

УДК 621.357

DOI <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2023.2.2/09>

**Ущановський Д.Ю.**

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

**Забалуєв А.С.**

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

**Воробйова В.І.**

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

**Васильєв Г.С.**

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

**Лінючева О.В.**

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

## ВПЛИВ ПРИРОДИ РОЗЧИННИКА НА ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ Ni ТА Ni-W ПОКРИТТІВ

У статті приведені порівняльні дослідження процесів електроосадження покриттів на основі нікелю із водних цитратних електролітів та електролітів на основі низькотемпературного евтектичного розчинника - суміші холін хлориду та карбаміду у молярному співвідношенні 1:2 М. Встановлено, що при молярному співвідношенні іонів нікелю до вольфраму 0,75 : 0,07 М у водному цитратному електроліті при збільшенні густини струму в інтервалі 0,5...5 А/дм<sup>2</sup> вміст вольфраму у нікелевому покритті зменшується від 16,3 мас.% до 6,14 мас.%. З одного боку співосадження вольфраму у нікелевий сплав супроводжується деполяризацією катодного процесу, з іншого боку відбувається подрібнення кристалічної структури покриття. Розмір кристалічного зерна для електроосаджених нікелевих покриттів товщиною 20 мкм варіюється в межах 2...5 мкм, а для нікель-вольфрамового сплаву із вмістом вольфраму 14 мас.% у межах 0,5...2 мкм. У цілому виходи за струмом як нікелю, так і нікель вольфрамового сплаву становлять близько 95% і відповідають таким, що досягаються при класичному гальванічному нікелюванні з електроліту Уотса.

При електроосадженні нікелевих покриттів з електроліту на основі низькотемпературного евтектичного розчинника – суміші холін хлориду та карбаміду у молярному співвідношенні 1:2 М встановлено наступне. Напівблискучі нікелеві покриття з виходом за струмом близько 40% можуть бути отримані при товщині до 5 мкм. У цілому з електроліту на основі низькотемпературної евтектичної суміші електроосаджується більш грубокристалічні нікелеві осадки ніж з водного цитратного електроліту. Розмір кристалічних зерен зростає до 5...15 мкм при відповідній товщині покриття 20 мкм. Циклічні вольт-амперні криві, отримані в чистому розчиннику на платиновому електроді, свідчать про можливість електрохімічного відновлення на катоді відповідної евтектичної суміші в області потенціалів електроосадження нікелю. Це у свою чергу може бути причиною відсутності співосадження вольфраму у сплав та малого виходу за струмом електроосадження нікелю.

**Ключові слова:** гальванічне покриття, нікель, нікель-вольфрамовий сплав, низькотемпературний евтектичний розчинник, кристалічна структура.

**Постановка проблеми.** Гальванічні нікелеві покриття широко використовуються у промисловості як у якості захисно-декоративних, так і для надання поверхні деталей певних функціональних

властивостей. Зокрема тверді нікелеві покриття можуть застосовуватись як антифрикційні, однак за своїми механічними властивостями вони все одно поступаються твердим хромовим покриттям.

З метою покращення фізико механічних властивостей покриття на основі нікелю легують вольфрамом. Це призводить до підвищення зносостійкості, жаростійкості та корозійної стійкості нікелевих покриттів [1]. Зокрема у [2-4] показано, що покриття з 35 мас.% вольфраму володіють аналогічною мікроструктурою та фізико-механічними властивостями, що і тверді хромові покриття. Однак при цьому, електроосадження Ni-W покриттів, може бути більш економічно вигідним через набагато вищий вихід за струмом у порівнянні з процесом гальванічного хромування.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Новим напрямком у сучасній гальванотехніці зокрема є електроосадження покриттів із електроліті на основі низькотемпературних евтектичних розчинників (НЕР) на основі сумішей органічних речовин [5-10]. Перевагами використання таких електролітів є екологічна безпечність та можливість електроосадження з порівняно невисокими енерговитратами металів, які за звичай з водних розчинів осадити неможливо (алюміній, вольфрам, молібден). Зокрема для електроосадження нікелевих покриттів та покриттів сплавом нікель-молібден застосовуються електроліти, приготовані на основі НЕР – суміші холін хлориду та карбаміду у молярному співвідношенні 1:2 М [11]. Слід відзначити, що досить багато літературних робіт, та зокрема [1-4,12-14] присвячується електроосадженню гальванічних нікель-вольфрамових покриттів саме з водних розчинів. Дані про електроосадження відповідних покриттів з неводних електролітів на основі DES є доволі мало чисельними.

**Формулювання цілей статті.** Метою даної роботи є порівняльне дослідження процесів електроосадження покриттів на основі нікелю з водних цитратних електролітів та з неводних електролітів на основі НЕР із холінхлориду та карбаміду у молярному співвідношенні 1:2 М. Також за мету ставиться дослідження впливу складу розчину та густини струму на вміст вольфраму у відповідних покриттях.

#### **Виклад основного матеріалу.**

**Методика експериментальних досліджень.** Електроосадження нікелевих та нікель-вольфрамових покриттів проводили з водного цитратного електроліту, вміст основних компонентів якого був аналогічним до приведенного у [12]. Додатково електроліт містив до 50 г/л хлориду амонію та тетраборату натрію. Водневий показник електроліту до рівня рН 6,5...8,5 доводили гідроксидом амонію. Температура зняття поляризаційних кривих та електроосадження складала 50°C.

Також електроосадження нікелевих покриттів проводили із електроліту на основі низькотемпературної евтектичної суміші холін хлориду та карбаміду у молярному співвідношенні 1:2. Приготування електроліту здійснювали наступним чином. Холін хлорид та карбамід при температурі 80°C підігрівали на водяній бані до утворення розтопу. Після чого в розтоп вводили  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  та лимонну кислоту ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) у молярному співвідношенні 0,75 : 0,5 М. З метою дослідження можливості електроосадження нікелевих покриттів легованих вольфрамом в отриманий електроліт додатково вводили вольфрамат натрію. При цьому досягалось наступне молярне співвідношення компонентів  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 : \text{Na}_2\text{WO}_4 = 0,75 : 0,5 : 0,07$  М. Дослідна температура становила 80°C. З метою порівняння процесів електроосадження нікелевих покриттів в електролітах на водній основі та на основі НЕР молярні концентрації та молярні співвідношення солей нікелю та вольфраму були однаковими.

Електроосадження покриттів проводили за постійної густини струму у стандартній двоелектродній комірці із використанням джерела постійного струму марки Б5-43А. Покриття електроосаджували на прямокутні механічно поліровані зразки із мідної фольги марки М0 та сталеві стрічки марки 08 кп. Перед електроосадженням зразки механічно знежирювали кристалічним карбонатом калію, після чого активували у 3% розчині гідрохлоридної кислоти. З метою визначення виходу за струмом до та після електроосадження зразки зважували на електронних аналітичних вагах RADWAG AS 220.R2 з точністю  $1 \cdot 10^{-4}$  г. Електрохімічний еквівалент у випадку сплавів розраховували з умови вмісту вольфраму в сплаві до 20 мас.%, при цьому його значення майже становить 1,1 г/(А·год) і майже не відрізняється від відповідної величини для чистого нікелю.

Поляризаційні вимірювання проводили за допомогою цифрового потенціостату VersaStat3 2 АМР. Зняття циклічної вольтамперограми в низькотемпературної евтектичній суміші холін хлориду та карбаміду проводили з використанням у якості робочого та допоміжного платинових електродів. Електродом порівняння слугував насичений хлор-срібний електрод. Швидкість сканування потенціалу становила 10 мВ/с.

Зняття катодних поляризаційних кривих проводили у потенціодинамічному режимі за швидкості сканування потенціалу 10 мВ/с. Вольт-амперні криві отримували з використанням триелектродних комірок, робочим електро-

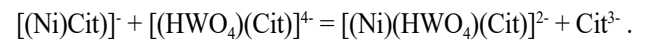
дом слугував нікелевий циліндричний стрижень запресований у тефлон. Допоміжним електро- дом слугувала пластина з електролітичної нікелевої фольги марки Н0. При знятті поляризаційних кривих у водному електроліті, насичений хлор срібний електрод порівняння приєднувався в електричне коло через проміжні ємності з електролітом та капіляр Гебера. При знятті поляризаційних кривих у неводному електроліті на основі НЕР, через малу провідність середовища, електро- дом порівняння слугувала срібна дротина, яку в поліпропіленовому капілярі розташовували безпосередньо в дослідній комірці. Потенціал срібної дротини додатково вимірювали відносно насиченого хлор-срібного електрода порівняння. У даній роботі всі електродні потенціали приведені в шкалі насиченого хлор-срібного електрода.

Визначення вмісту вольфраму у покриттях проводили безеталонним енергодисперсійним рентгенофлуоресцентним методом (ЕДРФА) за допомогою аналізатора EXPERT-3L, центру мікроскопічних досліджень КПІ ім. Ігоря Сікорського. SEM-дослідження поверхні зразків гальванічних нікелевих покриттів, а також контрольне визначення елементного складу поверхні проводили за допомогою растрового електронного мікроскопа TESCAN VEGA3 з EDX аналізатором BRUKER QUANTAX EDS.

**Електроосадження покриттів на снові нікелю із водного електроліту.** У ході досліджень із електроосадження нікелевих покриттів з водного цитратного електроліту було встановлено, що за густини струму 1 А/дм<sup>2</sup> осаджується матове покриття. Морфологія поверхні такого покриття приведена на рис. 1 а. Як видно з цього рисунку, покриття є досить крупнокристалічним, має сферолітичну структуру із середнім розміром кристалічних зерен 2...3 мкм. Введення в електроліт вольфраму натрію сприяє зменшенню розміру (до 0,5...2 мкм) та зміні форми кристалічних зерен до більш вираженої пірамідальної (рис. 1 б).

Отримані катодні поляризаційні криві у базовому розчині та у розчині із додаванням Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> приведені на рис. 2 і свідчать про наступне. В цитратному електроліті нікелювання без додавання вольфраму натрію гранична густина струму електроосадження нікелю відповідає величині близько 3,5 А/дм<sup>2</sup>. Введення в електроліт вольфраму сприяє лише незначному зменшенню нахилу поляризаційної кривої, що свідчить про можливу зміну механізму, але у той же час про продовження співосадження нікелю і вольфраму у сплав.

У цілому поляризація електроосадження нікель вольфрамового сплаву є меншою ніж чисто нікелю, що узгоджується з даними робіт [12-14] і може бути пояснене меншими, у порівнянні з чистим нікелем енергетичними затратами на процес розряду спільних біядерник комплексів нікелю та вольфраму. У електроліті за реакцією буде утворюватись комплекс [13]:



У процесі електроосадження покриття буде перебігати наступна катодна реакція:

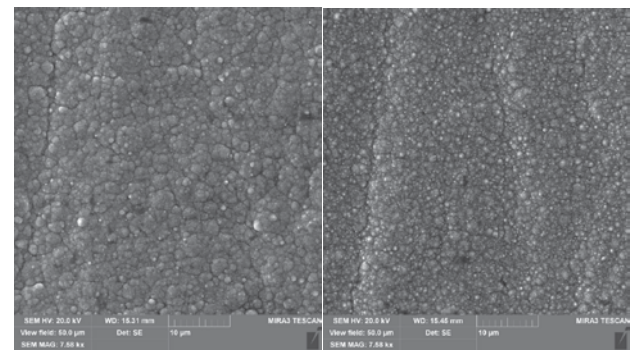
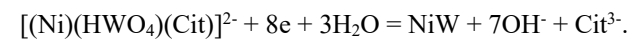


Рис. 1. SEM-зображення поверхонь гальванічних нікелевих (а) та нікель-вольфрамових (б) покриттів товщиною 20 мкм електроосаджених з цитратного електроліту

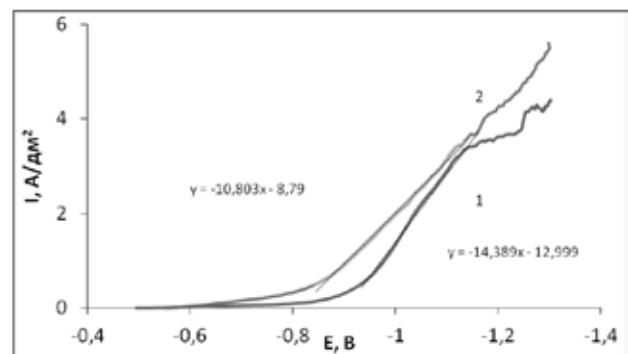


Рис. 2. Катодні поляризаційні криві електроосадження нікелю (1) та нікель-вольфрамового сплаву (2) із цитратного електроліту

В ході досліджень складу нікель вольфрамових покриттів ЕДРФА методом було встановлено, що зі збільшенням робочої густини струму від 0,5 до 5 А/дм<sup>2</sup>, вміст вольфраму у сплаві зменшується від 16,3 мас.% до 6,14 мас.% (рис. 2). Зокрема, при густині струму 1 А/дм<sup>2</sup>, вміст вольфраму у сплаві становить близько 14 мас.%, що також узгоджується із результатом EDX аналізу елементного складу поверхні покриття зробленому при дослідженні морфології катодних осадів.

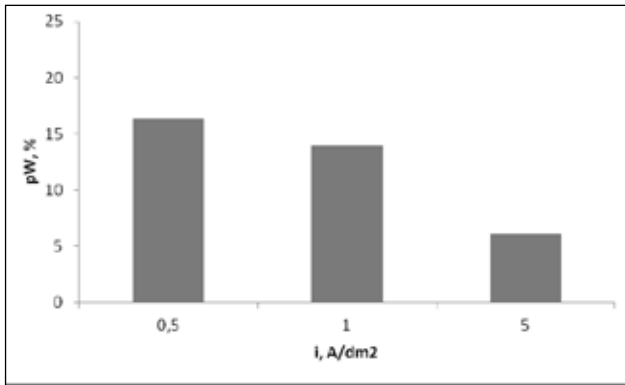


Рис. 3. Гістограма залежності вмісту вольфраму у нікелевому сплаві, електроосадженому з цитратного електроліту

Якщо розглядати інтервал густин струму 0,5...3,5 А/дм<sup>2</sup>, то чим більшою є густина струму, тим меншою є різниця між поляризаціями електроосадження нікель-вольфрамового сплаву та чистого нікелю. Крім цього зі збільшенням густини струму вміст вольфраму у сплаві зменшується (рис. 3). Таким чином, між ходом поляризаційних кривих і вмістом вольфраму у сплаві є узгодження, яке вказує на перерозподіл катодного процесу на користь більш переважного електроосадження нікелю при збільшенні густини струму. Загалом було встановлено, що вихід за струмом як чистого нікелю, так і нікель-вольфрамових сплавів у досліджуваному цитратному електролітах варіюється в межах 93...95%.

**Електроосадження нікелевих покриттів з електроліту на основі низькотемпературного евтектичного розчинника.** Для електроосадження нікелю, нікель-молібденових та кобальт-молібденових сплавів у роботі [11] було запропоновано електроліт на основі низькотемпературної евтектичної суміші холін хлориду і карбаміду із молярним співвідношенням 1:2. У даній роботі було запропоновано використання відповідної суміші для приготування електролітів осадження нікелевих та нікель-вольфрамових покриттів. З метою порівняння із процесом електроосадження нікелевих покриттів із водного цитратного електроліту, молярні концентрації та співвідношення іонів нікелю та вольфраму у електроліті на основі НЕР мали ту саму величину.

У ході проведених досліджень було встановлено, що блискучі нікелеві покриття можуть бути отримані при густині струму 1 А/дм<sup>2</sup> при невеликій (до 5 мкм) товщині (рис. 4).

Як свідчать дані SEM-досліджень (рис. 4 б) покриття має мало виражену сферолітичну струк-

туру, однак крім цього у ньому є тріщини. Слід відзначити, що вихід за струмом нікелю у досліджуваному електроліті не перевищує 50%. Основним побічним катодним процесом, окрім виділення водню, може бути електровідновлення компонентів НЕР – основи електроліту. При збільшенні товщини покриття до 20 мкм відбувається електроосадження сірих грубокристалічних покриттів, SEM-зображення поверхні яких приведено на рис. 5 а. Збільшення розміру кристалічних зерен та їх переважний ріст у напрямку перпендикулярному до основи може свідчити про наявність дифузійних обмежень у процесі електрохімічної кристалізації осаду металу, які зумовлюються більшою, у порівнянні з водним розчином, в'язкістю неводного електроліту.

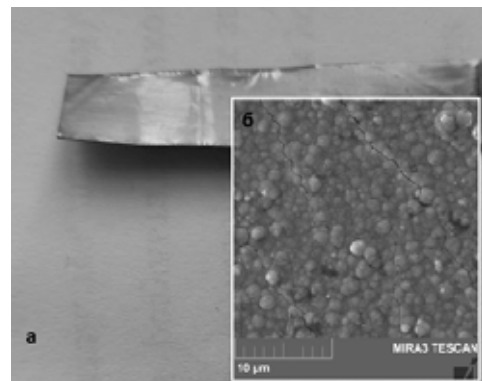


Рис. 4. Фото зображення (а) та SEM-зображення поверхні зразка блискучого нікелевого покриття (б), товщина покриття 4 мкм

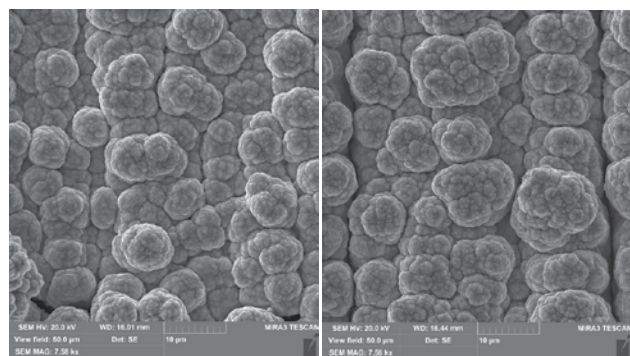


Рис. 5. SEM-зображення поверхні гальванічних нікелевих покриттів товщиною 20 мкм, електроосаджених з базового (а) та з електроліту на основі НЕР із додаванням вольфрамату натрію (б), густина струму 1 А/дм<sup>2</sup>

Як свідчать дані поляризаційних вимірювань (рис. 6) рівноважні потенціали нікелевого електрода, в досліджуваному електроліті значно зсунуті в позитивний бік, а зростання катодного струму починається до рівноважного потенціалу нікелю (близько 0,0 В у шкалі насиченого хлор-

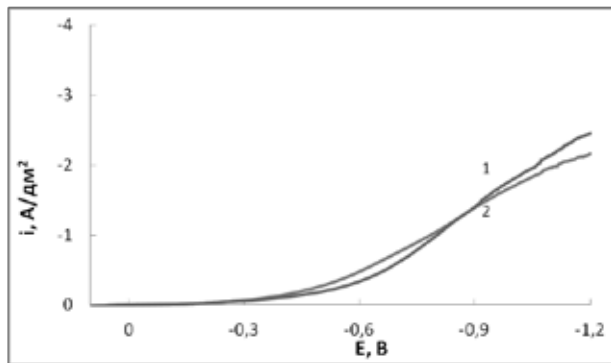


Рис. 6. Поляризаційні криві електроосадження нікелю в електролітах на основі НЕР: 1 – базовий електроліт; 2 – при введенні 20 г/л  $\text{Na}_2\text{WO}_4$

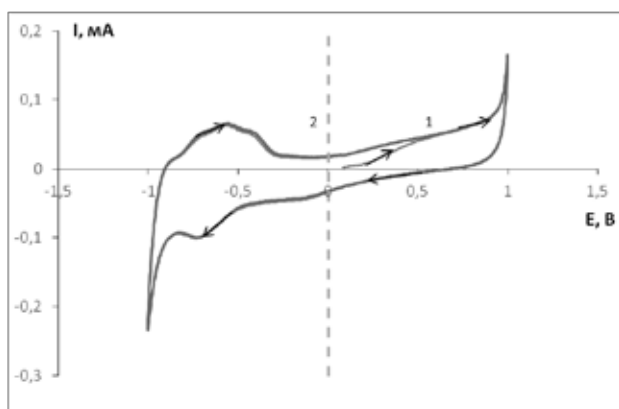


Рис. 7. Циклічна вольтамперограма (1), знята в низькотемпературній евтектичній суміші холін хлориду з карбамідом 1:2 М та позначена лінією (2) величина стаціонарного потенціалу в електроліті нікелювання на основі НЕР

срібного електрода). Це якраз підтверджує можливість перебігу паралельного процесу електрохімічного відновлення компонентів НЕР, який також наведено на циклічній вольтамперограмі (рис. 7). З прямого ходу циклічної вольтамперограми, знятої в евтектичній суміші холін хлориду та карбаміду на платиновому електроді видно, що катодний процес починається приблизно за потенціалу + 0,65 В, а граничний струм першої хвилі припадає на значення потенціалів, що відповідають початку катодного процесу електровідновлення нікелю з кривої 1 на рис. 6.

Введення в досліджуваний електроліт нікелювання вольфрамату натрію призводить до електроосадження покриття із дещо більш грубокристалічною структурою покриття (рис. 5 б). Вихід за струмом зростає до 65%. Однак при цьому хід поляризаційної кривої майже не змінюється (рис. 6, крива 2).

Визначення елементного складу покриттів та, зокрема, при SEM-дослідженні показали, що введення в електроліт на основі НЕР вольфрамату натрію не призводить до співосадження вольфраму у сплав. Це також узгоджується із відсутністю у зміні ходу поляризаційної кривої катодного процесу (рис. 6). Отриманий результат може свідчити про наступне. НЕР на основі суміш холін хлориду та карбаміду, виступає в електроліті лише у ролі розчинника і не є комплексоутворювачем. Адже з результатів досліджень [12] із електроосадження нікель-вольфрамових сплавів із водних електролітів відомо, що умовою співосадження вольфраму у сплав є утворення біядерних спільних комплексів нікелю та вольфрамат іонів. Основним лігандом для таких комплексів, у даному випадку, є саме цитрат іон. Тобто відсутність співосадження вольфраму у сплав може бути зумовленим саме малим вмістом цитрат іонів (лимонної кислоти), що є недостатнім для утворення відповідних біядерних комплексів. Ще однією причиною відсутності співосадження вольфраму у сплав може бути перебіг побічного процесу електровідновлення органічних сполук – компонентів НЕР.

**Висновки.** Встановлено, що електроосадження нікелевих та нікель-вольфрамових покриттів із водного цитратного електроліту відбувається із досить високим виходом за струмом 93...95%. При цьому, зі збільшенням густини струму вміст вольфраму у сплаві зменшується. За густини струму 1 А/дм<sup>2</sup> та температури 50°C були отримані дрібнокристалічні покриття із вмістом вольфраму близько 14 мас.%.

При електроосадженні нікелевих покриттів з електролітів на основі низькотемпературної евтектичної суміші холін хлориду та карбаміду, з вмістом солей нікелю та вольфраму відповідним досліджуваним водним цитратним електролітам, встановлено наступне. Отримувані нікелеві покриття володіють більш грубокристалічною структурою ніж такі, що отримані з водних електролітів. Співосадження вольфраму у покриття не відбувається, а вихід за струмом нікелю варіюється в межах 40...65%. Це може бути зумовлене недостатнім вмістом додаткового комплексоутворювача – цитрат іонів. Крім цього, на основі циклічної вольтамперометрії показана можливість електровідновлення компонентів НЕР. Подальші дослідження будуть спрямовані на вдосконалення складу електролітів на основі НЕР з метою досягнення співосадження і підвищення вмісту вольфраму в нікелевих покриттях.



## Список літератури:

1. Zhong Z., Clouser S. J. Nickel–tungsten alloy brush plating for engineering applications. *Surface and Coatings Technology*. 2014. V. 240. P. 380–386.
2. Hou K., Chang Y., Chang S., Chang C. The heat treatment effect on the structure and mechanical properties of electrodeposited nano grain size Ni–W alloy coatings. *Thin Solid Films*. 2010. V. 518. № 24. P. 7535–7540.
3. Oue S., Nakano H., Kobayashi S., Fukushima H. Structure and Codeposition Behavior of Ni–W Alloys Electrodeposited from Ammoniacal Citrate Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*. 2008. V. 156. № 1. D17.
4. Hou K., Chang Y., Chang S., Chang C. The heat treatment effect on the structure and mechanical properties of electrodeposited nano grain size Ni–W alloy coatings. *Thin Solid Films*. 2010. V. 518. № 24. P. 7535–7540.
5. Abbott A. P., et al. Bright metal coatings from sustainable electrolytes: the effect of molecular additives on electrodeposition of nickel from a deep eutectic solvent. *Phys. Chem*. 2017. V. 19. P. 3219–3231.
6. Winiarski J., et al. Ni/cerium Molybdenum Oxide Hydrate Microflakes Composite Coatings Electrodeposited from Choline Chloride: Ethylene Glycol Deep Eutectic Solvent. *Materials*. 2020. V. 13. P. 924–941.
7. Abbott A. P., et al. A Comparative Study of Nickel Electrodeposition Using Deep Eutectic Solvents and Aqueous Solutions. *Electrochimica Acta*. 2015. V. 176. P. 718–726.
8. Rosoiu S.P., et al. Comparative Study of Ni–Sn Alloys Electrodeposited from Choline Chloride-Based Ionic Liquids in Direct and Pulsed Current. *Coatings*. 2019. V. 9. P. 801–815.
9. Costovici S., Manea A.-C., Visan T., Anicai L. Investigation of Ni–Mo and Co–Mo alloys electrodeposition involving choline chloride based ionic liquids. *Electrochimica Acta*. 2016. V. 207. P. 97–111.
10. Danilov F. I., et al. Electrodeposition of Nanocrystalline Nickel Coatings from a Deep Eutectic Solvent with Water Addition. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2017. V. 53. № 6. P. 1131–1138.
11. Uschapovskiy D., Vorobyova V., Vasyliov G., Linucheva O. Electrodeposition of polyfunctional Ni coatings from deep eutectic solvent based on choline chloride and lactic acid. *J. Electrochem. Sci. Eng.* 2022. V. 12. № 5. P. 1025–1039.
12. Hu Y., Yu Y., Ge H., Wei G., Jiang L. Study on mechanical and anticorrosion performance of NiW alloy coatings prepared by induced codeposition. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2019. V. 14. P. 1649–1657.
13. Benaicha M., Allam M., Dakhouche A., Hamla M. Electrodeposition and characterization of W-rich NiW alloys from citrate electrolyte. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2016. V.11. P. 7605–7620.
14. Younes O., Gileadi E. Electroplating of Ni/W Alloys : I. Ammoniacal Citrate Baths. *J. Electrochem. Soc.* 2002. V. 149. № 2. P. C100–C111.

**Uschapovskiy D.Yu., Zabaluyev A.S., Vorobyova V.I., Vasiliev G.S., Linyucheva O.V. INFLUENCE OF THE SOLVENT NATURE ON THE ELECTRODEPOSITION OF Ni AND Ni-W COATINGS**

*The article comparative studies of the processes of electrodeposition of nickel-based coatings from aqueous citrate electrolytes and electrolytes based on a deep eutectic mixture of choline chloride and urea in a molar ratio of 1:2 M have been shown. It was established that at a molar ratio of nickel ions to tungstate of 0,75 : 0,07 M in a citrate electrolyte, with an increase in the current density in the range of 0,5...5 A/dm<sup>2</sup>, the content of tungsten in the nickel coating decreases from 16,3 to 6,14 wt.%. On the one hand, co-deposition of tungsten in the nickel alloy has been occurred with the depolarization of the cathodic process, on the other hand, the grinding of the crystalline structure of the coating has been found. The crystal grain size for electrodeposited nickel coatings with a thickness of 20 μm varies between 2 and 5 μm, and for a nickel-tungsten alloy with a tungsten content of 14 wt.% within 0,5 and 2 μm. In general, the current efficiency of both nickel and nickel tungsten alloy correspond to those achieved by galvanic nickel plating from Watts electrolyte.*

*During electrodeposition of nickel coatings from an electrolyte based on a deep eutectic mixture of choline chloride and urea in a molar ratio of 1:2 M, the following have been established. Semi-bright nickel coatings with a current efficiency of about 40% can be obtained at a thickness of up to 5 μm. In general, from an electrolyte based on a deep eutectic mixture, more coarse crystalline nickel deposits are electrodeposited than from an aqueous citrate electrolyte. The size of the crystal grains increases to 5...15 μm with a corresponding coating thickness of 20 μm. Cyclic current-voltage curves obtained on a platinum electrode confirm the possibility of electrochemical transformation on the cathode of the corresponding deep eutectic mixture in the area of nickel electrodeposition potentials. This, in turn, may be the reason for the lack of co-deposition of tungsten in the alloy and the low current efficiency of electrodeposition of nickel coatings.*

**Key words:** galvanic coating, nickel, nickel-tungsten alloy, deep eutectic solvent, crystal structure.