСПС, начиная с 1950-х годов и вплоть до настоящего времени получен ряд данных, вносящих заметный вклад в данное направление электрохимии металлов.

## Литература

1. Ю.М. Полукаров и З.А. Семенова, Возникновение двойников роста при электрокристаллизации меди на поверхности грани (111) монокристалла меди, *Электрохимия*, 1966, **2**, 184.
2. Л.А. Ипполитова, Л.С. Гордина и Ю.Д. Гамбург, Исследование влияния условий осаждения на свойства медных гальванопокрытий, применяемых в планарной технологии, *Электронная техника, сер. Электроника СВЧ*, 1982, **4**, №340, 45–49.
3. Ю.Д. Гамбург, В.В. Голубов, Г.С. Книжник и Ю.М. Полукаров, Структура электролитических осадков меди из пирофосфатного раствора, *Электрохимия*, 1974, **10**, №10, 1492–1495.

4. Ю.Д. Гамбург, В.В. Голубов, Г.С. Книжник и Ю.М. Полукаров, Механические свойства осадков меди из пирофосфатного электролита, *Электрохимия*, 1974, **10**, №2, 295–297.
5. Ю.М. Полукаров и Ю.Д. Гамбург, Рентгенографическое исследование дефектов кристаллической решетки электролитических осадков меди, *Электрохимия*, 1966, **2**, №4, 487–489.
6. Ю.М. Полукаров, Ю.Д. Гамбург и М.И. Черепенина, О состоянии кристаллической решетки осадков меди, полученных из этилендиаминовых растворов. I. «Исследования по электроосаждению и растворению металлов», 1971, 146–150 (*Редакция журнала «Электрохимия»*).
7. Ю.М. Полукаров, Ю.Д. Гамбург и В.В. Орленко, Состояние кристаллической решетки меди, электролитически осажденной из пирофосфатных растворов, *Электрохимия*, 1972, **8**, №3, 468–470.
8. Ю.М. Полукаров и Ю.Д. Гамбург, Исследование дефектов кристаллической решетки электролитических осадков меди методом термоэдс, *Электрохимия*, 1966, **2**, №4, 389–392.
9. Ю.М. Полукаров и Ю.Д. Гамбург, О состоянии кристаллической решетки осадков меди, полученных из этилендиаминовых растворов. II, *Электрохимия*, 1971, **7**, №5, 717–720.
10. Ю.Д. Гамбург, Структура и свойства меди, осажденной из серноокислого электролита в присутствии орто-фенантролина, *Электрохимия*, 1978, **14**, №12, 1865–1869.
11. Ю.Д. Гамбург и Л.И. Лихошерстова, Структура и свойства осадков меди, выделенных из серноокислых растворов с добавками триазола и акриламида, *Электрохимия*, 1981, **17**, №10, 1491–1494.
12. Ю.М. Полукаров, Ю.Д. Гамбург и Т.М. Екименко, Об электроосаждении медных токонесущих слоев для передачи сигналов СВЧ, *Электрохимия*, 1975, **10**, №4, 669–673.
13. Ю.М. Полукаров, Ю.Д. Гамбург и Т.М. Екименко, Сцепление медного слоя, полученного из этилендиаминового электролита, с поверхностью стали 20А, *Защита металлов*, 1976, **12**, №3, 345–347.
14. А.А. Викарчук, А.П. Воленко, Ю.Д. Гамбург и С.А. Бондаренко, О дисклинационной природе пентагональных кристаллов, формирующихся при электрокристаллизации меди, *Электрохимия*, 2004, **40**, 207–214.
15. Ю.М. Полукаров, Ю.Д. Гамбург и З.В. Семенова, Структура электроосажденных металлов, полученных в условиях высоких пересыщений и адсорбции примесей, *Пятое Всесоюзное совещание по электрохимии*. Москва, 1975, с. 136.
16. Ю.Д. Гамбург, *Роль электрохимических факторов и адсорбции примесей в формировании субструктуры электролитических осадков*, Диссертация, докт. хим наук, ИФХАН, 1981, 330 с.
17. Ю.Д. Гамбург, Т.Е. Цупак и Н.Ф. Нга, Физико-механические свойства осадков никеля из ацетатных растворов, *Электрохимия*, 1985, **21**, №10, 1400–1402.

18. Ю.Д. Гамбург, Т.Е. Цупак, Н.Ф. Нга и С.В. Ващенко, Включение водорода в никель, при электроосаждении из ацетатного раствора, *Электрохимия*, 1985, **21**, №10, 1403–1406.
19. Ю.Д. Гамбург, М.Л. Левит и Е.В. Артамонова, Свойства никеля, полученного при высокоскоростном электрохимическом осаждении, *Электрохимия*, 1989, **25**, №3, 321–325.
20. Ю.М. Полукаров, Ю.Д. Гамбург и З.В. Семенова, Влияние электрохимических условий на состояние кристаллической решетки осадков меди, «*Физико-химические проблемы кристаллизации*». *Алма-Ата*, 1969, 147–160.
21. Я.Ю. Тевтуль, Ю.Д. Гамбург и Б.И. Марковский. Влияние неизотермичности на электроосаждение никеля. *Электрохимия*, 1986, **22**, №11, 1549–1542.
22. Yu.D. Gamburg, M.Yu. Grosheva, S. Biallozor and M. Hass, The electrochemical deposition of nickel from electrolytes containing malonic acid, *Surf. Coat. Technol.*, 2002, **150**, 95–100. doi: [10.1016/S0257-8972\(01\)01518-3](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01518-3)
23. Ю.Д. Гамбург, С.Г. Бялзор, М. Лидер и М.Ю. Грошева, Электрохимическое осаждение никеля из электролитов, содержащих малоновую кислоту, *Коррозия: материалы, защита*. 2004, № 4, 8–14.
24. Ю.Д. Гамбург, Р.П. Петухова, А.Д. Лифшиц и Б.И. Подловченко, Исследование структуры электролитических осадков палладия, *Электрохимия*, 1979, **15**, №12, 1875–1878.
25. Ю.Д. Гамбург, А.А. Сутягина и В.А. Перепелица, *Влияние структуры и морфологии поверхности на электрохимические свойства палладия*, Деп. ВИНТИ № 1317 от 24.03.82 г. 6с.
26. Ю.М. Полукаров, Ю.Д. Гамбург и Б.И. Подловченко, Исследование структуры платинированной платины, *Электрохимия*, 1974, **10**, №5, 751–754.
27. А.И. Данилов, *Природа активных центров, кинетика и механизм начальных стадий электрокристаллизации меди*, Дисс., д.х.н., Москва, 2002
28. E.V. Molodkina, M.R. Ehrenburg, A.I. Danilov and J. Feliu, Two-dimensional Cu deposition on Pt(100) and stepped surfaces of platinum single crystals, *Electrochim. Acta*, 2016, **194**, 385–393. doi: [10.1016/j.electacta.2016.02.082](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.02.082)
29. А.И. Данилов, Е.Б. Молодкина и Ю.М. Полукаров, Природа активных центров кристаллизации меди на платине, *Электрохимия*, 2000, **36**, 1130–1140.
30. А.И. Данилов, Е.Б. Молодкина и Ю.М. Полукаров, Начальные стадии электрокристаллизации меди на платине. Влияние ионов одновалентной меди, *Электрохимия*, 1997, **33**, 320–326.
31. Ю.Д. Гамбург и М.В. Гогиш-Клушина, О природе перенапряжения при электроосаждении меди из сернокислых растворов, *Электрохимия*, 1996, **32**, №5, 660–662.
32. А.И. Данилов, Е.Б. Молодкина, А.В. Руднев, Ю.М. Полукаров, Р.Р. Назмутдинов, Т.Т. Зинкичева, и Х. Фелью, Механизм субпотенциального осаждения меди на электродах Pt (hkl): квантово-химическое моделирование, *Электрохимия*, 2008, **44**, 697–708

33. Е.Б. Молодкина, А.И. Данилов и Х.М. Фелью, UPD-осаждение меди на ступенчатых гранях (610) и (410) монокристаллов платины, *Электрохимия*, 2016, **52**, №9, 999–1010. doi: [10.7868/S0424857015110110](https://doi.org/10.7868/S0424857015110110)
34. Ю.М. Полукаров, Ю.Д. Гамбург и В.И. Каратеева, Послеэлектролизные явления в осадках серебра из феррицианидного раствора, *Электрохимия*, 1979, **15**, №1, 34–40.
35. Ю.М. Полукаров, Ю.Д. Гамбург и В.И. Каратеева, Субструктура и свойства осадков серебра из синеродистороданистого электролита, *Электрохимия*, 1982, **18**, №11.
36. Ю.М. Полукаров, Ю.Д. Гамбург и В.И. Каратеева, Электронномикроскопическое исследование послеэлектролизных процессов в осадках серебра, *Электрохимия*, 1982, **18**, №8.
37. Ю.М. Полукаров, Ю.Д. Гамбург и В.И. Каратеева, Перестройка поверхности электролитического серебра, *Поверхность*, 1982, №12.
38. Ю.М. Полукаров, Ю.Д. Гамбург и В.И. Каратеева, Влияние цианид-ионов на формирование осадков серебра на начальных стадиях роста, *Электрохимия*, 1986, **22**, № 3.
39. Ю.Д. Гамбург, В.А. Попович и Н.А. Сердюченко, Электроосаждение цинка реверсируемым током: распределение металла, структура и свойства покрытий, *Электрохимия*, 1992, **28**, №3, 333–342.
40. А.А. Викарчук, Ю.Д. Гамбург и И.С. Ясников, Эволюция температуры малых частиц, *Электрохимия*, 2008, №7, 924–927.
41. Ю.Д. Гамбург, П.Э. Прохоров и И.С. Ясников, Особенности морфологии монокристаллов серебра, полученных в потенциостатическом режиме, *Электрохимия*, 2010, **46**, №, 556–561.
42. Ю.Д. Гамбург, Зависимость размера зерен электрохимически осажденного металла от перенапряжения, *Электрохимия*, 1999, **36**, 1157–1159.
43. Ю.Д. Гамбург и Ю.М. Полукаров, Структура и физико-механические свойства металлов, осажденных при сверхвысоких плотностях тока, *6-е Всесоюзное совещание по электрохимии*, 1982, **1**, 206.
44. Ю.М. Полукаров и В.А. Кузнецов, Послеэлектролизные процессы в электролитических осадках меди, *ЖФХ*, 1962, №10.
45. Ю.Д. Гамбург, Рост нитевидных кристаллов на оловянных гальванопокрытиях и методы предотвращения этого явления. *Коррозия: материалы, защита*, 2008, №10, 26–32.
46. Ю.М. Полукаров, Ю.Д. Гамбург и др, *Способ испытания металлических покрытий на склонность к образованию нитевидных кристаллов*, Авт. свид. СССР № 1446541, 22.08.1988 г.
47. Е.Н. Захаров и Ю.Д. Гамбург, Электрохимическое получение и свойства сплавов кобальта с фосфором и вольфрамом, *Защита металлов*, 1999, **35**, 372–374.

48. Ю.Д. Гамбург, Е.Н. Захаров и Г.Е. Горюнов, Электрохимическое осаждение, структура и свойства сплавов железо – вольфрам, *Электрохимия*, 2001, **37**, 789–793.
49. Ю.Д. Гамбург и И.В. Ткаченко, Электрохимическое осаждение сплавов никель – вольфрам из растворов, содержащих малооновую кислоту, *Коррозия: материалы, защита*, 2005, №3, 35–37.
50. Е.Н. Захаров и Ю.Д. Гамбург, Некоторые закономерности осаждения сплава железо – вольфрам из цитратно – аммиачного раствора, *Электрохимия*, 2005, **41**, 1001–1004.
51. Ю.Д. Гамбург, Электрокристаллизация в присутствии субпотенциальных адатомных слоев, *Конференция «ФАГРАН – 2006», Воронеж*, 2006, **1**, 5–8
52. Е.Н. Захаров, Ю.Д. Гамбург, Г.Е. Горюнов и Б.Ф. Ляхов, Влияние катионов щелочных металлов и аммония на процесс осаждения и структуру сплава железо – вольфрам, *Электрохимия*, 2006, **42**, №8, 993–998.
53. В.В. Жуликов, Ю.Д. Гамбург, В.В. Кузнецов и Р.С. Баталов, Состав, структура и электрокаталитические свойства электролитических сплавов Re–Ni, *Электрохимия*, 2016, **52**, №9, 1011–1021.
54. Ю.Д. Гамбург, Образование аморфных осадков при электрохимическом синтезе сплавов вольфрама с железом и никелем, *Коррозия: материалы, защита*, 2008, №5, 28–31.
55. Ю.Д. Гамбург и Е.Н. Захаров, Влияние водорода на аморфизацию сплавов, *Электрохимия*, 2008, №6, 792–795.
56. Ю.Д. Гамбург, Г.Е. Горюнов и Б.Ф. Ляхов, Особенности электрохимического синтеза, структуры и свойств тройных систем никель – вольфрам – водород, *Электрохимия*, 2011, **47**, №2, 222–224.
57. Ю.Д. Гамбург, А.Б. Дровосеков и Т.П. Пуряева, Электроосаждение и структура покрытий из сплава рений – палладий, *Электрохимия*, 2015, 432.
58. Ю.Д. Гамбург, В.В. Жуликов и Б.Ф. Ляхов, Электроосаждение, свойства и состав сплавов рений – никель, *Электрохимия*, 2016, **52**, №1, 90–94.
59. Ю.Д. Гамбург и Е.Н. Захаров, Электроосаждение тройных сплавов Fe-W-N, *Электронная обработка материалов*, 2018, **54**, №6, 1–8.
60. Ю.Д. Гамбург, Соосаждение неметаллических примесей при электрокристаллизации, *Электрохимия*, 1972, **7**, 114–149.

## **The history of the development of corrosion research of metals in the Institute of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences. Studies of the structure of electroplating**

**Yu.D. Gamburg**

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Sciences (IPCE RAS).: 31-4, Leninsky prospect, 119071 Moscow, Russia.*

### **Abstract**

An overview of the studies carried out in the Laboratory of the Structure of Surface Layers of the Institute of Physical chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences from the 1950s to the present time in the field of the structure of electrodeposited metals and alloys is presented. In addition to the data on the structure itself obtained by electron microscopy, X-ray diffraction, and other methods, attention is paid to studies of thermal effects in the course of deposition, the growth of whiskers after deposition, and the processes of postelectrolysis restructuring.

**Keywords:** *electroplating, structure of metals and alloys, whiskers, amorphous and nanocrystalline alloys.*