

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ТЕХНОЛОШКО – МЕТАЛУРШКИ ФАКУЛТЕТ

Наташа А. Ћировић

**ЕФЕКАТ ПАРАМЕТАРА
ЕЛЕКТРОДЕПОЗИЦИЈЕ НА СТРУКТУРУ,
МАГНЕТНА И ЕЛЕКТРИЧНА СВОЈСТВА
НАНОСТРУКТУРНОГ ДЕПОЗИТА
ГВОЖЂА, НИКЛА И ВОЛФРАМА"**

Докторска дисертација

Београд, 2016.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Nataša A. Ćirović

**EFFECT OF ELECTRODEPOSITION
PARAMETERS ON STRUCTURE,
MAGNETIC AND ELECTRICAL
PROPERTIES OF IRON, NICKEL AND
TUNGSTEN NANOSTRUCTURED
DEPOSITE**

Doctoral dissertation

Belgrade, 2016.

**МЕНТОР: Проф. др Недељко Крстајић, Универзитета у Београду,
Технолошко – металуршки факултет у Београду**

**МЕНТОР: Проф. др Мирослав Спасојевић, Универзитета у Крагујевцу,
Агрономски факултет у Чачку**

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ:

**1. Др Бранимир Гргур, редовни професор, Универзитета у Београду,
Технолошко – металуршки факултет у Београду**

**2. Др Ленка Рибич Зеленовић, ванредни професор, Универзитета у
Крагујевцу, Агрономски факултет у Чачку**

**3. Др Драгомир Глишић, доцент, Универзитета у Београду, Технолошко –
металуршки факултет у Београду**

ДАТУМ ОДБРАНЕ: _____

Са великим поштовањем, захваљујем се својим професорима на корисним запажањима, стручним саветима и искреној подршци, коју су ми пружали током израде ове дисертације.

Највећу захвалност дугујем свом супругу, који ми је пружао снагу да истрајем у овом послу и без кога све ово не би имало смисла.

САДРЖАЈ

1. УВОД	1
2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО	5
2.1 Аморфно чврсто стање	5
2.2 Моделовање аморфне структуре	16
2.3 Добијање аморфних металних легура	21
2.4 Електрохемијско добијање метала и легура	27
2.4.1 Брзина електрохемијских реакција и пренапетости	27
2.4.1.1 Електрохемијска пренапетост	31
2.4.1.2 Мешовита електрохемијско - дифузиона пренапетост	32
2.4.1.3 Дифузиона пренапетост	32
2.4.1.4 Кристалizaciona пренапетост	33
2.4.1.5 Реакциона пренапетост	34
2.4.2 Поларизационе криве таложења и растварања метала	35
2.5 Морфологија металних депозита	38
2.6 Поређење фазних структура легура добијених различитим поступцима	48
2.7 Депозиција и карактеризација легуре никла, гвожђа и волфрама	50
2.8 Својства аморфних металних легура	54
2.8.1 Еластична својства	54
2.8.2 Магнетноеластична својства	55
2.8.3 Електрична својства	56
2.8.4 Термоелектрична својства	64
2.8.5 Магнетна својства	65
2.9 Структурне промене аморфних, нанокристалних и микрокристалних легура при загревању	74
2.9.1 Структурна релаксација	74
2.9.2 Зависност магнетних својстава аморфних металних легура од структуре	79
2.9.3 Утицај температуре на магнетна својства	80

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО	85
3.1 Електрохемијска мерења	85
3.2 Млевење легуре	86
3.3 Испитивање хемијског састава	86
3.4 Испитивање структуре добијених прахова	86
3.4.1 Рендгено – структурна испитивања	86
3.5 Испитивање морфологије електродепозита легура никла, гвожђа и волфрама	88
3.6 Мерење магнетних својстава	89
3.7 Мерење тврдоће	90
4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА	91
4.1 Хемијски састав електродепозита легуре никла, гвожђа и волфрама	91
4.2 Фазна структура електродепозита легура никла, гвожђа и волфрама	101
4.3 Морфологија електродепозита легуре никла, гвожђа и волфрама	108
4.4 Ефекат температуре одгревања електродепозита легуре никла, гвожђа и волфрама на фазну структуру	115
4.5 Ефекат млевења електродепозита легуре никла, гвожђа и волфрама на фазну структуру	118
4.6 Ефекат млевења електродепозита легуре никла, гвожђа и волфрама на величину честица	120
4.7 Магнетна својства електродепоноване легуре никла, гвожђа и волфрама	124
4.8 Ефекат микроструктуре легуре никла, гвожђа и волфрама на тврдоћу	134
5. ЗАКЉУЧАК	138
6. ЛИТЕРАТУРА	146

РЕЗИМЕ

Испитиван је утицај кинетичких и оперативних параметара електродепозиције наноструктурних легура никла, гвожђа и волфрама на њихов хемијски састав, структуру и морфологију. Поред синтезе и карактеризације добијених електродепозита легура никла, гвожђа и волфрама, истовремено је праћен и ефекат топлотног дејства на структурну релаксацију и одраз процеса релаксације на механичка, електрична и магнетна својства.

Установљене су оптималне вредности параметара електродепозиције за добијање легура никла, гвожђа и волфрама, унапред задатих физичких и хемијских карактеристика. Експериментално је испитан и теоријски објашњен утицај рН, температуре и састава раствора и ефекат густине струје таложења на хемијски састав, фазну структуру и морфологију депозита легуре никла, гвожђа и волфрама. Установљена је корелација структура – својства наноструктурне легуре. Испитиван је ефекат структуре на електрична и магнетна својства.

У циљу побољшања својстава наноструктурних електродепозита легура никла, гвожђа и волфрама, депозитису одгревани на различитим температурама и млевени у специјалним млиновима, уз симултано праћење промена њихових структурних, механичких, електричних и магнетних својстава.

Галваностатском методом снимане су поларизационе криве кодепозиције никла, гвожђа и волфрама и реакције издвајања водоника при различитим саставима и температурама раствора. Састав добијене легуре одређен је класичноманалитичком анализом, атомском апсорпционом методом и EDS – ом. На бази измерене брзине издвајања водоника и хемијског састава добијених депозита легура, одређене су парцијалне поларизационе криве кодепозиције никла, гвожђа и волфрама и реакције издвајања водоника.

Фазна структура легура никла, гвожђа и волфрама, добијених на различитим густинама струје при различитим температурама и саставима раствора, одређена је методом рендгенске дифракције (XRD). XRD – анализа је коришћена и за идентификацију структурних промена током одгревања и мљења.

Морфологија електрохемијски добијених легура одређена је скенирајућом електронском микроскопијом (SEM).

Методом четири тачке одређена је температурска зависност специфичне електричне отпорности електрохемијски добијених узорака легура никла, гвожђа и волфрама и истих узорака након одгревања и мљења.

Магнетна пермеабилност свежих узорака и узорака добијених након одгревања и мљења одређена је модификованом Maxwell – овом методом, заснованој на интеракцији магнетика и нехомогеног магнетног поља.

Праћење ефекта густине струје депозиције и температуре одгревања на тврдоћу наноструктурних превлака легура никла, гвожђа и волфрама.

Анализом добијених експерименталних резултата установљена је: кинетика депозиције; фазна структура и морфологија депозита; електрична и магнетна својства легура; ефекат параметара депозиције на микроструктуру и ефекат одгревања и мљења на микроструктуру и физичка својства.

Кључне речи: аморфне металне легуре, наноструктурне легуре, Ni – Fe – W легуре, електрохемијска депозиција, термомагнетни ефекти, структурна релаксација, електричне особине, магнетне особине, механичке особине, EDS енергетско дисперзиона анализа X зрачењем

Научна област: Хемија и хемијска технологија

Ужа научна област: Електрохемија

УДК: 621.357:532.74:676.017.5:620.3:546.72:546.74:546.78

ABSTRACT

The effect of kinetics and operating electrodeposition parameters of nanostructured Ni, Fe, W alloys on their chemical composition, structure and morphology was investigated. In addition of synthesis and characterization of obtained electrodeposited Ni, Fe, W alloys, the effect of annealing on structural relaxation as well as on the mechanical, electrical and magnetic properties has been also investigated.

Optimal electrodeposition parameters for generating Ni, Fe, W alloys with advanced physical and chemical characteristics has been determined. The effect of pH, temperature and solution composition as well as the effect of deposition current density on chemical composition, phase structure and morphology of Ni, Fe, W deposits, were experimentally investigated and theoretical explained. A correlation of structure – nanostructured alloy properties has been determined. The effect of structure on electrical and magnetic properties was investigated.

In order to improve the properties of electrodeposited Ni, Fe, W alloys, deposits were annealed at different temperature and milled in special mills. The changes of their structural, mechanical, electrical and magnetic properties were recorded.

The polarization curves of Ni, Fe, W codeposition and hydrogen evolution reaction, at different composition and temperature solution were recorded by galvanostatic methods. Composition of obtained alloy was determined by analytical analysis and both atomic absorption and EDS methods. Based on the measured values of hydrogen evolution rate and chemical composition of obtained alloy deposits, the partial polarization curves of codeposition Ni, Fe, W and hydrogen evolution reaction were determined.

The phase structure of the as – deposited Ni, Fe, W alloys, at different current densities, at different temperatures and solution compositions as well as the identification of structural changes during annealing and milling, was determined by XRD analysis.

The morphology of the electrodeposited alloys was determined by scanning electron microscopy, SEM.

Using four – point method, temperature dependence of the specific electrical resistivity of electrodeposited Ni, Fe, W alloy samples and identical annealed and milled samples was measured.

Magnetization measurements of as – plated samples and annealed and milled samples, at different temperatures and milling time, were performed using a modified Maxwell method, based on the action of an inhomogeneous field on the magnetic sample.

The effect of deposition current density and annealing temperature on hardness of the nanostructured Ni, Fe, W coatings was investigated.

Considering the experimental results it is established: the kinetics of codeposition, the phase structure and morphology of deposits, electrical and magnetic alloy properties, the codeposition parameters effect on microstructure and the effect of annealing and milling on microstructure and physical properties.

Key words: amorphous metallic alloys, nanostructured alloy, Ni, Fe, W alloys, electrochemical deposition, thermomagnetic effects, structural relaxation, mechanical properties, electrical properties, magnetic properties, energy dispersive X – ray spectroscopy (EDS)

Scientific field: Chemistry and chemical technology

Specialist scientific field: Electrochemistry

UDK: 621.357:532.74:676.017.5:620.3:546.72:546.74:546.78

1. УВОД

Научно – технички прогрес, остварен последњих деценија, у великој мери омогућио је развој нових материјала. Модерна наука о материјалима проучава ефекат параметара процеса синтезе на хемијски састав, микроструктуру и морфологију материјала и одраз ових својстава на њихове физичке карактеристике и хемијско понашање, што омогућава развој нових процеса производње материјала унапред задатих својстава.

У последње време значајно место заузимају вишекомпонентне наноструктурне легуре. Наноструктурни материјали метала и легура налазе широку примену у новим технологијама због својих специфичних физичких и хемијских својстава. Новим процесима синтезе добијају се материјали са измењеном микроструктуром. Промена структуре узрокује промену својстава материјала. Стога се изучавањем структуре досежу сазнања неопходна за развој савремених технологија добијања материјала унапред задатих својстава.

Ефекат кинетичких и оперативних параметара синтезе на хемијски састав и структуру материјала још увек није у потпуности установљен. Недовољно је објашњена и фундаментална веза између хемијског састава и структуре и физичко – хемијских својстава наноструктурних материјала.

Наноструктурне легуре најчешће се добијају металуршким поступцима. Међутим, ови поступци, базирани на ултрабрзом хлађењу растопа, су најчешће компликовани и скупи, пре свега због високе тачке топљења волфрама и зато се у последње време све више развијају електрохемијски поступци. Електродепозицијом могу да се добију легуре знатно различитих физичких и хемијских својстава од легура истог хемијског састава добијених другим методама.

Предмет предложене дисертације је испитивање утицаја кинетичких и оперативних параметара електродепозиције наноструктурних легура никла, гвожђа и волфрама на њихов хемијски састав, структуру, морфологију и физичка својства. Поред синтезе и карактеризације добијених електодепозита легура никла, гвожђа и волфрама истовремено ће се пратити и ефекат топлотног дејства на структурну релаксацију и кристализацију, и одраз ових процеса на механичка, електрична и магнетна својства.

Електродепозицијом могу да се добију легуре гвожђа, никла и волфрама, чији се састав, структура и својства знатно разликује од легура добијених другим методама. Хемијски састав, фазна структура и морфологија добијених електродепозита зависи од густине струје депозиције, температуре, рН и састава раствора, циркулације електролита и природе катоде. Моделирањем параметара електролизе могу се добити најразличитији депозити ова три метала. При подесно изабраним вредностима параметара електролизе могу се добити легуре никла, гвожђа и волфрама одређеног хемијског састава фазне структуре и морфологије са унапред заданим механичким, електричним, магнетним и корозионим својствима.

Метастабилна структура наноструктурних легура омогућава да се накнадном обрадом, одгревањем и млевењем, промене њихове физичко - хемијске карактеристике и тако оствари побољшање функционалних својстава. Највећи број савремених истраживања посвећен је испитивањима утицаја структурне релаксације и кристализације током одгревања наноструктурних легура на особине значајне за примену ових материјала у различитим областима савремене технике.

У последње време у свету се у врхунским часописима публикује велики број радова који разматрају ефекат параметара електродепозиције легура метала групе гвожђа и волфрама на њихов хемијски састав, структуру, морфологију, корозиону стабилност, магнетна, електрична и механичка својства. Показано је да се моделирањем кинетичких и оперативних параметара процеса електродепозиције могу добити ове легуре унапред задатих магнетних и других физичких и хемијских својстава. Ове

легура су у зависности од њихових магнетно меких или магнетно тврдих својстава нашли широку примену у индустрији, медицини, пољопривреди, саобраћају, а нарочито у производњи хард дискова, микро електромеханичких система (MEMS) и магнетних актуатора. Електрохемијски добијене наноструктурне превлаке и прахови легура метала групе гвожђа и волфрама, са одговарајућим магнетним и електричним својствима, су знатно јефтинији од материјала сличних карактеристика добијених класичним металуршким и другим поступцима. Процеси електрохемијског добијања ових легура, специјалних магнетних својстава, не загађују човекову околину и не делују штетно на здравље учесника у процесу производње. Интензивна истраживања ефекта параметара електродепозиције и карактеризација добијених легура метала групе гвожђа и других тешких метала (Mo, W, V, ..) на Агрономском и Факултету техничких наука у Чачку у сарадњи са истраживачима других факултета и института резултирала су великим бројем објављених радова у врхунским међународним часописима.

Циљ ове дисертације је да се установе оптималне вредности параметара електродепозиције за добијање легура никла, гвожђа и волфрама унапред задатих физичких и хемијских карактеристика. Да би се овај циљ постигао неопходно је експериментално испитати и теоријски објаснити утицај температуре и састава раствора и ефекат густине струје таложења на хемијски састав, фазну структуру и морфологију депозита легура никла гвожђа и волфрама. Неопходно је такође, да се установи и корелација структура - својства наноструктурне легура. Посебна пажња ће се посветити испитивању ефекта структуре на електрична и магнетна својства.

У циљу побољшања магнетних својстава електродепонованих превлака и прахова легура гвожђа, никла и волфрама ови депозити ће се изложити топлотном дејству на различитим температурама и млети различито време уз симултано праћење промена њихових структурних, механичких и магнетних својстава. На бази добијених резултата оптимизираће се процес електродепозиције легура гвожђа, никла и волфрама са унапред задатим магнетним карактеристикама. У зависности од

достигнутих магнетно меких и магнетно тврдих својстава ове легуре се могу користити у различитим гранама технике, пре свега у производњи хард дискова и микро елетромеханичким системима, а посебно у пољу магнетних актуатора.

Циљ овога рада је, такође, да се установи електрохемијски поступак који не загађује човекову околину и не делује штетно на здравље учесника у процесу производње.

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

2.1 Аморфно стање супстанце

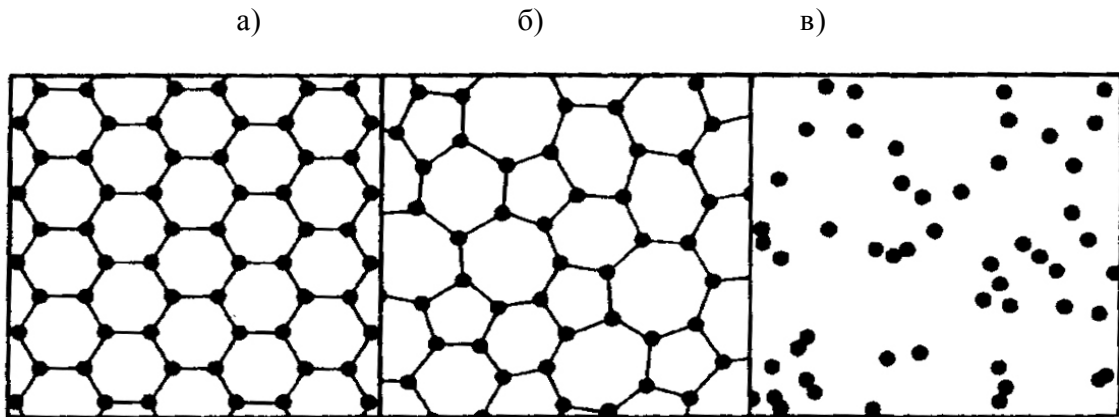
Чврсто агрегатно стање представља једно од три агрегатна стања материје, а препознатљиво је по својствима опирања променама облика и запремине. Највиши облик организације супстанце заступљен је у чврстом агрегатном стању. Многе супстанце у природи се налазе управо у оваквом облику организације. Уређеност структурних јединица (атоми, молекули, јони) у чврстој супстанци је знатно већа него у течностима. Промена положаја структурних јединица није могућа и оне мирују, ако се занемаре осцилације ових структурних јединица око равнотежног положаја. Због тога чврсте супстанце имају своју властиту запремину и властиту облик.

На Слици 2.1 приказан је схематски приказ структуре честица у различитим агрегатним стањима.[1,2]

У гасовитом стању, Слика 2.1 в, честице ступају у интеракцију само у моменту судара, јер су на међусобно великим растојањима и хаотично се крећу.

У чврстом стању, које представља просторно најуређеније стање, честице су на малим растојањима и интеракције између њих су јаке и ограничавају њихову покретљивост . Позната су три облика чврстог стања:

- кристално,
- аморфно и
- полимерно.



Слика 2.1 Шематски приказ структуре: а) кристалне чврсте супстанце, б) аморфне чврсте супстанце и в) гаса.

У кристалном стању, честице су окружене истим бројем честица које су распоређене на подједнаком растојању. Оне су у простору распоређене правилно и периодично и граде тродимензионалну просторну решетку, Слика 2.1 а. Због минималне унутрашње енергије, честице осцилују око равнотежних положаја. У кристалном стању присутна је макроуређеност кроз цео кристал. Због уређености структуре, прелаз кристалног стања у течно одиграва се нагло, на тачно дефинисаној температури топљења. Физичка својства кристалних супстанци (механичка, топлотна, електрична, магнетна, оптичка) зависе од правца посматрања. Ова особина кристалних супстанци назива се *анизотропија*. Кристалне супстанце јављају се у облику монокристала или у поликристалном облику.

Поликристални материјали састоје се од више произвољно орјентисаних монокристала, који се називају *зрнима*. [3] Карактеристичну особеност поликристалних материјала представљају унутрашње границе између појединих зрна поликристала. Границе зрна представљају нагле промене унутрашње структуре ових материјала без обзира да ли се ради о граници између зрна исте фазе или између зрна различитих фаза. Својства ових материјала зависе од састава, просторне расподеле и

величине зрна, а такође и од њихових дефеката. Постоји више типова дефеката код поликристалних материјала:

- запремински дефекти (микроруптуре, поре),
- површински дефекти (границе између зрна),
- линијски дефекти (дислокације) и
- тачкасти дефекти (Schottky и Frenkel – еви дефекти).

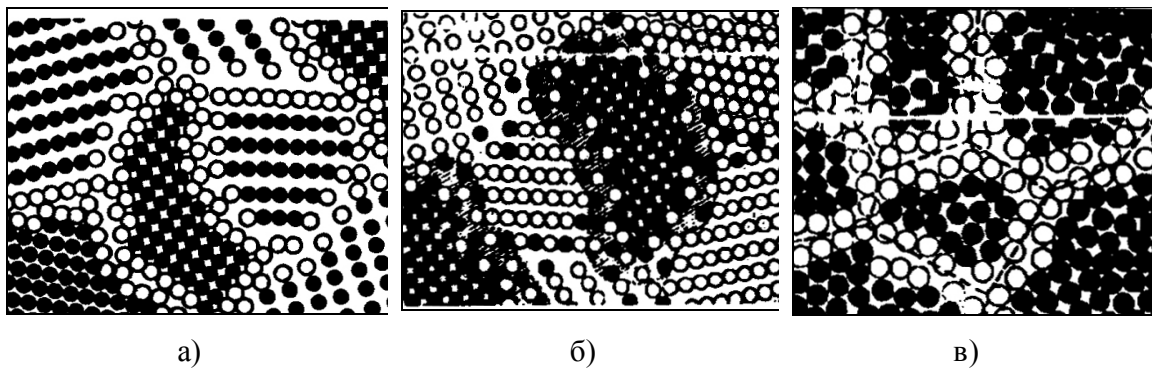
Структура и састав поликристалних материјала нису хомогени. Ова нехомогеност је најчешће на микроскопском нивоу, па се зато различитост унутрашње структуре назива *микроструктуром*. Поре као саставни део поликристалних материјала имају велики утицај на понашање материјала. Порозност, односно величина и расподела пора значајно утиче на магнетна својства. Микроструктура и особине поликристалних материјала зависе од утицаја различитих спољних фактора на материјал, а то значи и од режима обраде и услова при експлоатацији ових материјала.

Поликристални материјали, чија је величина кристала 5 – 100 nm називају се *нанокристални материјали*. [4,5] Они спадају у нове метастабилне материјале, које карактерише велика разноврсност и енергетска стања која нису равнотежна. Ови материјали се састоје од две фракције: кристалне компоненте, коју сачињавају сви атоми у ћелији кристалита (зрна) и граничне компоненте, које образују атоми који се налазе у границама зрна, чија се структура разликује од границе до границе. Унутрашњост границе карактерише смањена густина атома (10 – 30%) и модификована атомска структура у поређењу са идеалном решетком.

На Слици 2.2 а приказани су нанокристални материјали који се састоје од много случајно орјентисаних кристала, који формирају различите структуре и границе са различитим међуатомским растојањем.

На Слици 2.2 б приказан је схематски модел нанокристалне легуре Ag – Fe.[6] Легура се састоји од смеше нанокристала Ag и Fe. У међуфазној области формирају се чврсти раствори Ag у Fe и Fe у Ag. За нанокристалне легуре карактеристична је велика густина међуфазних граница, као и граница зрна.

Слика 2.2 в приказује схематски модел аморфног наноматеријала (наностакла). Материјал се састоји од малих области, унутар којих су међуатомска растојања као код стакла. У међуфазној области (празни кругови) може постојати широк спектар међуатомских растојања.



Слика 2.2 Шематски приказ пресека наноструктурних материјала:

а) нанокристални материјал, б) нанокристална легура и в) наностакло.

Својства наноструктурних материјала су јако измењена у поређењу са крупнозрним материјалом. Ова својства су, углавном, повезана са великим запреминским уделом међуфаза кристалита.

Велики утицај на механичко и физичко – хемијско понашање нанокристалних материјала има димензија њихових структурних јединица.[7 – 9]

Рендгенограми нанокристалних материјала имају дифракционе пикове измењеног облика, шире и померене у односу на пикове крупнозрних материјала, што је

условљено малим димензијама зрна, микродеформацијама кристалне решетке и присуством дефеката.[10 – 15]

У нанокристалне материјале спадају кристални материјали са средњом величином зрна или других структурних јединица мањом од 100 nm. Према својој величини наночестице се налазе на граници квантног и класичног микросвета и њихово метастабилно и структурно нехомогено стање условљава јединствена физичко - хемијска и механичка својства. Због малих димензија структурних јединица наноматеријала, удео граничних структурних јединица је велики, а то има доминантан утицај на њихово физичко – хемијско и механичко понашање.[16 – 18]

Ако се материјал не састоји од истоверних атома, долази до миграције атома примесе из чврстог раствора у маси зрна на његову границу, што је праћено снижењем енергије система. На тај начин нанокристални материјал може бити подељен на две структурне компоненте: кристалну која садржи атоме, који се налазе унутар кристалита и међукристалну коју чине сви атоми смештени на граници.

За зрна приближно сферног облика, пречника d и дебљине границе раздвајања δ , удео граница раздвајања зрна, ΔV , у укупној запремини честица, V , може бити одређен преко[19]:

$$\frac{\Delta V}{V} \approx \frac{6\delta}{d} \quad 2.1.1$$

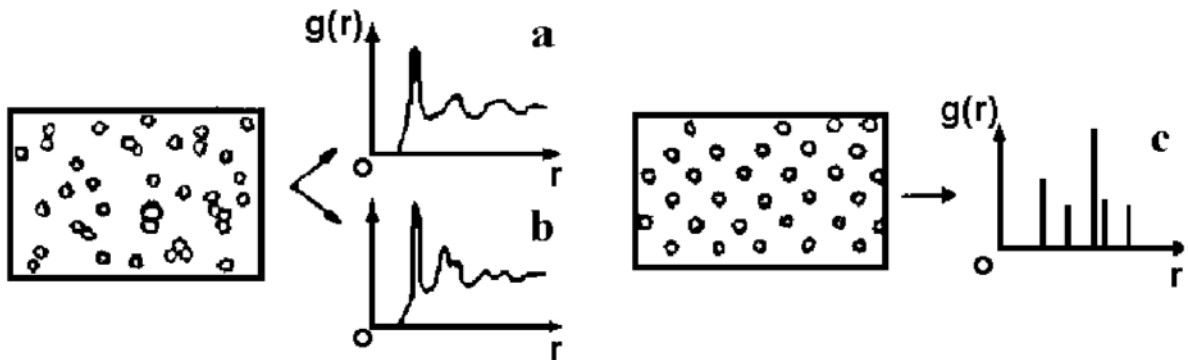
Чврста тела код којих не постоји периодичан распоред атома у решетки називају се *некристалним или аморфним*. За аморфну чврсту супстанцу карактеристично је одсуство макроскопске уређености, као и код течности. Свака честица у аморфној супстанци, Слика 2.1 б, окружена је истим бројем честица које се налазе на приближно истом растојању. Углови које граде линије које на слици спајају суседне атоме су приближно једнаки. Различита међучестична растојања и различите јачине

веза условљавају да се процес топљења аморфне супстанце одвија постепено у одређеном температурном интервалу. Материјали који се налазе у аморфном стању имају у свим правцима иста својства (механичка, топлотна, електрична, магнетна, оптичка). Ова особина чврстих супстанци назива се *изотропија*. Изотропни карактер је последица несиметричности решетке.

Структура аморфне супстанце аналогна је структури течности. Узимајући у обзир структуру, течности заузимају место између чврстих кристалних супстанци са потпуно уређеном структуром (идеални кристали) и гасова са потпуно хаотичним распоредом честица (идеалан гас). Између молекула течности делују међумолекулске силе, али је кинетичка енергија честица реда величине минимума потенцијалне енергије. Резултат тога је променљива структура течности, мада је течност посебна фаза одвојена фазним прелазом од чврсте и гасовите.

Структура се најчешће експериментално испитује методама дифракције рендгенских зрака. Користећи зависност интензитета дифракције од угла θ може се израчунати функција радијалне расподеле атома, односно густина броја атома на растојању r и $r + dr$ од посматраног атома. Ако је $\rho(r)$ густина атома, радијална функција расподеле је $4\pi r^2 \rho(r)$.

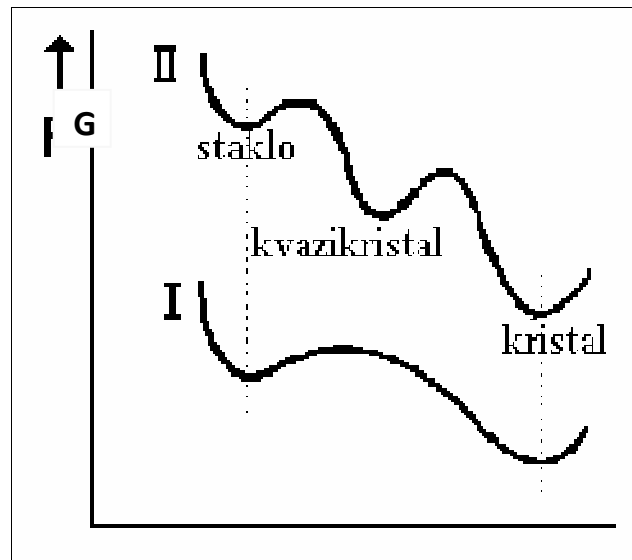
Функција парне расподеле $g(r)$ за једноатомске супстанце (одређена односом броја атома у јединици запремине на растојању r ($\rho(r)$) и средње атомске густине (ρ_0): $g(r) = \rho(r)/\rho_0$) код кристала, Слика 2.3 ц, се састоји од низа пикова, односно распоред атома је периодичан. За аморфно чврсто тело, Слика 2.3 б и течности, Слика 2.3 а, функције $g(r)$ су сличне. Закључујемо да код течности постоји уређење на кратку удаљеност односно, повезаност између суседних атома, али нема повезаности међусобно удаљених атома.



Слика 2.3 Стања супстанце и одговарајуће вероватноће налажења другог атома на растојању r од првог атома $g(r)$: а) течност, б) аморфно чврсто тело и ц) кристал.

Аморфна структура се разликује од кристалне по термодинамичкој неравнотежи аморфне супстанце. Растоп и кристална фаза, која настаје при хлађењу одликују се одговарајућим вредностима Gibbs – ове енергије, G . Ако се током хлађења формира аморфно стање, оно ће имати већу вредност Gibbs – ове енергије у односу на кристално стање. То стање се не мења у неком температурском интервали (интервал стабилности) и може постојати одређено време (време стабилности). Уколико се повећа температура аморфне супстанце, атоми ће имати довољно енергије да пређу у положај ниже енергије односно, доћи ће до рекристализације. Процес можемо посматрати на два начина, Слика 2.4[20]:

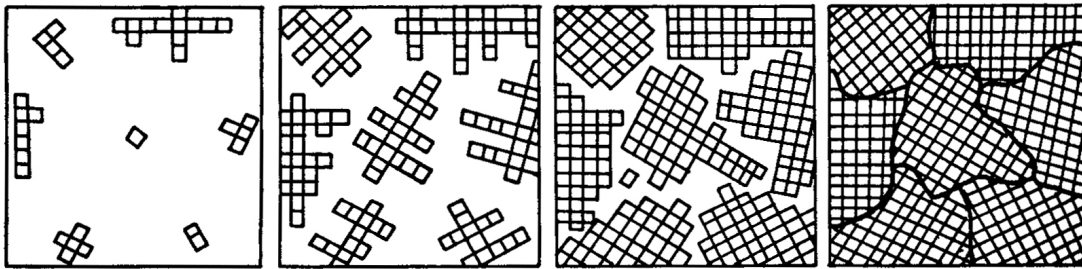
- а) директан прелаз у кристално стање (I) и
- б) индиректан прелаз кроз квазикристално (нанокристално) стање (II).



Слика 2.4 Промена Gibbs – ове енергије, G , за две класе аморфних материјала:

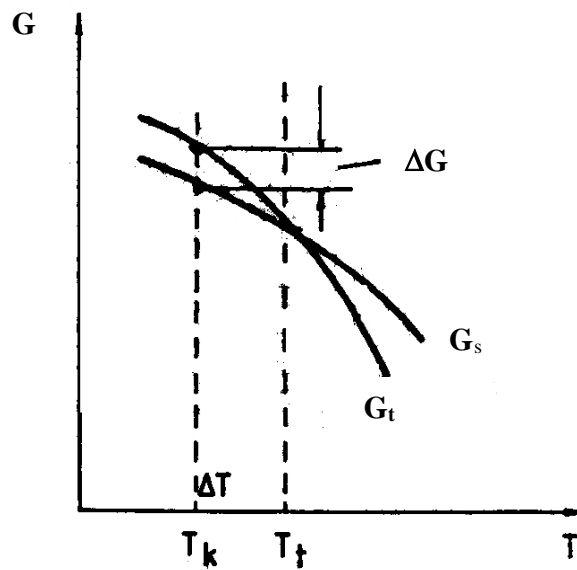
- (I) директна трансформација аморфног стања у уређеније кристално стање,
- (II) трансформација стакла у квазикристално стање, а затим у кристално стање.

При хлађењу растопа расте уређеност на близину. Микро области које имају сличан распоред атома као у кристалном стању, настају и нестају. Даљим хлађењем, расте вероватноћа појављивања области са истим координационим бројем као код чврстог стања. Ове области су нуклеуси кристализације. Настали кристали слободно расту све док се међусобно не сударе, Слика 2.5.[3] При судару раст кристала се наставља само у правцима где још има растопа. Тако настају зрна. Граница зрна је површина додира две кристалне решетке које се разликују по просторној орјентацији и она је покретљива. Граница зрна има дводимензионални дефект, јер на граници зрна атоми имају мање правилан распоред него у самом зрну



Слика 2.5 Шематски приказ процеса кристализације.

Кристализација је прелазак система у термодинамички стабилније стање, стање са мањом Gibbs – овом енергијом. Промена Gibbs – ове енергије супстанце у течном, G_t , и чврстом, G_s , стању приказана је на Слици 2.6. На температури топљења, T_t , Gibbs – ова енергија течне и чврсте супстанце је једнака. На овој температури истовремено постоје и течна и чврста фаза. Изнад температуре топљења стабилније је течно стање, јер има мањи садржај Gibbs – ове енергије.

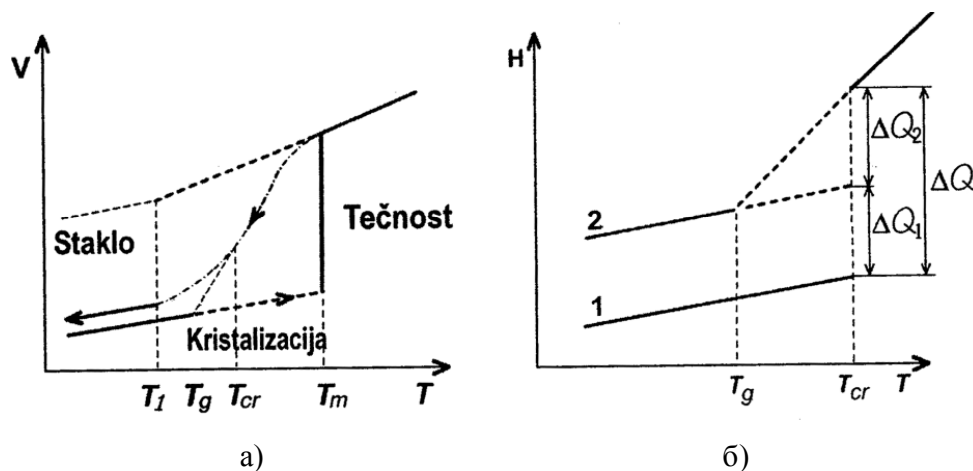
Слика 2.6. Промена Gibbs – ове енергије течне, G_t , и чврсте, G_s , супстанце у зависности од температуре.

Услед мањег садржаја Gibbs – ове енергије испод температуре топљења долази до појаве чврсте фазе. До кристализације долази при потхлађењу течне фазе испод температуре топљења.

Слика 2.7 представља зависност енталпије, а) и запремине, б) од температуре. Хлађењем растопа запремина се постепено смањује. На температури топљења, T_m , могуће је настајање чврсте фазе у кристалном или аморфном стању.

Ако дође до кристализације на T_{cr} запремина се скоковито смањује и издваја се топлота кристализације, ΔQ . Даљим хлађењем се и запремина и енталпија смањују постепено.

У случају брзог хлађења растопа не долази до кристализације, већ до континуалне промене ближег поредка и издваја се чврста супстанца у аморфном стању. Током овог процеса издваја се мања количина топлоте, ΔQ_2 . Температура T_g је температура остакљивања.



Слика 2.7 Температурска промена а) запремине и б) енталпије супстанце у кристалном и аморфном стању.

На температурама $T < T_g$ криве 1 и 2 су паралелне, Слика 2.7 б, што указује на једнакост топлотног капацитета у аморфном и кристалном стању.

Код аморфног стања Gibbs – ова енергија је већа него код кристалног. Са повећањем температуре, при одговарајућим условима, може доћи до преласка система из метастабилног стања у стање ниже енергије. Овај прелаз може бити директан или индиректан, преко нанокристалног стања.[21]

Аморфне чврсте супстанце, за разлику од кристалних, при топљењу, најпре прелазе у вискозно стање, а затим у течно. При томе се и вискозитет и друга својства мењају континуално. Непостојање тачно дефинисане тачке топљења условљено је карактером расподеле атома у материјалу. Пошто сви атоми нису структурно еквивалентни, енергија потребна за одвајање атома је различита. Са повишењем температуре постепено се повећава број атома, који имају енергију довољну за одвајање из кристалне решетке, па се топљење одвија континуално у неком температурском интервалу. Топљење и очвршћавање аморфне супстанце су повратни процеси, уколико не дође до кристализације.

Многа својства аморфних материјала зависе од слободне запремине. Слободна запремина је условљена неправилним паковањем честица на температури остакљивања T_g и у директној је корелацији са густином паковања.[22] K је однос сопствене запремине честица, V_s , и укупне запремине материјала, V :

$$K = \frac{V_s}{V} \quad 2.1.2$$

Средња вредност густине паковања износи $K \approx 0,68$.

2.2 Моделовање аморфне структуре

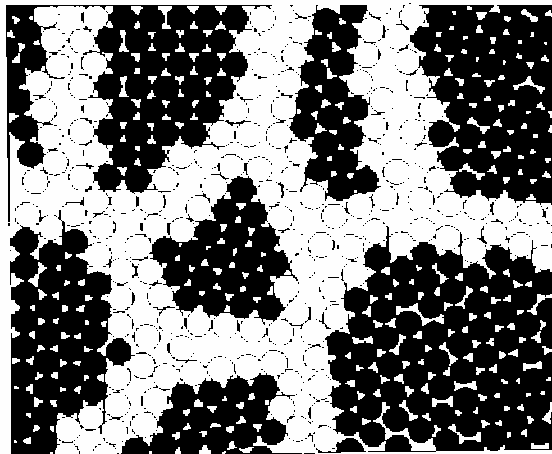
Без обзира на широку примену бинарних и вишекомпонентних легура, које се налазе у аморфном, нано и микрокристалном стању, физичка природа многих процеса у овим материјалима још није установљена. У овим материјалима долази до специфичне самоорганизације структуре. Њихова структура не може бити једноставно описана, пошто не садрже транслационе елементе симетрије или елементарне ћелије. Зато је постављено више различитих структурних модела. Међутим, ни један постојећи модел не може у потпуности описати реалну структуру и њену везу са физичко – хемијским својствима.

За описивање аморфне структуре користе се три главна модела:

- a) модел микрокристала,
- b) модел случајно распоређених, густо пакованих чврстих сфера (модел Bernal – a) и
- c) модел кластера ("гроздова" атома).

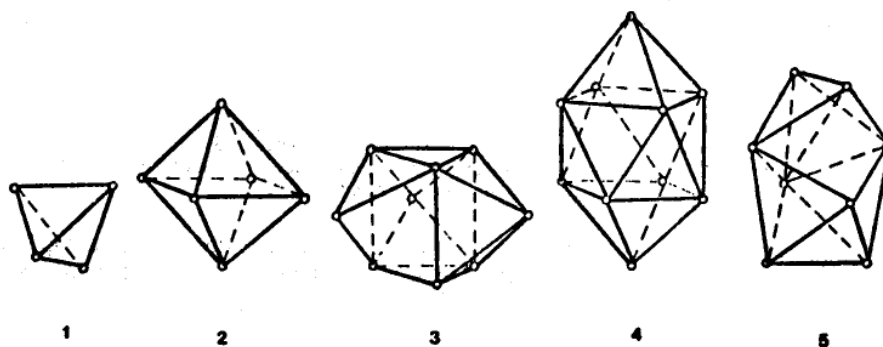
Испитивањем аморфних супстанци, рендгенском анализом не добијају се оштри дифракциони пикови, слични пиковима поликристалних материјала. Интезитет и ширина пикова зависи од величине кристала. Испитивањем аморфних система рендгенским зрацима под малим угловима долази до интензивног расејања, што је карактеристично за мале, посебне честице. Узимајући у обзир ове резултате, можемо описати **кристални модел**[22], према коме се аморфна супстанца састоји од малих кристалних области (кристалити). Под кристалитима се подразумевају знатно деформисани структурни делићи, који имају карактеристике одговарајућих кристалних решетака и који су неуређено оријентисани.

У структури постоје дислокације и дефекти унутар микрокрстала. Међутим, овим моделом нису могли да се објасне поједини експериментални резултати. Највећа димензија кристала износи 1,5 – 2 nm. У коцки тих размера 2 / 3 атома је распоређено у површинском слоју дебљине једнаке пречнику атома. Структура границе зрна тада не би била тачно одређена. Поред тога, процењено је да енергија везана у границама раздвајања кристала износи свега око 5%, док би узимајући у обзир овај модел била много виша.



Слика 2.8 Атомска структура дводимензионалног нанокристалног материјала (црни атоми су у унутрашњости кристала, а бели у границама зрна).

Модел случајно распоређених, густо пакованих чврстих сфера (модел Bernal – a)[23], има много већи степен сагласности са експерименталним подацима.



Слика 2.9 Типови густог паковања пора:

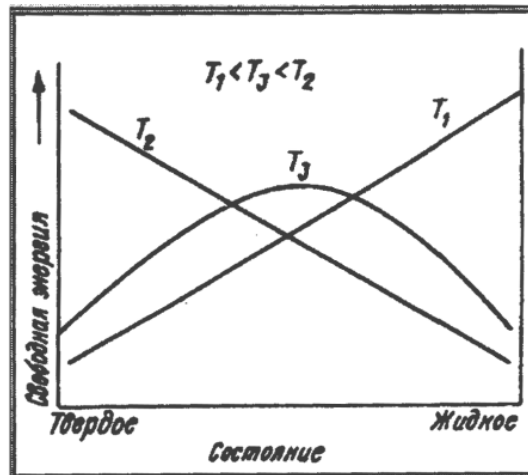
1 – тетраедар, 2 – октаедар, 3 – тригонална призма са три полуоктаедра,
4 – Архимед – ова призма са два полуоктаедра и 5 – тригонални додекаедар.

Овај модел је могуће реализовати физички, густим паковањем тврдих сфера тако да се два атома не могу наћи на растојању мањем од њиховог полупречника и математички, на рачунару Овај модел најпре је био развијен за течности и претпоставља да честице течности заузимају површине празних полиедара (пора), Слика 2.9. Основна структура у овом моделу је тетраедар (86,7%), јер је густина паковања атома у тетраедарској ћелији највећа. Појављују се још и октаедар (3,7%), тригонална призма са три полуоктаедра (3,8%), тригонални додекаедар (3,7%) и Архимед – ова призма са два полуоктаедра (0,5%).

Низ појава карактеристичних за материјале са неуређеном структуром могу се објаснити ако се претпостави структурна уређеност мезоскопских размера, **кластерски модел**[24]. У отвореним, изузетно неравнотежним системима долази до самоорганизације структуре[25], која је динамичан процес при ком долази до образовања уређених квазиравнотежних мезоскопских групација атома (кластера), захваљујући постојању флукса масе и енергије. Кластери су групе атома са повишеном уређеношћу. То су фрагменти кристалне структуре са делимично

измењеним структурним параметрима. Постојање овакве групе атома заснива се на могућности да кластери ("гроздови") имају нижу енергију од атома размештених у кристалној решетки. Кластере је могуће детектовати у аморфној и нанокристалној структури.[20]

Најважније својство кластеризованих структура је одсуство оштрих међукластерских граница, што омогућује динамично преуређивање појединачних кластера. Понашање кластера објашњава се квантно – механичким процесима. Више вредности енергије одговарају чврстим кластерима, а мање вредности енергије одговарају течним кластерима, који немају одређен геометријски облик и лако се преуређују. Пошто нема правилну геометријску структуру, кластер се у почетку раста може понашати као течност. При ниским температурама, T_1 , минимум Gibbs – ове енергије, G , имају само чврсти, а при високим, T_2 , само течни кластери, Слика 2.10. При средњим температурама, T_3 , минимум може одговарати како чврстом, тако и течном стању кластера. Ако је енергетска баријера између та два стања кластера релативно висока, тада оба стања могу постојати истовремено у одређеном температурском интервалу. Интервал температуре, ΔT , у ком егзистирају обе фазе је мера величине кластера. За кластере који се састоје од 10 - 20 атома интервал ΔT износи неколико степени. Код гигантских кластера, око 10^6 атома, интервал температура ΔT је 10^{-3} К. Мали кластери при температурама 20 - 30 К се понашају као течности, а велики као чврста тела. Код кластера средње величине у том температурском интервалу егзистирају обе фазе: тврда и течна.



Слика 2.10 Могуће промене Gibbs – ове енергије кластера у зависности од температуре и тврдоће.

У кластеризованом стању могу постојати метали, легуре, бориди, карбиди, нитриди, оксиди, силициди, фосфати, хидриди, сложена комплексна једињења. Познавање структурних особености атомских кластера омогућује освајање нове класе суперпроводника, диелектрика, магнетних материјала, материјала за нове еколошке изворе енергије, катализатора, антифрикционих превлака, нове класе једињења за фармакологију итд.

Кластеризовано стање обезбеђује уникатне особине материјала. Нпр. карактеристично је да се код кластера који садрже око сто атома мења густина стања електрона у проводној зони.[26] Стабилност кластера објашњава се геометријским (гушће паковање атома) и електронским фактором (релативно стабилна расподела електронске густине). Данас се сматра да је један од најперспективнијих праваца у науци о материјалима добијање материјала чији се кластери састоје од $10^2 - 10^4$ атома.[27]

На крају, треба констатовати да ни један постојећи модел у потпуности не може описати реалну структуру и њену везу са специфичним физичко – хемијским својствима материјала, који се налазе у аморфном, нано и микрокристалном стању.

2.3 Добијање аморфних металних легура

Развијено је више метода за добијање аморфних метала[28]:

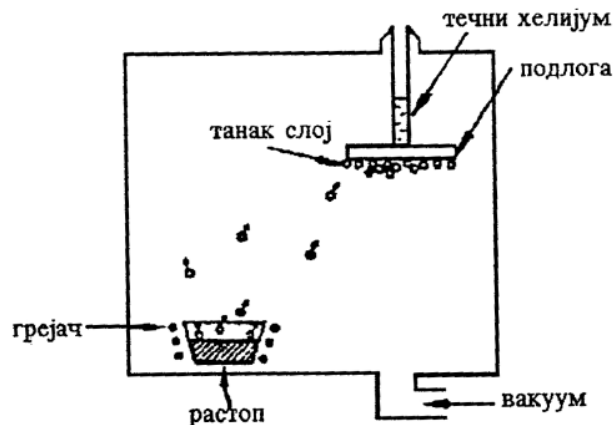
- I. Насумично слагање атома на хладну подлогу методама:
 1. испаравањем метала у вакууму и кондензовањем њихових пара на хладној подлози,
 2. распршивањем метала помоћу високоенергетских атома инертног гаса,
 3. хемијском (као последица хемијске реакције која се одиграва у воденом раствору) или електролитском депозицијом јона (уз присуство спољашњег електричног поља).
- II. хлађење растопа, чиме се атоми замрзну у стању сличном оном у течности и
- III. механичко легирање.

У фази развоја су и нове методе[30]:

- I. ласерско “каљење”,
- II. емисија јона из растопа под дејством електричног поља и
- III. хлађење у електролучној пећи.

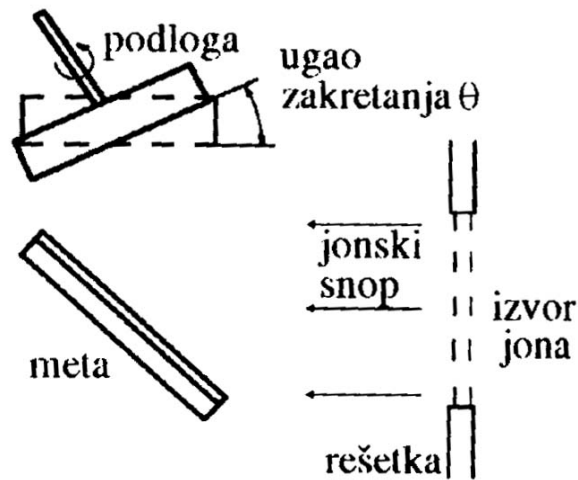
Генерално посматрано, аморфне металне легуре могу се добити различитим физичким и хемијским поступцима. Недостатак свих метода је добијање полидисперзних система са широком расподелом честица по величини.

Методом испаравања метала у вакууму и кондензовање њихових пара на хладној подлози, $< 20\text{K}$, добијају се аморфни филмови или траке метала и легура. Загревани растоп испарава и кондензује се на подлози која се хлади течним хелијумом, $4,2\text{K}$, или течним азотом, 77K , Слика 2.11. Састав легура које се могу добити овим поступком је у знатно широком опсегу.



Слика 2.11 Шема формирања аморфне траке методом испаравања метала у вакууму и кондензовањем пара.

Методом распршивања метала помоћу високоенергетског инертног гаса најчешће се добијају легуре ретких земаља, Sm, La, Ce, Tb, и прелазних метала, Fe, Co, Ni, Cr. Јонским снопом инертног гаса "бомбардује" се изворни материјал, при чему се избацују атоми метала и струјом високоенергетског гаса преносе до подлоге која се хлади, Слика 2.12. Депоновањем се добија филм, превлака или плоча, која има слојевиту структуру. При распршивању последњих слојева долази до загревања претходних, што доводи до њихове релаксације и делимичне кристализације у локалном обиму.[29]



Слика 2.12 Шема формирања аморфног филма распршивањем метала високоенергетским инертним гасом.

Хемијском или електрохемијском депозицијом може се добити низ аморфних легура. Постоји низ хемијских реакција код којих се производи добијају у облику прахова.

Депозицијом атома метала из гасовите фазе могу се добити легуре и једињења у некрystalном стању, чак и за саставе који се не аморфизују при брзом хлађењу растопа. Међутим, производност је мала, а опрема сложена и релативно скупа. Применом ове технике обично се добијају плоче или превлаке мање густине него у случају примене метода брзог хлађења растопа, што условљава ограничења у практичној примени добијених легура.

Депозицијом атома хемијским и електрохемијским путем могу се добити материјали у аморфном стању. Својства и структура материјала добијених физичком, хемијском или електрохемијском депозицијом могу се значајно разликовати од структуре и својстава материјала истог састава добијених брзим хлађењем растопа.

Електрохемијска синтеза омогућује добијање широког дијапазона аморфних металних легура различитог састава, структуре и морфологије. У односу на друге

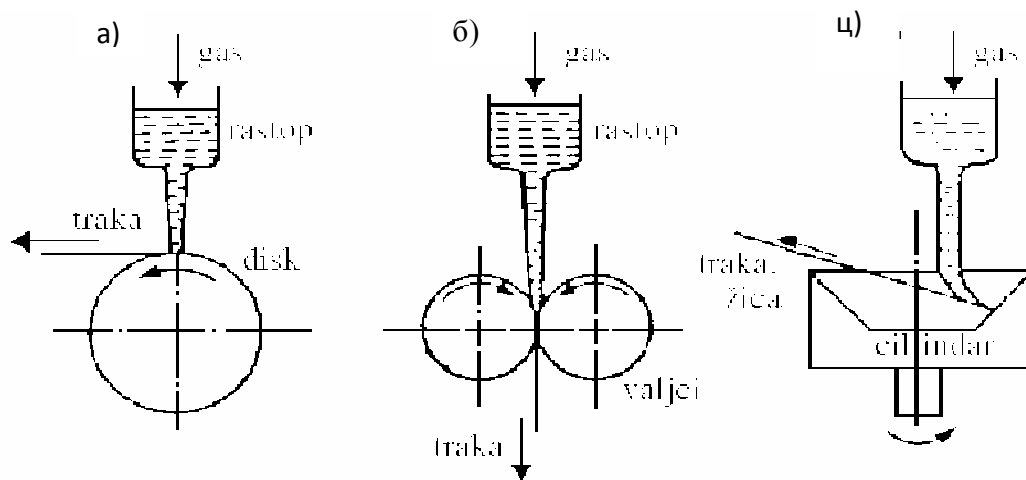
методе, електрохемијским таложењем могу се добити депозити чији састав, структура и својства могу варирати у ширем интервалу.

Највећи утицај на структуру и морфологију талога има густина струје таложења и начин транспорта реагујућих честица до површине катоде, па се због тога могу добити најразличитији метални депозити. При већим густинама струје настају мања кристална зрна због брже нуклеације. Прашкasti талози се обично добијају при веома високим струјама таложења и мањим концентрацијама металних јона у раствору, када је транспорт реагујућих честица спори ступањ. Израженије формирање прашкастих талога најчешће се постиже када се достигне гранична дифузиона струја, смањењем концентрације металних јона у раствору и смањењем температуре. Сви ови фактори смањују и величину честица.

Методама брзог хлађења растопа, у зависности од састава растопа и брзине хлађења могуће је добити различите морфологије, метастабилне фазе, шире области постојања чврстих раствора, аморфне, нано- и микрокристалне структуре. Формирање метастабилних фаза последица је промењених услова нуклеације и раста кристала у потхлађеном растопу.[31 – 42]

Најчешће се користи за добијање легура прелазних метала, Fe, Co, Ni, Pd,..., и металоида, B, Si, P, C,... Да би се избегла кристализација треба остварити брзину хлађења од 10^5 до 10^{10} Ks⁻¹. Методом брзог хлађења могу се добити аморфне металне траке и аморфне металне жице.

Овај поступак развио је на CALTECH – у, Duwes 1960. год., формирајући прву аморфну траку Au₇₅Si₂₅. Сам принцип подразумева истискивање растопа инертним гасом из кварцне или керамичке ампуле на ротирајућу металну површину, чија је улога брзо одвођење топлоте. На Слици 2.13 приказане су различите варијанте метода брзог хлађења за добијање аморфне траке, а), б) и жице, ц).



Слика 2.13 Различите варијанте брзог хлађења при изради аморфних трака:

- а) ротирајућим диском, б) ротирајућим ваљцима и ц) ротирајућим цилиндром.

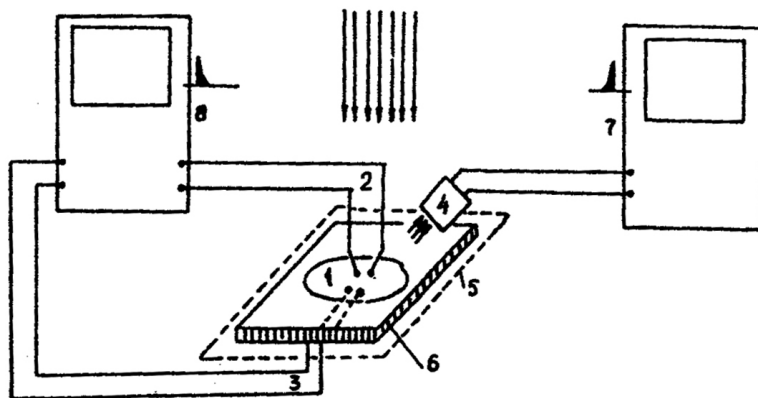
а) Истиснути растоп пада на спољашњу површину диска, која може бити од бакра, челика или легуре бакарцирконијум. При погодно изабраним параметрима (p – притисак инертног гаса, ω_{rot} – брзина реакције диска, T_{rast} – температура растопа) пренос топлоте између растопа и ротирајуће површине је за ред величине бржи од преноса импулса, што омогућава најпре очвршћавање растопа и формирање траке после чега долази до одвајања са површине.

б) Дозирањем растоп пада међу два ротирајућа ваљка, који делују један на други малим притисцима, након чега се формира трака. На овај начин остварено је двострано хлађење (бољи је контакт између растопа и површине диска), али је време хлађења краће и управљање процесом теже.

ц) Калибрисан по облику и количини истиснути растоп се излива на унутрашњу површину ротирајућег цилиндра. Центрифугална сила држи растоп на површини и омогућаје неопходан контакт којим се достижу брзине хлађења до око 10^8 K/s. Овај

процес се обично изводи у комори са заштитном атмосфером (вакуум, аргон, хелијум, азот).

При импулсном дејству ласера, $\tau = 10^{-4} - 10^{-10}$ s, у површинским слојевима материјала дебљине 2 – 80 μ m, може се остварити брзина хлађења, $10^5 - 10^{11}$ Ks $^{-1}$, која је довољна за формирање низа аморфних легура еутектичког типа.[43, 44] За испитивање кинетике аморфизације различитих материјала при дејству ласера, као и за одређивање температурске зависности термофизичких својстава може се користити апаратура приказана на слици 2.14.



Слика 2.14 Блок – шема за испитивање аморфизације дејством ласера:

1 – зона ласерског дејства, 2, 3 – термопарови, 4 – пријемник рефлектованих ласерски зрака, 5 – вакуумска комора са регулисаним загревањем испитиваног узорка, 6, 7, 8 – осцилоскопи.

У последње време интензивно се развијају методе разарања кристалне решетке, којима се могу добити како танки слојеви, тако и масивни узорци и прашови.

Разарање кристалне решетке металних легура спољашњим дејством може се остварити механички, дифузијом у чврстој фази, хидрирање у чврстој фази, и зрачењем, јонско, електронско и неутронско бомбардовање.

Механичким легирањем је такође, могуће добити аморфне легуре мљењем смеше микрокристалних прахова на собној температури у планетарном млину са заштитном атмосфером аргона. Овако добијене легуре могу бити аморфне, нанокристалне и кристалне структуре.

Током процеса мљења долази до интензивне пластичне деформације и материјале, добијене на овакав начин карактерише висок ниво унутрашњих напрезања.[45, 46] Низ аномалних физичких – хемијских својстава материјала условљен је, пре свега, специфичном дефектном структуром.[45] Загревањем долази до прерасподеле и анихилације дислокација.

2.4 Електрохемијско добијање метала и легура

2.4.1 Брзина електрохемијских реакција и пренапетост

Електрохемијско добијање прахова је релативно једноставно и омогућава добијање великог броја аморфних легура различитог састава, структуре и морфологије.

Процес електрохемијског добијања метала (електрокристализација) се од других начина кристализације метала разликује углавном, због постојања двојног електрохемијског слоја на граници фаза метал – раствор. Јако електрично поље двојног електрохемијског слоја и наелектрисања честица које се крећу ка катоди, представљају специфичне услове при уградњи тих честица у кристалну решетку талога.[47 – 52]

На граници фаза које се не мешају, а садрже заједничку компоненту (код метала и раствора соли метала заједничка компонента су јони метала у раствору електролита и јони метала у кристалној решетки), долази до преласка заједничке компоненте из фазе у фазу све док се не изједначе електрохемијски потенцијали те компоненте у обе фазе. Атоми метала, предајући један или више електрона, прелазе са метала у раствор као позитивни јони и обрнуто јони метала из раствора прелазе у чврсту фазу, примајући електроне. Јони метала не распоређују се равномерно по маси раствора. Просторана расподела наелектрисања на граници додира фаза доводи до појаве формирања *електрохемијског двојног слоја*. Ефективна дебљина овог слоја је реда величине неколико ангстрема ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$). Зато двојни слој има значајан капацитет ($10 - 10^2 \text{ \mu F/cm}^2$), а унутар њега делује јако електрично поље интензитета око $10^5 - 10^7 \text{ V cm}^{-1}$. [53]

Успостављена равнотежа је динамичка и за метал урођен у раствор својих јона може се представити једначином:



при чему је у стању динамичке равнотеже брзина у катодном смеру реакције, ν_k , једнака брзини у анодном смеру реакције, ν_a .

Брзина електрохемијских реакција се може мерити непосредно (уколико се зна број размењених електрона у реакцији), јер је брзина одигравања електрохемијске реакције, ν , пропорционална густини струје која протиче кроз ћелију према изразу:

$$\nu = \frac{j}{nF} \quad 2.4.2$$

где је:

$j = \frac{I}{S}$ ($A m^{-2}$) - густина струје, која је дефинисана као однос јачине струје и

површине електроде,

n - број размењених електрона у реакцији и

F - Фарадејева константа.

У стању динамичке равнотеже, односно када систем није повезан на спољашње коло извора константне струје, парцијалне густине струја су једнаке:

$$j = j_a = |j_k| = j_0 \quad 2.4.3$$

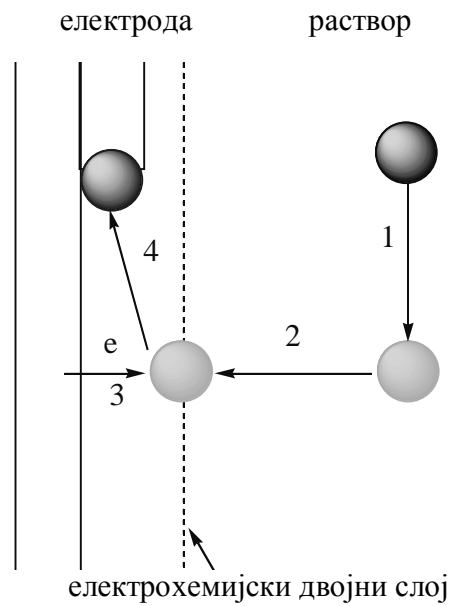
где је:

j_0 ($A m^{-2}$) - густина струје измене.

Вредност j_0 зависи од материјала електроде и стања њене површине.

Електродни процеси су хетерогени и могу се одигравати у неколико ступњева, Слика 2.15.[54] Да би се нека електрохемијска реакција одиграла одређеном брзином, потребно је да се одигра читав низ ступњева за које је потребна одређена енергија активације због чега долази до појаве пренапетости.

Уградњи атома метала у кристалну решетку могу да претходе хемијска реакција у раствору, дифузија јона из дубине раствора на границу фаза електрода – раствор (двојни слој), пренос наелектрисања (који може бити у више ступњева ако се редукује вишевалентни катјон), површинска дифузија и уградња атома метала у кристалну решетку.



Слика 2.15 Могући ступњеви развоја таложења метала:

1. претходна хемијска реакција, 2. дифузија,
3. пренос наелектрисања и 4. уградња у кристалну решетку

У електрохемији се уместо јачине струје примењује густина струје j , Am^{-2} , која је дефинисана као однос јачине струје и површине електроде:

$$j = \frac{I}{S} \quad 2.4.4$$

(конвенцијом је усвојено да позитиван предзнак одговара анодној, а негативан предзнак катодној густини струје).

Када се на електроди одиграва само једна добро дефинисана реакција, разлика између равнотежног потенцијала и потенцијала електроде при протикању струје се назива *пренапетост*, η (V):

$$\eta = E_{(j \neq 0)} - E_{\Gamma(j=0)} \quad 2.4.5$$

Пренапетост у значајној мери зависи од природе метала, од густине струје, стања површине катоде, присуства примеса и других фактора, од којих је неке тешко регистровати. Реакције депозиције метала групе гвожђа, Fe, Ni, Co, имају релативно високе вредности пренапетости и при ниским густинама струје.

Укупну брзину реакције одређује најспорији ступањ. У зависности од тога који је ступањ најспорији могу настати следећи случајеви:

- активациона контрола, када је ограничавајући ступањ пренос наелектрисања (електрохемијска или активациона пренапетост),
- дифузиона контрола, када је ограничавајући ступањ дифузија јона из раствора ка електроди (дифузиона пренапетост),
- мешовита контрола, када су брзина дифузије и преноса наелектрисања истог реда величине,
- реакциона контрола, када је спора хемијска реакција у маси раствора (реакциона пренапетост) и
- уградња атома у кристалну решетку (кристализациона пренапетост).

2.4.1.1 Електрохемијска пренапетост

Ако је ограничавајући ступањ електрохемијске реакције пренос наелектрисања (електрона) на граници фаза електролит – електрода, доминира **електрохемијска пренапетост**. У овом случају веза између густине струје и пренапетости је дата Батлер-Фолмеровом (*Butler, Volmer*) једначином:

$$j = j_a - |j_k| = j_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha_a F \eta_a}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_k F \eta_k}{RT}\right) \right\} \quad 2.4.6$$

где су α_a и α_k привидни анодни и катодни коефицијенти преноса. Вредности привидног коефицијента преноса зависе од типа и механизма реакције.

2.4.1.2 Мешовита електрохемијско – дифузиона пренапетост

Ако је концентрација реагујуће врсте у раствору ограничена и када се повећањем пренапетости ступањ размене наелектрисања толико убрза да постаје упоредива са брзином дифузије, улази се у област мешовите (активационо – дифузионе) контроле реакције, па се једначина (2.4.6) мора кориговати за ефекте дифузионих ограничења.

У случају када је катодна реакција подложна дифузионим ограничењима једначина (2.4.6) се коригује према изразу

$$j = j_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) - \left(1 - \frac{j}{j_d}\right) \exp\left(-\frac{\alpha_k F \eta}{RT}\right) \right\} \quad 2.4.7$$

или

$$j = \frac{j_d \left\{ \exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_k F \eta}{RT}\right) \right\}}{\frac{j_d}{j_0} + \exp\left(-\frac{\alpha_k F \eta}{RT}\right)} \quad 2.4.8$$

где је: j_0 – гранична дифузиона густина струје.

2.4.1.3 Дифузиона пренапетост

Дифузиона пренапетост условљена је смањењем концентрације електроактивне честице у приелектродном слоју, а јавља се као последица мале брзине дифузије у односу на брзину преноса наелектрисања.

Када се реакција одиграва у условима дифузионе контроле, флуks J ($\text{mol s}^{-1}\text{m}^{-2}$), реагујуће врсте у стационарном стању дат је првим Fick – овим законом:

$$J_x = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad 2.4.9$$

где је:

D (m^2s^{-1}) – коефицијент дифузије реагујуће врсте, а
 x (m) – растојање од електроде.

Гранична дифузиона густина струје дата је изразом:

$$j_d = \frac{nFDc}{\delta} \quad 2.4.10$$

где је:

δ - дебљина дифузионог слоја,
 c - концентрација електроактивне врсте у маси раствора.

2.4.1.4 Кристалizaciona пренапетост

Код реакција таложења метала може се јавити још један вид пренапетости, *кристалizaciona пренапетост*. Ова пренапетост је последица дифузије адсорбованих атома метала – адатома по површини, до места уградње у кристалну решетку, или спорог настајања центара кристалizacione, што захтева одређену енергију. До уградње адатома у кристалну решетку може доћи само на оним местима на површини која су енергетски повољна, а то су ивице и углови недовршених кристалних равни и друга места код којих је координациони број адатома већи него на глаткој површини. Број оваквих места је ограничен и адатоми морају путовати до

њих површинском дифузијом. До стабилизације адатома може доћи и нуклеацијом тј. образовањем нових центара кристализације. Неопходан услов за нуклеацију је да концентрација адатома буде довољно висока, односно да је површина пресићена у односу на равнотежну концентрацију.

Повећање пренапетости електроде због ових узрока назива се кристализациона пренапетост (η_k) и дата је једначином:

$$\eta_k = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{ad}}{c_o} \quad 2.4.11$$

где је:

c_{ad} – површинска концентрација адатома при некој густини струје, а
 c_o – концентрација при равнотежном потенцијалу.

Кристализациона пренапетост је углавном мала и јавља се, осим у изузетним случајевима када може бити ограничавајући ступањ, заједно са другим видовима пренапетости.

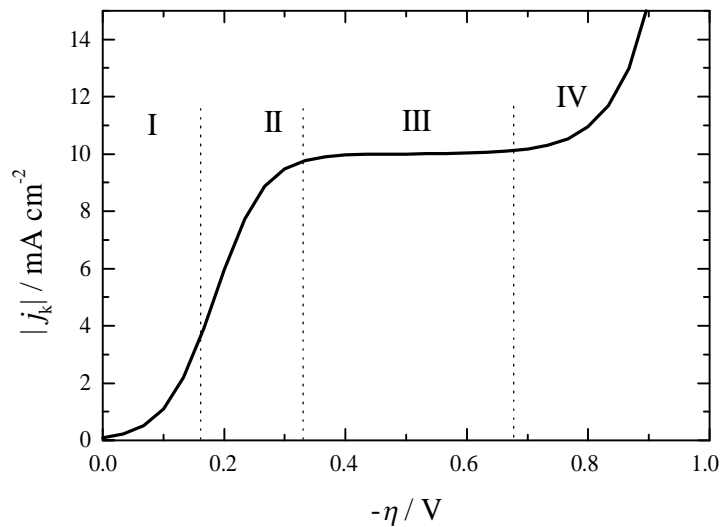
2.4.1.5 Реакциона пренапетост

У случају када је хемијска реакција, која претходи или се одиграва после елекрохемијског ступња, ограничавајући ступањ укупне електро – хемијске реакције може доћи до појаве реакционе пренапетости. У случају реакционе пренапетости може доћи до појаве граничне струје. Разлика између дифузионе и реакционе граничне густине струје се може направити мешањем електролита, пошто је гранична дифузиона густина струја зависна од мешања, а реакциона није.

2.4.2 Поларизационе криве таложјења и растварања метала

А) Поларизациона крива таложјења метала

На Слици 2.16 приказана је веза између густине струје и пренапетости.



Слика 2.16 Катодна поларизациона крива таложјења бакра и издвајања водоника:

- I област електрохемијске пренапетости,
- II област мешовите електрохемијско – дифузионе пренапетости,
- III област граничне дифузионе струје и
- IV област истовременог издвајања бакра и водоника.

У области I размена електрона је спори ступањ. Повећањем пренапетости, реакција таложјења улази у област мешовите, активационо – дифузионе контроле, област II.

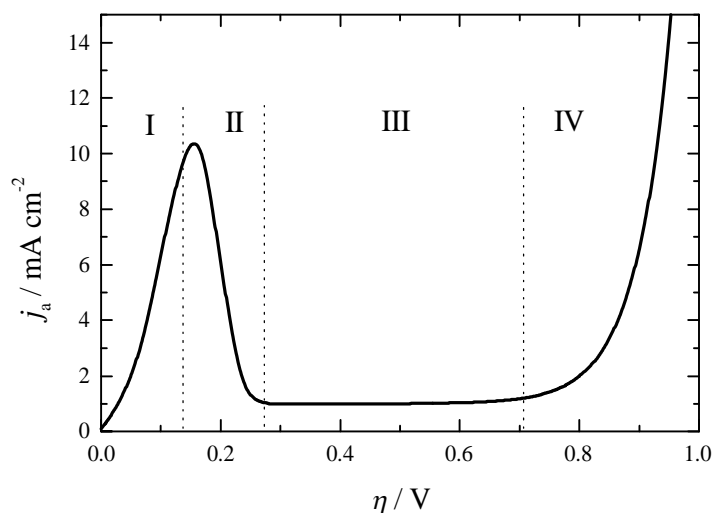
Даљим повећањем пренапетости, реакција улази у област потпуне дифузионе контроле, III. На малим густинама струје, брзина дифузије јона је довољна за попуњавање прикатодног слоја. Повећање густине струје може довести до тога да на

површини електроде концентрација јона постане једнака нула. У овој области густина струје не зависи од пренапетости и та густина струје назива се гранична дифузиона густина струје. Повећање густине струје у области IV је узроковано реакцијом издвајања водоника.

Б) Поларизациона крива анодног растварања метала

При анодном растварању метала ограничавајући ступањ је пренос наелектрисања, јер се растварање одиграва при активационој контроли. Међутим, при одређеним условима, састав, рН вредност температура електролита и у зависности од пренапетости, може доћи до пасивности аноде, тј. знатног успорења растварања, што за последицу има велико повећање напона на спољашњем извору струје, ако се електролиза изводи при константној струји.

На Слици 2.17 је приказан је дијаграм за анодно растварање метала уз појаву пасивизације.



Слика 2.17 Поларизациона крива анодног растварања метала уз појаву пасивације:

- II област формирања пасивног филма,
- III област пасивности и

IV област поновног растварања и једновременог издвајања кисеоника.

У области активног растварања, I, Слика 2.17, одиграва се растварање метала по реакцији:



При некој одређеној пренапетости долази до смањења густине струје, II. У тој области долази до формирања пасивног филма, тј. до пасивације електроде, III. Повећањем пренапетости, густина струје се не мења, јавља се плато, а вредност густине струје је мала реда 10^{-6} до 10^{-4} А см⁻². Вредност густине струје зависи од врсте метала, састава раствора и температуре. Поновни пораст вредности густине струје праћен је променама у пасивном филму, као и паралелном реакцијом издвајања кисеоника, IV.

Најзаступљеније теорије, којима се објашњава појава пасивности, су теорије оксидног филма и адсорпциона теорија. По првој теорији, на површини метала долази до формирања танког изолаторског оксидног филма у интеракцији са растварачем, који смањује брзину растварања метала. По другој теорији, адсорбовани атоми кисеоника блокирају активна места растварања.

Поред пасивности може доћи и до појаве псеудопасивације тј. преципитације слоја соли или хидроксида на електроди услед знатно веће брзине формирања ових једињења (реакцијом између јона метала који се раствара и електролита) од брзине њиховог растварања.

Појава пасивације је, често, непожељна, па је код система где се користе растворне аноде, потребно водити рачуна о томе. Код система, који су склони пасивацији, треба подесити састав електролита додавањем једињења, која спречавају пасивацију, нпр. хлорида.

2.5 Морфологија металних депозита

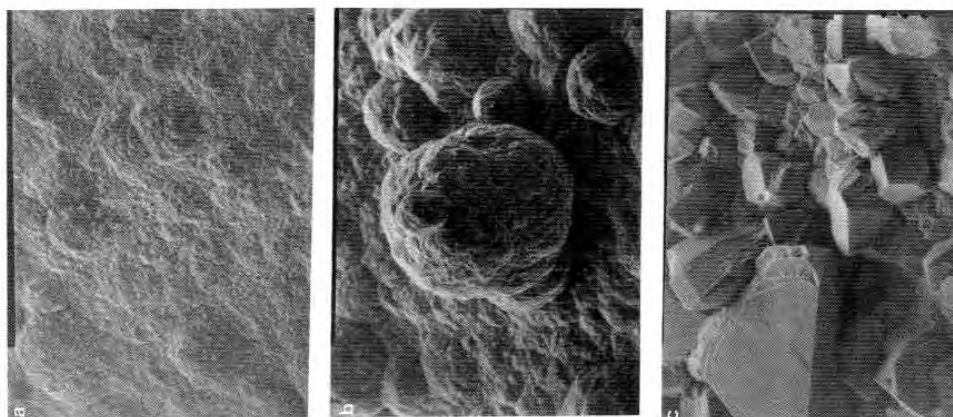
Сви могући ступњеви у реакционом механизму процеса електрохемијског таложења метала, утичу на величину честица, структуру и морфологију депозита. Талог метала може бити гладак и сјајан, а и растресит и прашкаст, а избор одговарајућих услова таложења се врши према томе какав је квалитет талога потребан.

У зависности од услова таложења, као што су састав купатила, густина струје, односно пренапетост таложења, могу се добити компактни и растресити (дисперзни) талози.

Форма кристала зависи од односа брзине раста различитих грана. Морфологија талога зависи од многих фактора као што су оријентација подлоге, кристалографске особине метала који се талози, густине струје таложења, температуре, присуства адитива или нечистоћа итд. Највећи утицај на морфологију талога имају тзв. "примарна расподела струје" и брзина и начин транспорта реагујућих честица до површине електроде.

Компактни талози се добијају из простих раствора и из раствора комплексних соли, таложењем у области активационе контроле, Слика 2.18 а, јер је обезбеђено равномерно допремање и уградња атома метала на целој површини. Подлога на којој се метал талози може утицати на првих неколико слојева металног талога и он може да задржи кристалну структуру подлоге, а колико ће у томе успети зависи од разлике у пречницима атома који се талози и метала подлоге. Што је разлика мања, утицај оријентације подлоге је већи. Величина кристала, као и порозност превлаке се смањују са повећањем пренапетости таложења. Присуство адитива адсорбованих на подлози инхибира уградњу адатома у кристалну решетку или површинску дифузију до места уградње и на тај начин смањује величину кристалних зрна.[55,56]

У области мешовите, активационо – дифузионе контроле, формирање преференцијално орјентисаних равни може бити онемогућено већ малим утицајем дифузије, а добијени талози су поликристални, Слика 2.18 б. На самом почетку активационо – дифузионе контроле таложења, талог метала је мање храпавости и порозности него при активационој контроли таложења, да би касније, са повећањем удела дифузионе контроле, због расподеле струје по микропрофилу електроде, дошло до повећања храпавости талоба уз формирање форми талоба као на Слици 2.18 ц.



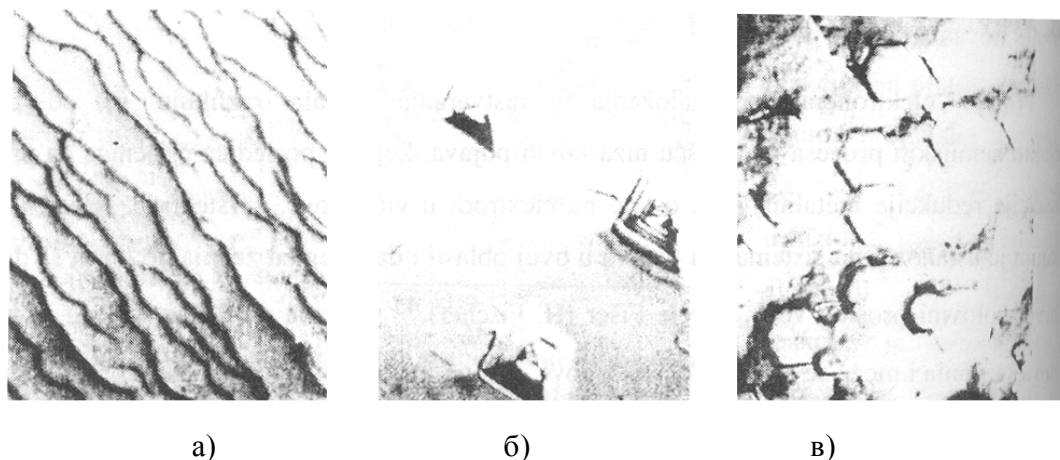
Слика 2.18 Изгледи талоба бакра добијених у области

а) активационе и б) мешовите активационо – дифузионе контроле таложења из

$0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CuSO}_4$ и $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$. Увећање $1000 \times$.

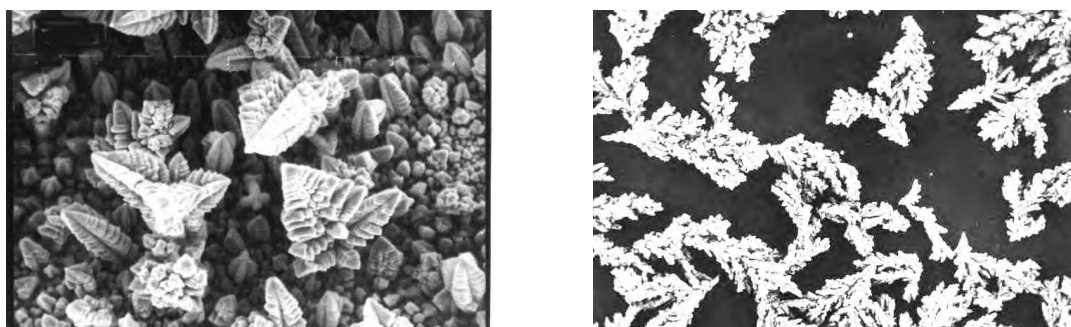
Пренапетост таложења: а) $\eta = -90 \text{ mV}$, б) $\eta = -140 \text{ mV}$ и ц) $\eta = -210 \text{ mV}$. [58]

На Слици 2.19 приказани су различити облици компактних талоба, који се јављају при електрокристализацији метала.



Слика 2.19 Различити облици талога који се јављају при електрокристализацији метала: а) – бразде, б) – пирамиде и в) – блокови.

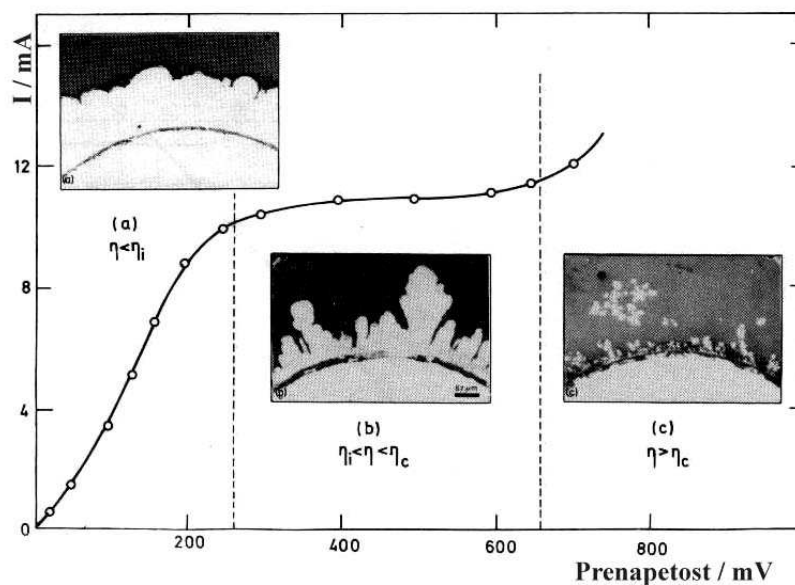
У условима потпуне дифузионе контроле (на платоу граничне дифузионе густине струје) формирају се дисперзни талози. У дисперзне талогне спадају дендрити (талог у облику иглица или грана четинара) и прахови метала. Дендрити, Слика 2.20 а, се јављају као мање или више разгранате форме талога метала. Прахове метала, Слика 2.20 б, чине честице величине од неколико до неколико стотина микрона и у суштини представљају дендритичне форме метала, које су веома слабо повезане са електродом и опадају у електролит. Прахови метала се углавном, јављају при паралелном таложењу метала и издвајања водоника.



Слика 2.20 Изгледи талога бакра добијених у области потпуне дифузионе контроле таложења из $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CuSO}_4$ у $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

Увећање $1000 \times$. Пренапетост таложења: а) $\eta = -300 \text{ mV}$, б) $\eta = -700 \text{ mV}$. [58]

На Слици 2.21 приказан је начин како се мења квалитет исталоженог метала (пример таложења бабра из раствора бакар – сулфата и сумпорне киселине) у зависности од густине струје тј. пренапетости таложења.

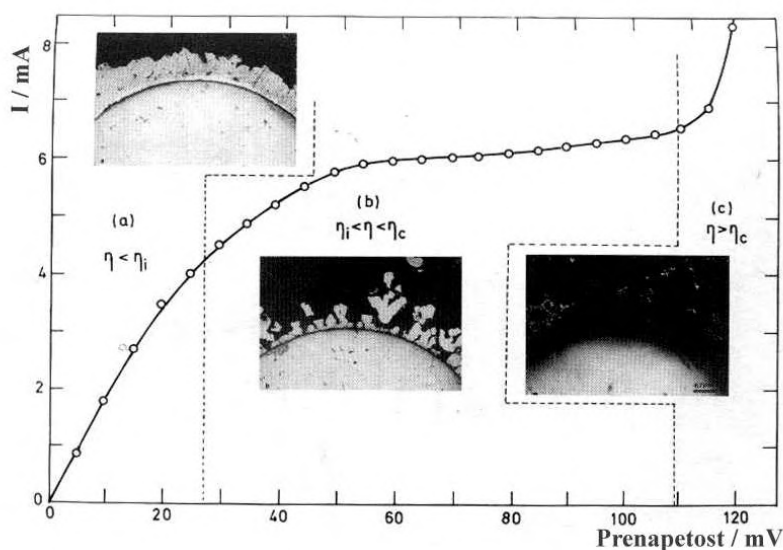


Слика 2.21 Поларизациона крива таложења бабра из $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CuSO}_4$ у $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ и попречни пресеци талога бабра на бакарној жици при различитим пренапетостима таложења: (а) $\eta = -200 \text{ mV}$, (б) $\eta = -300 \text{ mV}$ и (ц) $\eta = -700 \text{ mV}$. [58]

При пренапетостима нижим од -250 mV , која одговара одговарајућим густинама струје, Слика 2.21 а, добијају се компактни, благо храпави талози. При пренапетостима вишим од -250 mV , који одговарају платоу граничне дифузионе струје, Слика 2.21 б, талог је дендритичног облика. При пренапетостима вишим -650 mV , долази до паралелног таложења бабра и издвајања водоника, а талог поприма облик прашкасте форме, Слика 2.21 ц.

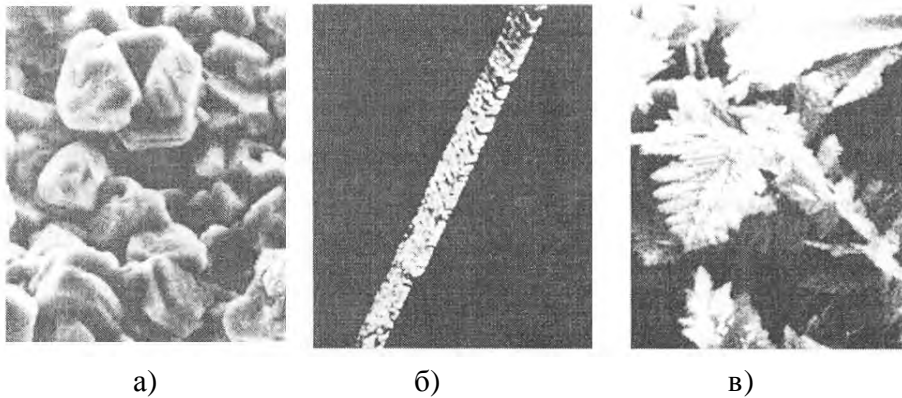
Поред пренапетости, значајну улогу има и природа метала који се таложи. Када су кадмијум и олово у питању, појава дендрита је знатно израженија него када је у

питању бакар. Поларизациона крива таложења кадмијума, Слика 2.22, показује да се при таложењу кадмијума, из раствора кадмијум – сулфата у сумпорној киселини, добијају компактни талози при веома малим пренапетостима, мањим од -20 mV, док се дендритичне форме јављају већ при пренапетостима од око -30 mV.



Слика 2.22 Поларизациона крива таложења кадмијума из $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CdSO}_4$ у $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ и попречни пресеци талоба кадмијума на бакарној жици при пренапетостима таложења од: (a) $\eta = -20$ mV, (b) $\eta = -50$ mV и (c) $\eta = -120$ mV[58]

Вредност пренапетости, при којима долази до формирања растреситих талоба, Слика 2.23, и густина струје измене таложења, су величине које одређује квалитет талоба. При истој густини струје таложења (мањој од граничне дифузионе), квалитет талоба зависи од густине струје измене. Што је мања густина струје измене већа је пренапетост таложења, а добијени талог је мање храпав и мањи су изгледи за појаву растреситих талоба.



Слика 2.23. Различити облици талога који се јављају при електрокристализацији метала: а) – зрна, б) – кончаст талог и в) – дендрити.

Појава дендритичних форми и на нижим пренапетостима је последица знатно веће густине струје измене што условљава знатно већу брзину реакције при мањим пренапетостима и ранију појаву растреситих талога, Слика 2.23 в. Основну теорију раста дендрита дали су Barton и Vockris.[57] Они су дали квантитативно тумачење брзине раста заснивајући га на чињеници да око врха дендрита владају услови сферне, а на остатку дендрита услови површинске дифузије. Показали су да је потребно да протекне извесно време до појаве првог дендрита (индукционо време) и да је то време експоненцијална функција пренапетости.

Кончаст раст јавља се када се поред услова за појаву дендрита, у раствору налази и нека супстанца која се адсорбује само на одређеним кристалним равнима, Слика 2.23 б. За разлику од дендрита, металне конче карактерише велика дужина уз константну попречну димензију кристала.

Када се таложење изводи при високим густинама струје у области дифузионе контроле, када је транспорт реагујућих честица ограничен, јављају се прашкасти талози. Прахови метала су сасвим растресити талози, за које је карактеристичан велики степен расипања, што изазива појаву црне боје. Они су по правилу дендритичног карактера, али су нуклеуси од којих су дендрити потекли слабо везани

за подлогу, тако да и најмања вибрација може изазвати њихово отпадање са површине електроде у електролит.

Када су у питању талози метала у облику праха, оптимална густина струје је знатно већа од граничне дифузионе густине струје, зато што у моменту настајања праха нагло расте реална површина електроде. То доводи до пада реалне густине струје. Овај пад може да буде толики, да густина струје таложена постане нижа од граничне дифузионе густине струје, па тиме и уђе у интервал где се добија груб, али компактан талог. Зато су оптималне густине струје за таложене прахова неколико пута веће од граничне дифузионе густине струје рачунато на глатку подлогу.

Посебну класу прашкастих талоба, представљају тзв. нано честице. То су зрнасти талози настали из тродимензионалних нуклеуса, чији се раст зауставља када достигну нано размере.

Механизам и кинетика таложена легура могу бити веома различити.[59] Према условима контроле процеса таложене легура може бити:

- равнотежно таложене,
- правилно таложене,
- неправилно таложене,
- аномално таложене и
- индуковано таложене.

Када електролит из кога се таложити легура има састав који обезбеђује да су равнотежни потенцијали оба метала једнаки или врло блиски и ако је кинетика таложена слична долази до заједничког таложена оба метала (*равнотежно таложене*). Да би се смањила разлика између стандардних електродних потенцијала метала, који се таложити, потребно је да концентрација просте соли племенитијег метала буде што мања, а концентрација просте соли мање племенитог метала што

већа. Овај проблем се, у пракси, може решити комплексирањем металних јона, што омогућава промену њихове активности, а истовремено довољно велику количину и једног и другог метала у електролиту. Активност јона метала у раствору у присуству комплексирајућег агенса зависи од вредности константи равнотеже реакције формирања комплекса. Да би се вредности равнотежних потенцијала два метала приближиле потребно је да комплексирајући агенс гради стабилније комплексе са јонима племенитијег метала, пошто у пракси најчешће долази до комплексирања оба присутна катјона. Код равнотежног таложења постоји проблем проналажења адекватног комплексирајућег агенса.

Правилно таложење је таложење при коме се добија легура у којој је однос садржаја метала исти као и однос концентрација металних јона у раствору. Садржај електропозитивнијег метала у талогу се може повећати променом параметара који повећавају концентрацију јона метала у дифузионом слоју: смањењем густине струје, повећањем садржаја тог метала у раствору, повећањем температуре и мешањем раствора. У области активационе контроле процеса ово је могуће само при строго одређеним односима кинетичких параметара таложења оба метала. Ако се оба метала таложе у условима дифузионе контроле, таложење је увек правилно, јер су граничне дифузионе струје пропорционалне концентрацији јона у раствору. Овакво таложење се јавља при електрохемијском таложењу легура из раствора простих соли, а знатно ређе при таложењу из раствора комплексних соли.

При *неправилном таложењу* легура добија се састав легуре који не одговара односу компонената у раствору. Најчешће се јавља у условима активационе или мешовите контроле процеса из раствора комплексних једињења. Утицај параметара таложења на састав легуре је знатно мањи него код правилног таложења.

Таложење легуре при ком се прво таложи електронегативнији метал је *аномално таложење*. Добијају се легуре које имају већи садржај мање племенитог метала него што би се очекивало при правилном таложењу. Аномално таложење легура се може

јавити и у растворима простих и у растворима комплексних соли. Карактеристично је за метале из групе гвожђа у комбинацији са електронегативнијим металом.

Индуковано таложење односи се на случајеве таложења метала који у чистом стању не могу да се добију из водених раствора, као што су нпр. волфрам, молибден и германијум.[59] Ови метали могу да се таложе у присуству метала из групе гвожђа. Механизам овог таложења још увек није с поузданошћу утврђен. У случају оваквог таложења најтеже је предвидети утицај појединих фактора на састав сталожене легуре.

Састав електролитичке легуре зависи од много променљивих величина од којих су најважније:

I Састав купатила

- а) укупна концентрација метала који се таложе
- б) однос концентрација метала који се таложе
- в) концентрација комплексирајућег реагенса
- г) рН вредност купатила
- д) присуство додатака

II Технолошки параметри

- а) густина струје
- б) температура
- в) мешање раствора или покретање катоде

III Различите променљиве величине

- а) катодно искоришћење струје
- б) облик катоде
- в) основни метал
- г) дебљина талога
- д) врста струје којом се изводи таложење.

Од свих променљивих највећи значај има концентрација оба метала. Састав легуре може варирати променом концентрације у раствору једног или оба метала. Однос концентрација се може одржавати константним, а мењати укупан садржај метала у раствору. Повећање концентрације основне компоненте легуре у раствору доводи до повећања њеног садржаја у легури.

Утицај густине струје је најзначајнији технолошки параметар и он се највише може запазити код правилног таложења. Са порастом густине струје расте садржај неплеменитијег метала.

Са променом температуре мења се вредност равнотежних потенцијала, вредност поларизације, концентрација раствора у прикатодном слоју (повећава се брзина дифузије), катодно искоришћење струје итд. У случају правилног таложења са порастом температуре расте садржај племенитијег метала у легури због промене концентрације у прикатодном слоју. Код неправилног и анаомалног таложења утицај температуре није једнозначан. Међутим, у случају индукованог таложења, пораст температуре доводи у легури до праста садржаја оног метала који се из раствора чисте соли не може таложити.

У растворима који се не мешају није могуће остварити хомоген састав легуре преко целе површине, па је потребно или мешати раствор или покретати катоду.

При таложењу легура тешко се постиже да њен састав буде исти по целој површини, јер није иста густина струје по целокупној површини катоде. Ако се таложе дебеле превлаке, састав по слојевима је, такође, различит.

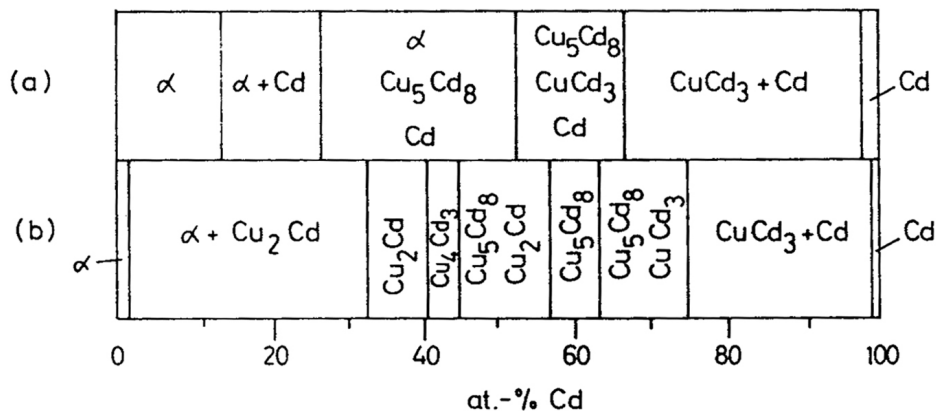
Природа основног метала може да утиче на састав легуре. Нпр. цинк се не може лако таложити на ливено гвожђе из цијанидних раствора, а из киселих раствора може. Природа струје одражава се на састав раствора. Употребом реверсне струје при

таложењу легуре бакар-олово, добија се легура са знатно већим садржајем бакра него при раду са једносмерном струјом.

Издвајање водоника у неким случајевима доводи до промене структуре и физичко механичких особина талоба. Укључујући се у кристалну решетку метала, водоник повећава унутрашња напрезања, а долази и до стварања пора, што узрокује водоничну кртост. Овај ефекат је нарочито изражен код метала из групе гвожђа.

2.6 Поређење фазних структура легура добијених различитим поступцима

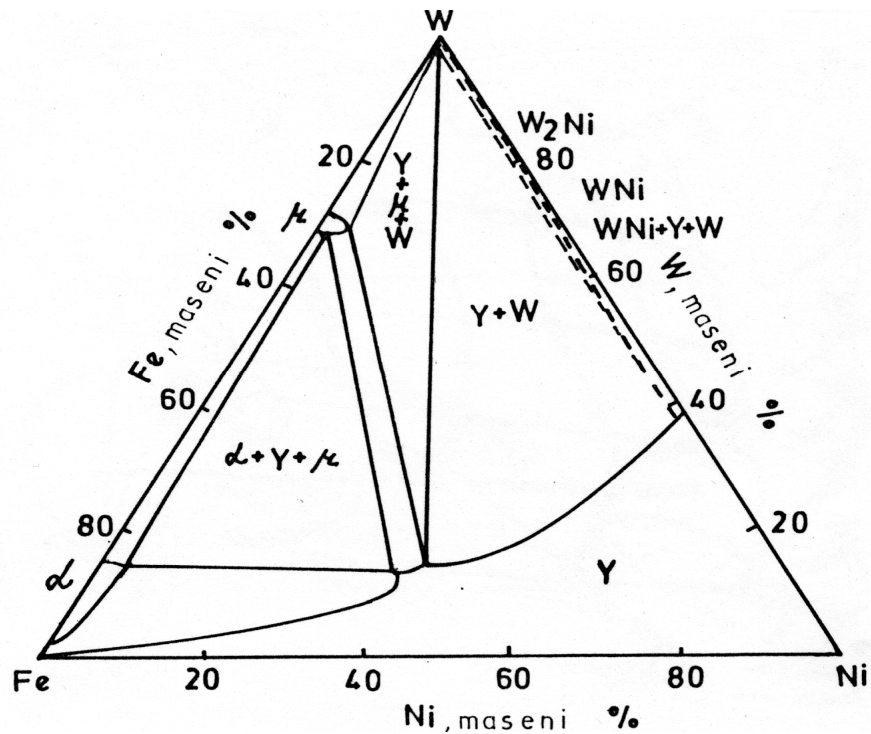
Микроструктура легура зависи од начина добијања. Фазна структура легура, добијених различитим поступцима од истих полазних супстанци, могу значајно да се разликују. Електрохемијском депозицијом могу да се формирају фазе, које уопште не постоје у легурама добијеним металуршким поступцима. Често, фазни састав електродепозицијом добијених легура, не одговара равнотежном дијаграму стања. Обично су померене и области концентрација, у којима егзистирају одређене фазе. На Слици 2.24 се види да се разликују области концентрација, у којима егзистирају одређене фазе легура бакра и кадмијума, добијене термичким и електрохемијским путем.[60] Такође, види се да електродепозицијом не настају интерметална једињења Cu_2Cd и Cu_4Cd_3 .



Слика 2.24 Поређење фазног састава легура Cu и Cd добијених електрохемијским, а, и термичким поступком, б.

Претпоставља се да кодепозиција нечистоћа, током електродепозиције легура, утиче на формирање нових фаза.[61] Таложeње нечистоћа узрокује и настанак ситнозрних талoга са великим унутрашњим напрезањем и деформисаном кристалном решетком.

Тернерни дијаграм легуре Ni, Fe и W, још увек није у потпуности, у свим концентрационим областима, детерминисан. Winslow је начинио непотпун тернерни дијаграм легуре Ni, Fe и W.[62] Према овом дијаграму, на собној температури, у легури Ni, Fe и W, егзистирају следеће фазе: α , μ , γ , ω , WNi_4 , W_2Ni , WNi . α представља μ је W_6Fe_7 , док је γ , WFe_2 , FCC фаза чврстог раствора гвожђа и волфрама у никлу.



Слика 2.25 – Изотермални пресек дијаграма стања легуре W – Ni – Fe.[63]

2.7 Депозиција и карактеризација легуре никла, гвожђа и волфрама

Чист волфрам и чист молибден не могу се добити електрохемијском депозицијом из водених раствора. Међутим, ако водени раствори волфрамата или молибдата, садрже јоне метала групе гвожђа, могу се добити волфрамове или молибденеве легуре са металима групе гвожђа.[64]

М. L. Holt и L.E. Voaler[64] су претпоставили да електродепозиција узрокује формирање превлаке која се састоји од наизменичних слојева волфрама и метала групе гвожђа.

Предложени механизам заснован је на хипотези о формирању мешовитог комплекса јона метала групе гвожђа и волфрама, који садржи јоне у електролиту или на површини катоде. После тога, овакви јони се лакше редукују до појединачних метала на катоде. [65,66] Присуство мешовитих комплекса још увек није експериментално доказано.

Chassing et al.[67] претпостављају да се молибдати и волфрамати постепено редукују, на катоде, до четворовалентних оксида, који се, затим, редукују само адатомима метала из групе гвожђа.

Истраживања механизма депозиције Мо, са металим атомима метала из групе гвожђа, из цитратног електролита, довела су до хипотезе, која се базира на адсорпцији и каталитичкој реакцији редукције молибдатних врста.[68 – 70] Према овом моделу, врсте $[\text{Me(II)HCit}]^-$ катализују редукцију молибдата формирајући адсорбовани реакциони интермедијар $[\text{Me(II)HCit} - \text{MoO}_2]_{\text{ads}}$. Овај модел је заснован на чињеници да је таложење Мо могуће само уз присуство јона метала из групе гвожђе.

Обрадовић и сарадници[71], претпостављају да се, током депозиције волфрама и никла из амонијум – цитратног електролита, дешавају две паралелне реакције: депозиција никла из амонијум – цитратних комплекса и редукција протонизованог волфрам – цитратног комплекса, са више од једног протона, до ниже валентних оксида. Део резултујућих Ni(0) адатома дифундује дуж површине, достижући ниже валентни волфрам – цитратни комплекс, који се, затим, редукује до металног волфрама. Аутори[71] предлажу да однос брзина, ове две реакције, детерминишу хемијски састав, микроструктуру и морфологију добијеног депозита. Хемијски састав и микроструктура депозита не зависе од интензитета паралелне реакције издвајања водоника. Међутим, брзина издвајања водоника има утицаја, у једном делу, на морфологију и на искоришћење струје депозиције легура.

M. Donten et al. [72] су електродепоновали аморфне структуре глатких, добро – адхезивних превлака никал – гвожђе – волфрам легура из цитратног купатила, на Си и челичним катодама, на густинама струје од 35 до 70 mAsm⁻². При садржају гвожђа од 50 ат.%, добијамо превлаке са најбољим особинама. Електродепозиција са пулсирајућом струјом даје глатке и много униформније превлаке, које садрже до 35 ат.% волфрама. Тврдоћа легура се повећава са повећањем садржаја волфрама.

F. He et al.[73] су добили глатке добро – адхезивне превлаке никал – гвожђе – волфрам легура из цитратног купатила, на Fe и челичним катодама. Свежи депозити са 18 теж.% волфрама су кристалне FCC структуре никла, док они са 35 теж.% и 55 теж.% волфрама су аморфне фазе. Превлаке Fe, Ni и W легура са 55 теж.% волфрама, након третирања на погодним температурама, могу имати одличне вредности за тврдоћу и отпорност на хабање. Депозити са 18 теж.% волфрама имају високу корозиону отпорност. Међутим, легуре са 35 теж.% волфрама показују, уопште, супериорне особине.

Електродепозицијом из цитратног раствора, P. Esther et al.[74] су добили глатке нанокристалне превлаке Ni, Fe и W легуре, без пукотина, са добром пријемчљивошћу на субстрату (бакар и нерђајући челик), који су у природи зрнасте. Повећање концентрације цитрата узрокује опадање садржаја никла и повећање садржаја волфрама у филму. Сви депозити који садрже нанокристале FCC чврстог раствора гвожђа и волфрама у никлу. Повећање садржаја волфрама, од 7,0 до 18,2 теж.%, у легури, узрокује смањење средње величине кристала, од 38,7 до 24,6 nm, и повећање унутрашњих микронапрезања, од 5×10^{-4} до 10×10^{-4} .

Депозити са 14 теж.% волфрама показују најбоље вредности густине засићења магнетног флуksа меких магнетних материјала, $B_s = 0,99T$ и коерцитивност, $H_c = 8 Oe$. Како садржај волфрама расте, густина засићења магнетног флуksа се смањује, а коерцитивност расте.[74] Легуре Ni Fe и W са већом концентрацијом никла, ≥ 80

ат.%, и садржајем гвожђа мањим од 7 ат.%, показују нижу вредност Curie – еве температуре, $T_c \leq 190\text{K}$. [75]

K. R. Sriraman et al. [76, 77] су електродепоновали глатке превлаке легуре никла, гвожђа и волфрама, на Cu и нискоугљеничним челичним субстратима, са малим садржајем легирајућих елемената, из цитратног раствора у присуству натријум сахарина и натријум – лаурин – сулфата. Пронашли су да повећање густине струје електродепозиције, од 50 до 200 mAcm^{-2} , резултује повећање садржаја волфрама, од 0,22 до 10,39 ат.%, и гвожђа, од 15,8 до 24,58 ат.%, и смањење величине зрна кристала FCC фазе чврстог раствора гвожђа и волфрама у никлу, од 15 до 2 nm. Отпорност према корозији се повећава са садржајем волфрама све до 9,20 ат.%, а затим, опада.

S. J. Mun et al. [78] су електродепоновали превлаке Ni, Fe и W легуре, на густини струје од 60 mAcm^{-2} и $t = 50^\circ\text{C}$, из цитратног раствора у присуству 2 – butan – 1,4 diol и натријум лаурина, на угљенично – челичној катоди. Садржаји гвожђа и волфрама у легури се повећавају са повећањем концентрације Fe^{2+} јона у раствору. Површинске пукотине се смањују са повећањем садржаја гвожђа у раствору. Микротврдоћа добијених узорака незнатно се повећава са повећањем садржаја волфрама у депозиту. Повећањем температуре, нарочито на 500°C , невероватно се побољшава микротврдоћа легура. Међутим, на температурама изнад 500°C , микротврдоћа се упадљиво смањује са повећавањем величине зрна.

Наноструктурни материјали се јављају у метастабилном стању. Одгревањем (жарењем) и млевењем мења се микроструктура, а самим тим и њихове физичке и хемијске особине. Одгревање на релативно нижим температурама узрокује структурну релаксацију, што на вишим температурама узрокује кристализацију материјала. Микроструктурне промене током релаксације и кристализације, индукују промене механичких, електричних и магнетних особина материјала, као и промене корозије, топлотне стабилности и каталитичке активности. [79 – 83]

Циљеви овог рада су електрохемијско добијање наноструктурних Ni, Fe и W легура, које имаје адекватне магнетне карактеристике, из цитратно – амонијачних раствора, који нису штетни за околину, и утврђивање ефеката мљења и одгревања, на различитим температурама, на њихову микроструктуру и магнетне особине.

2.8 Својства аморфних металних легура

Својства аморфних легура се знатно разликују од свијстава метала у кристалном стању, посебно електрична и магнетна својства. Она зависе од стабилности аморфног стања и мењају се са температуром. Аморфно металне легуре, као и друга чврста тела, на собној температури и релативно малим напрезањима показују **особину еластичности**. Такође, имају знатно израженија **магнетноеластична својства** у односу на друге магнетне материјале. Та својства су уско повезана са појавом магнетострикције (промена димензија магнетног материјала изложеног дејству магнетног поља) и јако зависе од локалног уређења, као и од накнадног одгревања и структурне релаксације. Аморфне металне легуре (АМЛ) имају добра **магнетна својства**.

2.8.1 Еластична својства

У аморфним металним легурама постоји јединствена комбинација својстава велике чврстоће, добре обрадљивости и високе вредности јачине на кидање. Њихова чврстоћа је већа од чврстоће најјачих кристалних легура, па се велика пажња поклања проучавању металних стакала под оптерећењем, посебно са гледишта утврђивања основних механизма деформације и дефеката који при томе настају.

Код неких аморфних легура на бази гвожђа, утврђена је корелација између величине релативне деформације и релативне промене електричне отпорности, као и да на

собној температури и при релативно малим напрезањима легуре показују еластична својства.

Експериментално одређене вредности модула еластичности, модула смицања и запреминског модула еластичности помоћу резонантних ултразвучних и статичких метода ниже су за аморфно него за кристално стање, што се објашњава мањом вредношћу средње силе међуатомског дејства у аморфном стању у поређењу са кристалним. Структурна релаксација доводи до повећања вредности модула еластичности за неколико процената.[84]

2.8.2 Магнетноеластична својства

Аморфне металне легуре имају израженија магнетноеластична својства у односу на друге магнетне материјале, што чини ове легуре погодним за израду претварача и сензора. Механичко напрезање може знатно изменити магнетна својства металних стакала (криву магнетнећа и криву хистерезиса), а исто тако и магнетно поље може утицати на механичка својства (промену Young – овог модула еластичности, ΔE_Y – ефекат).

Магнетноеластична својства су повезана са појавом магнетострикције (промена димензија магнетног материјала изложеног дејству магнетног поља). Магнетострикција јако зависи од локалног уређења и од накнадног одгреања релаксације структуре. На Curie температури услед престанка намагнетисаности и магнетострикција тежи нули. Young – ов модул еластичности јако зависи од стања намагнетисаности траке, ΔE_Y – ефекат. Овај ефекат је изазван допунском магнетострикционом деформацијом, условљеном померањем доменских зидова и ротацијом вектора магнетизације M у домену, под дејством спољашњег напрезања.

Магнетноеластични ефекти могу по интезитету надмашити ширење узорка услед термичког осциловања атома. Легуре, где се ова два ефекта компензују, називају се

инвар легуре (Fe – В [85], Fe – Р, Gd – Co, $(\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z)_{90}\text{Zr}_{10}$, $(\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z)_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ [28], итд). Ова компензација је углавном, изражена при температурама материјала испод Curie температуре, $T < T_c$, док при температурама изнад Curie температуре, $T > T_c$, магнетострикција незнатно утиче на тоplotно ширење.

2.8.3 Електрична својства

Аморфни метални материјали имају на собној температури знатно већу специфичну електричну отпорност у поређењу са материјалом истог састава у кристалном стању. У интервалу температура, где не долази до структурне релаксације и кристализације, температурски коефицијент електричне отпорности има мале вредности. Веће вредности електричне отпорности аморфних металних легура у поређењу са њиховим кристалним аналозима, узроковане су додатним расејањем проводних електрона на неуређеној структури легура. Са повећањем несређености, уочава се тенденција смањивања температурског коефицијента електроотпорности све до негативних вредности. Различите вредности специфичне електричне отпорности и температурског коефицијента електричне отпорности имају аморфне металне легуре истог хемијског састава добијене различитим технологијама.

Вредности специфичних електричних отпорности аморфних металних легура, ρ , налазе се у интервалу $0,8 \mu\Omega\text{m} - 4,2 \mu\Omega\text{m}$, [86] на собној температури, и оне су исте као и вредности које имају течни метали, па се за објашњење електронског транспорта у аморфним металним легурама, користи модел за течне метале. [87]

Према овом моделу, долази до еластичног расејања проводних s – електрона прелазних метала на потенцијалним баријерама неуређене структуре аморфне металне легуре. Специфична електрична отпорност дата је изразом:

$$\rho = \frac{30\pi^3 h^3}{me^2 k_F^2 E_F \Omega} S_\tau (2k_F) \sin^2 \eta_2(E_F) \quad 2.8.1$$

где су:

E_F – Fermi ниво,

k_F – Fermi таласни вектор,

Ω – атомска запремина

$\eta_2(E_F)$ – фазни померај који описује расејање проводних електрона на јонима

$S_\tau(2k_F)$ – структурни фактор који одређује температурну зависност отпорности.

За једновалентне системе вредност отпорности израчунате за слободне електроне са дужином слободног пута једнаком међуатомском растојању износи око $2 \mu\Omega\text{m}$. Ова вредност одговара вредности критичне отпорности ρ_c при којој се мења знак температурског коефицијента. Услед повећања температуре локализовани електрони долазе у гранично стање и буду термички побуђени, па број проводних електрона расте са повишењем температуре. Вредност критичне отпорности $\rho_c = 1,5 - 2 \mu\Omega\text{m}$ одредио је Mooi.[88]

Tsui[89], је, касније, показао да се вредности критичне отпорности ρ_c крећу у интервалу $0,3 - 4 \mu\Omega\text{m}$. Уводећи у израз за Boltzmann – ову проводност корекциони члан за квантне интерференционе ефекте, који су последица нееластичних судара електрона, Tsui је добио следећи израз за критичну отпорност:

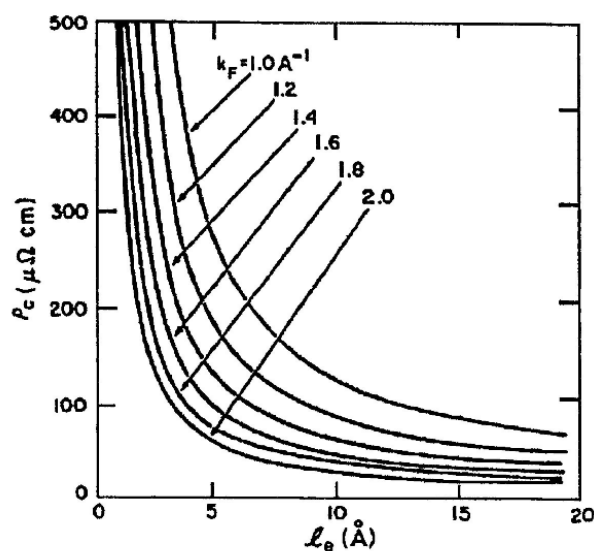
$$\rho_c = \rho_B(0) \left[1 - \frac{3}{(k_F l_e)^2} + \frac{6,75}{(k_F l_e)^4} \right]^{-1} \quad 2.8.2$$

где је:

$$\rho_B(0) = \frac{3\pi^2 h}{e^2 k_F^2 l_e} \text{ – Boltzmann – ова специфична електрична отпорност на } 0\text{K, а}$$

l_e – средња дужина слободног пута између два еластична судара електрона.

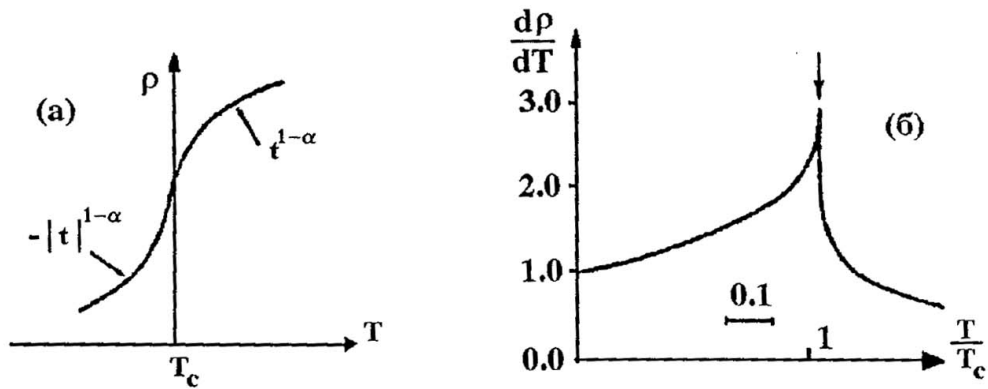
Ова зависност приказана је на Слици 2.26.



Слика 2.26 Зависност критичне специфичне електричне отпорности од средње дужине слободног пута за различите вредности Fermi таласног вектора.[89]

Нумеричком анализом експериментално добијених података за легуре на бази 3d – метала показано је да постоји и допринос d – електрона механизму проводности[90 – 92]. Експерименти [93 – 97], су показали да функција $d\rho/dT$ има максимум у околини Curie – еве температуре T_c , што је предвиђено у теоријском моделу специфичне електричне отпорности феромагнетних материјала од стране Valberg – а и Helman – а [98], Слика 2.27.

Све ово указује на постојање расејања проводних електрона на магнетним (магнетним спинским таласима). На Curie температури ово расејање престаје и долази до смањења температурског коефицијента електричне отпорности.



Слика 2.27 (а) Промена нагиба криве $\rho(T)$ на Curie температури T_c и (б) максимум првог извода $d\rho/dT$ у околини T_c [89]; t је α је

Kaul[99] је показао да се магнетни удео електричне отпорности састоји од два члана:

- удео због некохерентног расејања, који је последица аморфне структуре ($\propto T^{\frac{3}{2}}$),
- удео услед еластичног расејања ($\propto T^2$).

Резултати испитивања зависности специфичне електричне отпорности феромагнетних металних стакала[99], у интервалу температура од T_{\min} до Curie температуре T_c може применити Matisen - ово правило, о суми различитих компоненти којим је могуће укупну специфичну електричну отпорност (ρ_{ukupno}), написати као збир више компонената:

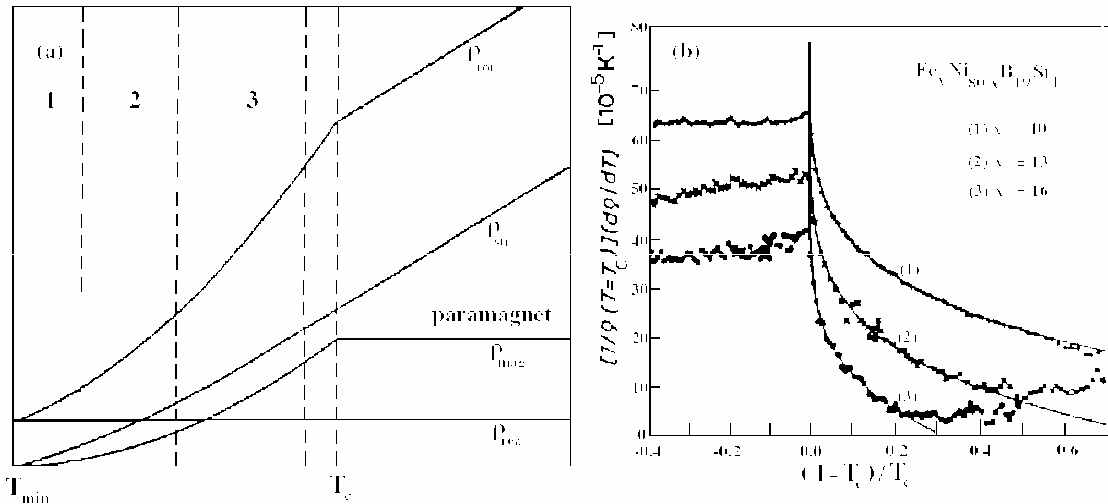
$$\rho_{ukupno} = \rho_{rez} + \rho_{struk} + \rho_{mag} \quad 2.8.3$$

где је:

ρ_{rez} – резидуална отпорност на T_{min}

ρ_{struk} – отпорност која је последица расејања електрон – фонон

ρ_{mag} – отпорност која је последица интеракције електрон – магнон, Слика 2.28.



Слика 2.28

а) Модел специфичне електричне отпорности $\rho_{укупно}$ за ниске (1), средње (2) и високе (3) температуре[100] и

б) зависност нормализоване вредности првог извода специфичне електричне отпорности $(d\rho/dT)$ од температуре за аморфну легуру $Fe_xNi_{80-x}B_{19}Si_1$, $x = 10,13,16$. [101]

Зависност специфичне електричне отпорности од температуре у интервалу од T_{min} до T_c може да се представи изразом:

$$\rho_i = A_i + B_i \cdot T + C_i \cdot T^{\frac{3}{2}} + D_i \cdot T^2 \quad 2.8.4$$

Нумеричком анализом експерименталних података у температурном интервалу 10 – 1000K[100] одређивани су коефицијенти A , B , C и D , за аморфне траке на бази кобалта.

У свим температурним интервалима коефицијенти A_i и C_i имају вредности:

$A_i = \rho_{rez}$ и $C_i = 0$, Слика 2.28.

За остале интервала одређене су следеће зависности:

1) ниске температуре ($T_{min} \leq T \leq T_c$)

$$\rho_1(T) = A_1 + D_1 \cdot T^2; \quad \rho_{struk} + \rho_{mag} = D_1 \cdot T^2 \quad 2.8.5$$

Веома је тешко раздвајање структурног и магнетног члана електричне отпорности на основу нумеричких података, јер су оба члана истог реда величине.

2) средње температуре ($0,2 T_c \leq T \leq 0,5 T_c$)

$$\rho_2(T) = A_2 + B_2 \cdot T + D_2 \cdot T^2; \quad \rho_{struk} = B_2 \cdot T; \quad \rho_{mag} = D_2 \cdot T^2 \quad 2.8.6$$

$B_2 \gg D_2$, па је структурни удео електричне отпорности најмање за ред величине већи од магнетног.

3) високе температуре ($0,5 T_c \leq T \leq 0,9 T_c$)

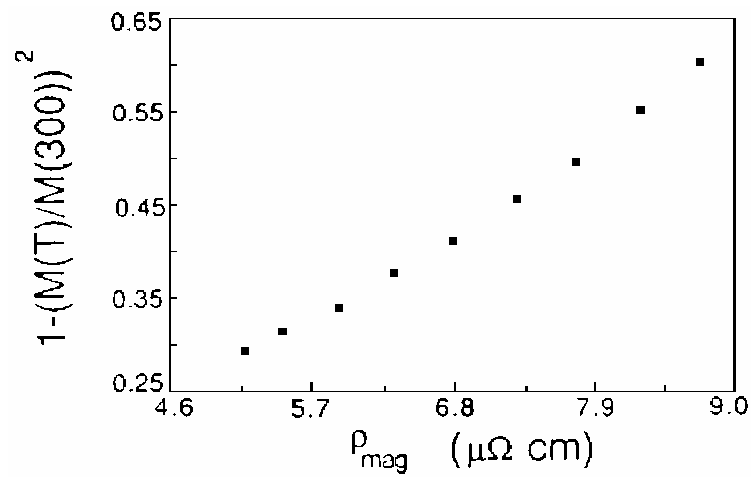
$$\rho_3(T) = A_3 + B_3 \cdot T + D_3 \cdot T^2; \quad \rho_{struk} = B_3 \cdot T; \quad \rho_{mag} = D_3 \cdot T^2 \quad 2.8.7$$

У овом температурском интервалу раздвајање структурног и магнетног удела је добро.

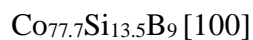
У интервалу високих температура (испод T_{Curie} температуре) магнетни део специфичне електричне отпорности зависи од магнетизације, Слика 2.29:

$$\rho_{mag} \propto [M^2(0) - M^2(T)] \quad 2.8.8$$

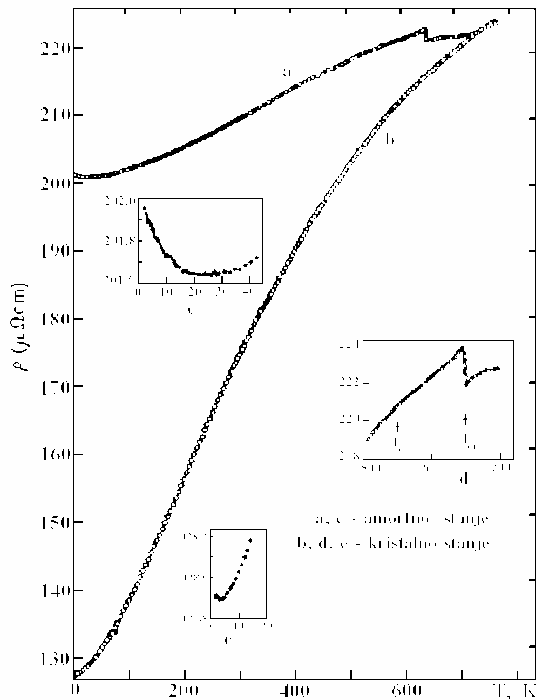
Испитивања температурске зависности специфичне електричне отпорности низа аморфних легура различитог састава, су показала да температурски коефицијент електричне отпорности има мале вредности у интервалу температура где не долази до структурне релаксације и кристализације. Са повећањем несређености, уочава се тенденција смањивања температурског коефицијента електричне отпорности све до негативних вредности.



Слика 2.29 Зависност магнетног удела специфичне електричне отпорности од нормализоване магнетизације близу Curie температуре, $T \leq T_C$, за аморфну легуру



Слика 2.30 показује температурску зависност специфичне електричне отпорности легуре $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ (METGLAS 2826 – произвођач Allied Company USA), која је карактеристична за феромагнетна метална стакла са позитивним температурским коефицијентом електричне отпорности.



Слика 2.30 Промене специфичне електричне отпорности од температуре за легуру $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ (METGLAS 2826): а) грејање, б) хлађење, ц) нискотемпературни минимум аморфног стања, д) одређивање Curie температуре, T_C и температуре кристализације T_{cr} , е) нискотемпературни минимум кристалног стања.[102]

На Слици 2.30 се уочавају:

- крива пораста специфичне електричне отпорности аморфне структуре (а),
- смањење отпора рекристалисале легуре при хлађењу (б).

Запажа се велика разлика у величини отпорности ова два стања. На исечцима су приказани карактеристични:

- ✓ минимуми отпорности аморфног (ц) и кристалног (е) стања при температурама блиским апсолутној нули;
- ✓ приметан пад отпорности при температури кристализације T_{cr} (д).

Обележена је и Curie температура, T_C , при којој се може приметити извесна промена нагиба криве услед престанка промене магнетног удела специфичне електричне отпорности, ρ_{mag} на температурама изнад Curie.

Нискотемпературни минимум се запажа код свих феромагнетних и неких антиферомагнетних легура типа прелазни метал – металоид (ТМ – М) и налази се обично испод 20К.

2.8.4. Термоелектрична својства

Контактна разлика потенцијала се јавља при додиру два метала, што се може објаснити Lorentz – овом електронском теоријом.[103] Ако узмемо два материјала са различитим концентрацијама проводних електрона ($n_2 > n_1$), на рачун хаотичног топлотног кретања електрона, при додиру, долази до дифузије проводних електрона у оба смера: број проводних електрона, који се пренесе из првог материјала у други једнак је $N_1 = n_1 S l / 6$, а из другог у први $N_2 = n_2 S l / 6$, при чему се претпоставља да је средња дужина слободног пута l , истог реда величине за оба материјала, а S је површина контакта два материјала. Обзиром да је $n_2 > n_1$, већи броја проводних електрона прелази у први материјал, који постаје негативно наелектрисан. Други материјал постаје позитивно наелектрисан, услед некомпензованог просторног наелектривања позитивних јона у чворовима кристалне решетке. Том приликом се формира електрично поље које се супротставља дифузији проводних електрона. Протицање електрона престаје, када се ова два дејства уравнотеже.

Контактна разлика потенцијала, једнака је производу интезитета електричне струје и отпорности контактеног слоја:

$$U = R I = \frac{m^* \bar{v}_T^2 (n_2 - n_1)}{6e} \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right). \quad 2.8.9$$

За случај класичне електронске теорије (средња енергија термалног кретања електрона је $\bar{\epsilon}_T = m^* \bar{v}_T^2 / 2 = 3kT/2$, па је контактна разлика потенцијала:

$$U = \frac{kT}{2e} \left(\ln \frac{n_2}{n_1} \right). \quad 2.8.10$$

Као што се види из претходне релације, контактна разлика потенцијала зависи само од температуре и хемијског састава метала.

2.8.5 Магнетна својства

Магнетно поље делује на наелектрисане елементарне честице, које се крећу унутар атома супстанце. Кретање електрона око језгра карактерише орбитни магнетни момент. Поред тога, електрони имају и сопствени магнетни момент – магнетни момент спина. Магнетни момент има и језгро сваког атома. Резултујући магнетни момент атома (молекула) одређује се сабирањем ових момената. У сваком појединачном атому, орбитални и спински магнетни моменти електронских парова се поништавају, што значи да магнетни моменти атома потичу од неспарених спинских магнетних момената.

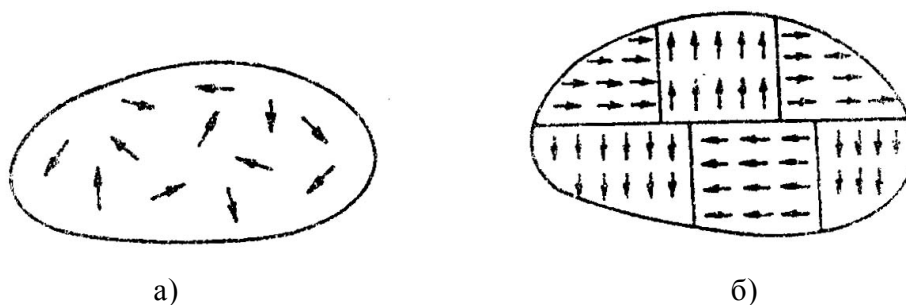
Узимајући у обзир карактер укупног магнетног момента, супстанце се деле на:

- 1) **дијамагнетике** – супстанце изграђене од атома (молекула), који не поседују резултујући магнетни момент и
- 2) супстанце изграђене од атома (молекула), који поседују стални магнетни момент.

Супстанце чији атоми или молекули имају перманентни магнетни момент, деле се према врсти и јачини међусобног деловања атома (молекула) на: **парамагнетике, феромагнетике, антиферомагнетике и феримагнетике.**

Ако се атом унесе у магнетно поље (без обзира на вредност магнетног момента атома), јавља се индуковани магнетни момент, чији се правац поклапа са правцем поља, а смер му је супротан. Индуковање магнетног момента зове се **дијамагнетни ефекат** и он има негативан предзнак, карактеристичан је за све супстанце, врло је мали и не зависи од температуре.

Код **парамагнетних материјала**, међусобна интеракција атома (молекула) је слаба, па су њихови магнетни моменти оријентисани статистички у свим правцима и не стварају макроскопско магнетно поље у одсуству страног магнетног поља, Слика 2.31 а. Ако се оваква супстанца нађе у магнетном пољу, магнетни моменти теже да се оријентишу у правцу поља, коме се супротставља топлотно кретање. Ипак, резултујући момент је различит од нуле и настаје допунско магнетно поље које се додаје страном магнетном пољу тако да се интензитет вектора магнетне индукције унутар супстанце повећава. Ефекат је израженији ако је магнетна индукција страног поља већег интензитета, а температура нижа. Код парамагнетика дијамагнетски ефекат је занемарљив у односу на парамагнетни и због тога је њихова магнетна сусцептибилност позитивна. Парамагнетици на собној температури имају вредности магнетне сусцептибилности од 10^{-3} до 10^{-6} , која у slabим пољима не зависи од јачине поља, али зависи од температуре.



Слика 2.31 Схематски приказ немагнетисаног, а, парамагнетског и б, феромагнетског материјала. Стрелице представљају магнетске моменте атома.

Код *феромагнетских материјала* интеракција између честица је веома јака. Као резултат тог међусобног деловања, постоје велике групе атома (молекула), реда величине $10^{12} - 10^{15}$ честица, у којима су магнетни моменти оријентисани у истом правцу и смеру. Такве мале области у којима су сви магнетни моменти савршено оријентисани називају се Вајсови домени, који, у суштини, представља један мали стални магнет намагнетисан до засићења. Оријентација се мења од домена до домена, па у одсуству спољашњег магнетног поља супстанца у целини има нулту магнетизацију, Слика 2.31 б. Скок између правца и смера магнетских момената у суседним доменима није нагао. Између суседних домена постоји прелазна област тзв. Bloch – ов зид, у којој се оријентација магнетских момената постепено закреће од једне до друге оријентације. Ред величине Bloch – овог зида је 10^{-8} до 10^{-6} m.

Термичке вибрације умањују оријентацију магнетних момената унутар домена. Изнад извесне температуре, термичке вибрације потпуно онемогућавају паралелну оријентацију магнетних момената и материјал постаје обичан парамагнетик. Та критична температура назива се *Curie температура*. Феромагнетици су Fe, Ni, Co, Gd, Dy и велики број једињења и легура, који на собној температури имају вредности магнетне суцептибилности од 10^2 до 10^7 . Магнетна суцептибилност феромагнетика је сложена нелинеарна функција јачине поља и температуре.

Уношењем феромагнетика у магнетно поље долази до повећања оних домена чији су магнетни моменти најприближније оријентисани спољашњем магнетном пољу и до усмеравања целих других домена. Спољашње поље усмерава ове области у смеру поља све до засићења када сви моменти имају смер поља. Магнетизација је тада врло велика, а вредност релативне пермеабилности може достићи вредност и до 10^7 .

Материјали, у којима се магнетни моменати суседних атома (молекула) наизменично усмеравају у истом правцу, али супротном смеру и тако потпуно поништавају, *антиферомагнетици*.

Посебан облик антиферомагнетских материјала су тзв. *феримагнетски материјали (ферити)*, у којима такође, долази до антипаралелне оријентације, али због несиметричне структуре еквивалентни моменти суседних атома нису исти, па су Вајсови домени намагнетисани. Магнетна суцептибилност ферита је врло мала, $10 - 10^4$ и износи највише 20% вредности магнетизације засићења феромагнетика.

Феромагнетна својства описују се *кривама магнетизовања*, које представљају зависност:

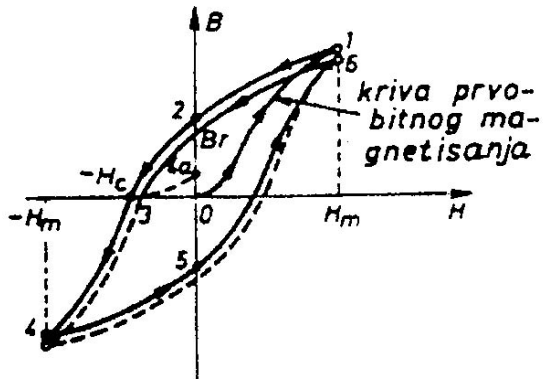
$$B = f(H) \qquad 2.8.11$$

где је:

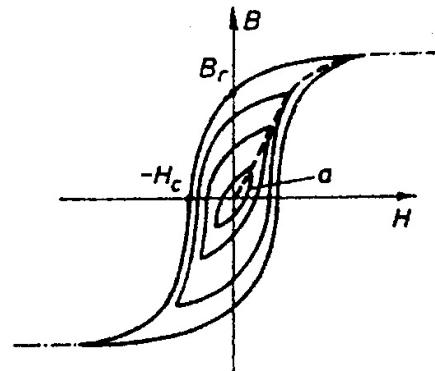
B – магнетна индукција, а

H – јачина поља.

Криве магнетизовања се добијају ако се јачина магнетског поља H релативно брзо мења по неком периодичном закону. Најчешће се користе криве добијене за простопериодичне (синусне) промене H са временом. На Слици 2.33 приказана је типична крива магнетизовања феромагнетског материјала, добијена мерењем на торусном узорку који је у почетку био потпуно размагнетисан. Ако се повећавањем струје, повећа H од нуле до неке вредности H_m , магнетна индукција ће се мењати по кривој 0 – 1, Слика 2.32. Та крива назива се *крива првобитног магнетисања*. Ако се смањује H од H_m до 0, магнетна индукција се мења дуж криве 1 – 2. У тачки 2 постоји магнетска индукција која се назива *реманентна (заостала) индукција* и означава са B_r . Претходно закренути домени остали су делимично оријентисани иако је јачина спољашњег магнетног поља нула и као резултат тога постоји сопствена магнетна индукција у торусу.



Слика 2.32 Крива магнетисања феромагнетног материјала



Слика 2.33 Нормална крива магнетисања

Ако се сада поново повећа интензитет струје кроз намотај, али у супротном смеру од првобитног, вектор \vec{H} има такође супротан смер. На графику је то представљено негативним вредностима јачине магнетног поља H . Магнетна индукција се мења по кривој 2 – 3. За вредност $H = H_c$ која се назива **коерцитивно поље**, магнетна индукција у торусу је нула. Даљим повећањем H , магнетна индукција се мења по кривој 3 – 4. Ако се промени смер и смањује интензитет струје, магнетна индукција ће се мењати по кривој 4 – 5 – 6. Тачка 6 ће се покlopити са тачком 1 тек када се процес понови више пута. Тако добијена затворена крива назива се **хистерезисна петља**.

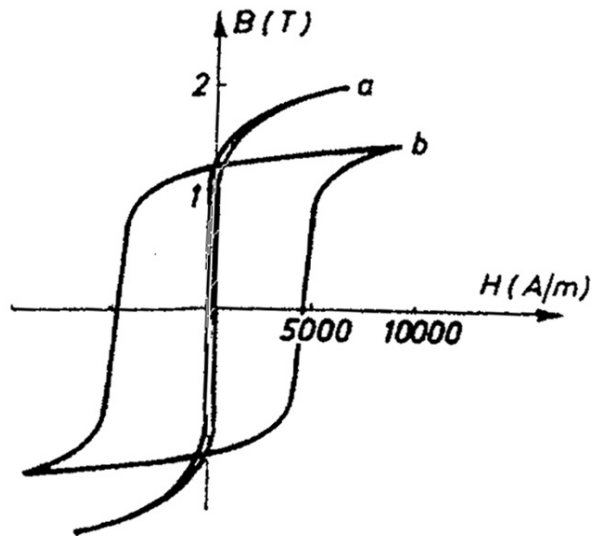
При малим вредностима максималне јачине магнетског поља добија се хистерезисна петља слична елипси, a на Слици 2.33. Највећа хистерезисна петља одговара потпуном усмеравању свих расположивих домена, односно засићењу. Вредности реманентне индукције B_r и коерцитивног поља H_c обично се дају за тај хистерезисни циклус при коме је достигнуто засићење. Испрекидана линија која повезује врхове хистерезисних петљи за разне вредности H_m , назива се **нормална крива магнетизовања**.

Магнетострикција је појава при којој долази до малих промена димензија феромагнетских тела, приликом магнетизовања, услед закретања и промена димензија Вајсових домена. Најчешће се феромагнетска тела мало скрате или издуже у правцу вектора јачине поља. Након достизања магнетизације засићења, престаје ефекат магнетострикције, па коефицијент магнетострикције тада има највећу могућу вредност λ_s . Магнетострикциони материјали се користе за стабилизацију учестаности осцилатора и као електроакустични претварачи.

Сви комерцијално важни магнетни материјали су феромагнетици и за њих важи општа подела на магнетно меке (мало H_c , реда величине 5 – 150 А/м) и магнетно тврде (велико H_c , реда величине 5000 – 50000 А/м) материјале. Ако магнетни материјал поседује потребан магнетни флуks, за њега се каже да је магнетно тврд материјал. Магнетно меким материјалима је за остварење потребног магнетног флуksа потребан додатни електрични или магнетни утицај. Феромагнетни материјали, чији су зидови домена лако померају у присуству спољашњег магнетног поља, спадају у магнетно меке материјале, а они са мање покретним зидовима домена су магнетно тврди материјали.

Магнетно меки материјали се користе у конструкцијама у којима је потребно остварити високе вредности магнетизације засићења (обртни генератори, мотори, трансформатори), а да притом губици енергије буду што мањи. Губици при периодичном магнетисању сразмерни су површини хистерезисне петље.

На Слици 2.34 приказане су хистерезисне петље за магнетно мек, а, и магнетно тврд материјал, б.

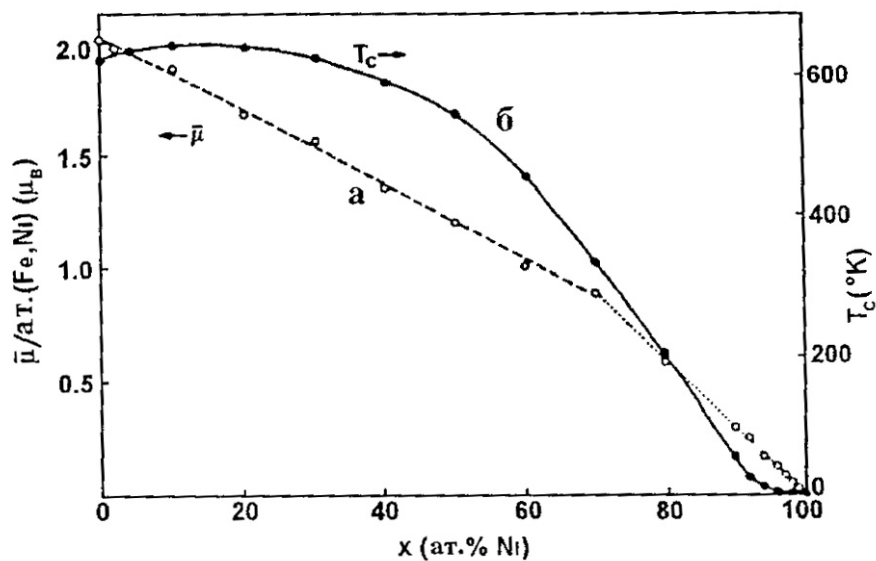


Слика 2.34 Хистерезисна петља (а) магнетно меког и (б) магнетно тврдог материјала.

Са Сlike 2.34 се може приметити да магнетно меки материјали имају знатно ужи хистерезисни циклус од магнетно тврдох материјала.

Код легура на бази прелазних метала најзначајније је директно узајамно међудејство суседних атома, које је последица преклапања d – орбитала, што зависи од односа међуатомског растојања и пречника орбитала. У аморфној легури постоји расподела међуатомских растојања, па то узрокује расподелу интензитета директног узајамног међудејства и локалног магнетног поља. Магнетна својства у великој мери зависе од концентрације атома $3d$ – прелазних метала.

Слика 2.35 приказује утицај концентрације атома Ni на магнетни моменат атома прелазних метала у легури Fe – Ni – P – B.[104] Ако је концентрација атома Ni већа од 50%, магнетни момент по атому прелазног метала мањи је од μ_B – овог магнетона, μ_B , па су ове легуре на собним температурама парамагнетичне.

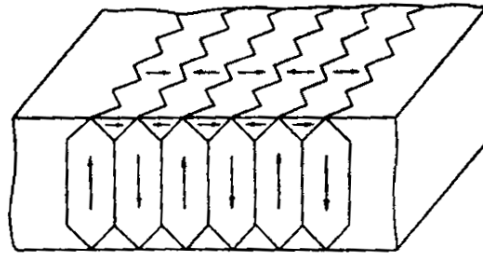


Слика 2.35 Зависност магнетног момента, μ , атома прелазних метала а) и Curie – еве температуре, T_c , б) од концентрације атома никла у легури $(\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x)_{79}\text{P}_{13}\text{B}_8$.

У аморфним металним легурама, добијеним брзим хлађењем растопа, присутна су велика унутрашња напрезања, која узрокују магнетну анизотропију [105 – 107]. Установљено је да је за већину аморфних металних легура карактеристична нехомогеност локалних магнетних параметара. Релаксациони процеси смањују унутрашња напрезања и доводе до прерасподеле доменске структуре и до промене магнетних особина.

Доменска структура аморфних металних легура обично се испитује методом Akulov – Bitter – а.[108] На површину узорка наноси се колоидна суспензија магнетита. После појаве доменских граница металографским микроскопом се посматра доменска структура.

На основу анализе добијених доменских структура представљен је модел лавиринтске доменске структуре на слици 2.36.



Слика 2.36 Модел доменске структуре лавиринтског типа за аморфну металну легуру добијену брзим хлађењем растопа.

После једночасовног одгревања легуре на $T = 613 \text{ K}$, легура прелази у нанокристално стање и површина се смањује услед појаве области са доменима цик – цак облика. Ово указује да у нанокристалном стању узајамно међудејство остаје сачувано, а величина домена је много пута већа од димензија нанозрна.

Модели локалног окружења користе се за тумачење магнетизма у аморфним материјалима.[109]. За магнетизам су значајна четири аспекта структурне уређености на близину: тип, број, растојање и симетрија суседних атома око фиксираних положаја магнетног атома.

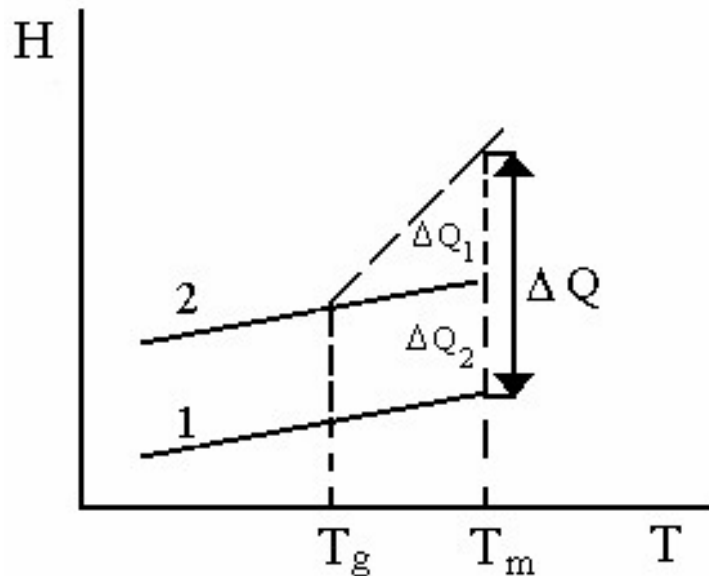
2.9 Структурне промене аморфних, нанокристалних и микрокристалних легура при загревању

2.9.1 Структурна релаксација

Аморфне легуре се налазе у метастабилном стању и при загревању, на нижим температурама, долази до процеса структурне релаксације, а на вишим до кристализације, што се одражава на механичка, електрична, магнетна и друга својства ових материјала. Под утицајем унутрашњих напрезања може доћи до самоорганизације структуре и без додатног топлотног дејства.

На кинетику структурне релаксације утичу спољашњи фактори (температура, притисак, електромагнетно поље, дејство јонизујућих зрачења итд.). Процеси који се догађају при структурној релаксацији могу се анализирати на основу анализе промена функција радијалне расподеле атома или функција парне расподеле. На основу анализе функције радијалне расподеле низа аморфних металних легура на основу d - прелазних метала при загревању утврђено је да се положај максимума и њихова ширина мењају.[105, 110 – 112] За аморфне легуре на бази метала посебно је осетљив, при структурним променама, други дифракциони максимум.

За проучавање температурске зависности структурних трансформација аморфних металних легура, подесније су методе диференцијалне термијске анализе, ДТА, диференцијалне сканирајуће калориметрије, DSC, и испитивање температурске зависности електричне отпорности и магнетних својстава. Структурна релаксација зависи од технологије добијања аморфних металних легура. DSC термограми аморфних металних легура, добијених различитим технологијама, указују на различита енергетска стања легура. Различит положај пикова на DSC термограмима, добијеним при разним брзинама загревања, указује на активациони карактер релаксационих процеса.



Слика 2.37 Температурна зависност енталпије у кристалној (1) и аморфној (2) модификацији супстанце

На температури топљења, T_m , енталпија кристала, H , се скоковито повећава за величину ΔQ , латентна топлота топљења метала, Слика 2.37. Део топлоте ΔQ_2 се троши за деструкцију уређења на даљину, а ΔQ_1 на разарање уређења на кратко. ΔQ_1 и ΔQ_2 су обично истог реда велине.

Снижавањем температуре растопа испод температуре топљења, T_m , може доћи до стварања кристалне или аморфне структуре. Ако потребна брзина хлађења није постигнута, на температури кристализације, настаје кристализација растопа.

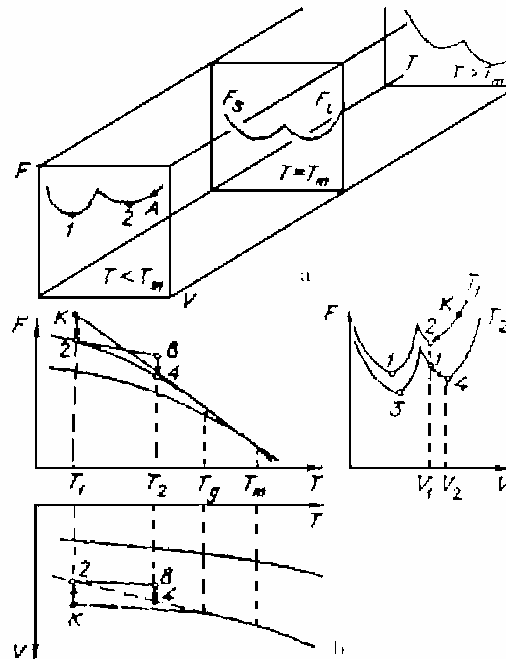
При брзом хлађењу растопа, када нема кристализације, одиграва се само непрекидна прерасподела атома на кратком растојању уз издвајање топлоте ΔQ_1 , односно постоји температура T_g , температура остакљивања, на којој стање супстанце не дозвољава даље уређење атомске структуре. На температурама $T < T_g$, криве 1 и 2 на Слици 2.37, су паралелне. Када упоредимо са кристалним, аморфно стање има увећану унутрашњу енергију за ΔQ_2 , односно аморфне металне легуре се не налазе у стању

метастабилне равнотеже. Прелазак у стање метастабилне равнотеже, праћен је променом физичких својстава, нпр. При загревању или изотермном одгревању, испод температуре кристализације, уочава се повећање густине, пораст модула еластичности, смањење коефицијента дифузије, промене магнетних и електричних својстава...

У процесу структурне релаксације дешавају се атомска померања, која доводе до промена:

- а) међуатомског растојања између ближих суседа,
- б) средњег међуатомског растојања и
- ц) средњег хемијског поретка.

На Слици 2.38 приказано је на који начин се може интерпретирати структурна релаксација аморфних металних легура. На схеми је представљена зависност $F(T, V)$, у виду две пројекције (V) , $G(T)$ и два пресека $G(V)$ на температури T_1 и T_2 . V је структурни параметар.



Слика 2.36 Зависност Gibbs – ове енергије* кондензованог стања од температуре и запремине

* Раније се користио термин слободна енергија, F , а данас Gibbs – ова енергија, G . Слика је из ранијег периода где је овај термин обележен са F .

После изотермског опорављања на температури T_1 , систем са аморфном структуром релаксацијом прелази из неравнотежног стања, тачка K , у своје метастабилно стање. Такво стање се карактерише минимумом Gibbs – ове енергије, тачка 2, Слика 2.38 б, као и одређеном концентрацијом структурних дефеката или структурним параметром V_1 . Зависност Gibbs – ове енергије, G од структурног параметра V , има облик јаме, како за кристално стање G_s , тако и за течно стање G_l , што је условљено тиме што у стању равнотеже систем располаже минимумом Gibbs – ове енергије. При температурама које су изнад температуре топљења, T_m ниво дна потенцијалне јаме, G је нижи у случају течног стања, а при температурама испод температуре топљења, T_m за случај чврсте кристалне супстанце. При загревању материјала до температуре T_2 , која је нижа од температуре остакљивања, T_g , систем услед великог времена релаксације поново излази из стања своје метастабилне равнотеже. При

изотермском одгревању на температури T_2 , систем се релаксира уз смањење термодинамичког потенцијала из тачке В у стање метастабилне равнотеже, тачка 4, Слика 2.38 б. Овај процес се разликује од процеса структурне релаксације, који се дешава на температури $T = T_1$. Ако се на овој температури, структурна релаксација одвијала уз смањење структурног параметра V , то се у току процеса на $T = T_2$, структурни параметар повећава. То доводи до повећања концентрације дефектних конфигурација и обратном успостављању структуре (или V), што се може сматрати супротно структурној релаксацији.

Када је брзина хлађења растопљене легуре довољно велика, систем на ниским температурама остаје у метастабилном стању, карактеристичном за прехлађене течности, тачка 2 на $T < T_m$, Слика 2.38 а. Када је температура нижа од температуре остакљивања T_g , структура се замрзава и систем се карактерише само тачком А, Слика 2.38 а на $T < T_m$). Овакав процес трансформације аморфне структура из неравнотежног стања, тачка А на $T < T_m$, Слика 2.38 а, у стање метастабилне равнотеже, тачка 2 на $T < T_m$, Слика 2.38 а, назива се *структурна релаксација*, за разлику од процеса кристализације, где систем прелази у стање апсолутног минимума слободне енергије, тачка 1, Слика 2.38 а.

Промена Gibbs – ове енергије G у зависности од температуре и запремине, може се изразити као:

$$dG = (\partial G/\partial T)_V dT + (\partial G/\partial V)_T dV \quad 2.9.1$$

одакле је:

$$dG/dT = (\partial G/\partial T)_V + (\partial G/\partial V)_T dV/dT \quad 2.9.2$$

Закључујемо да је тотални температурни коефицијент Gibbs – ове енергије, G одређен збиром температурног коефицијента, при константној запремини, $(\partial G/\partial T)_V$ и производа температурног коефицијента промене запремине, $\partial V/\partial T$ и коефицијента

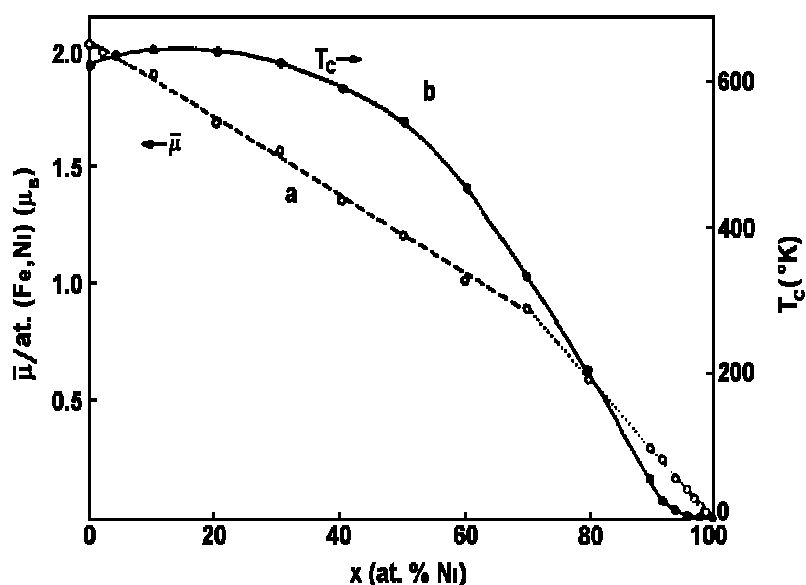
$(\partial G/\partial V)_T$. Следи да физичка својства аморфних металних легура зависе од структуре јер $(\partial G/\partial V)_T$ зависи од структуре.

Промене структуре у процесу структурне релаксације које условљавају промене физичких својстава, повезане су постојањем разних врста дефеката у атомској структури аморфних металних легура. При хлађењу, структура аморфних металних легура одступа од метастабилне равнотеже што је условљено замрзавањем одређене концентрације дефеката. Према томе, температура остакљивања представља температуру, при којој концентрација замрзнутих дефеката постаје једнака равнотежној, тј. температура остакљивања аналогна је температури замрзавања ваканција у кристалу при његовом хлађењу. Структурна релаксација се у многим случајевима одвија дифузном прерасподелом елемената који образују легуру, тј. фазним раслојавањем.

2.9.2 Зависност магнетних својстава аморфних металних легура од структуре

Директно узајамно међудејство (услед преклапања d – орбитала суседних атома) је веома значајно код легура на бази прелазних метала. Преклапање орбитала зависи од односа међуатомских растојања и односа величине орбитала. У аморфној структури постоји расподела међуатомског растојања што има за последицу и расподелу директног узајамног међудејства и локалног магнетног поља. Код неких легура типа прелазни метал – металоид, уочава се и механизам посредног узајамног међудејства између суседних атома прелазних метала са атомима металоида.

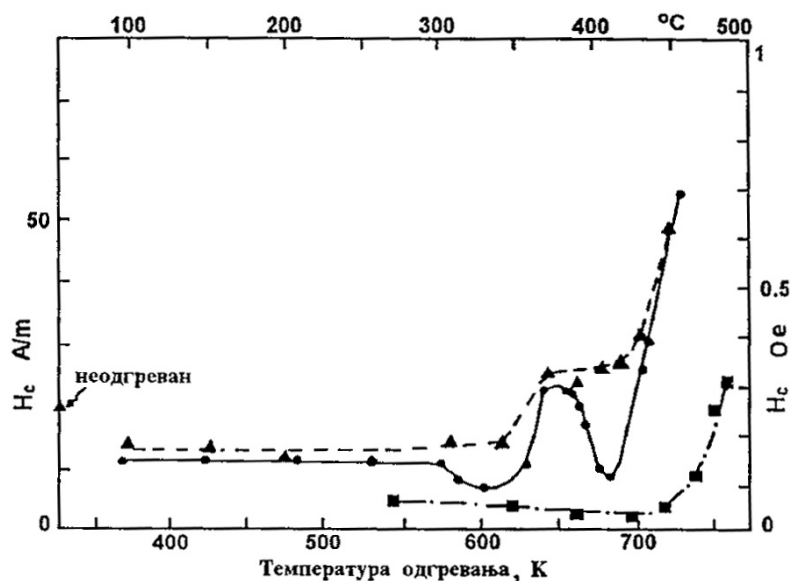
Магнетна својства зависе од концентрације 3 – d атома прелазних метала. Утицај концентрације атома Ni на магнетни моменат атома прелазних метала у систему Fe – Ni – P – B, дат је на Слици 2.39.[104]



Слика 2.39 Зависност магнетног момента, μ атома прелазних метала, а, и Curie – еве температуре, T_c , б, од концентрације атома Ni у легури $(Fe_{100-x}Ni_x)_{79}P_{13}B_8$

2.9.3 Утицај температуре на магнетна својства

Након добијања, аморфне легуре имају унутрашња напрезања, која се могу смањити одгревањем, услед чега долази до релаксације структуре, што узрокује смањење коерцитивног поља и повећања магнетизације засићења. Оптимални услови одгревања разликују се за сваку легуру. На Слици 2.40 приказана је зависност коерцитивног поља од температуре при различитим условима одгревања легуре $Fe_{78}B_{13}Si_9$.



Слика 2.40 Утицај температуре одгревања на коерцитивно поље H_c легуре $Fe_{78}B_{13}Si_9$: ■ – $H = 800$ A/m; ● – $H = 1600$ A/m и без поља, ▲ – $H = 0$ A/m.[113]

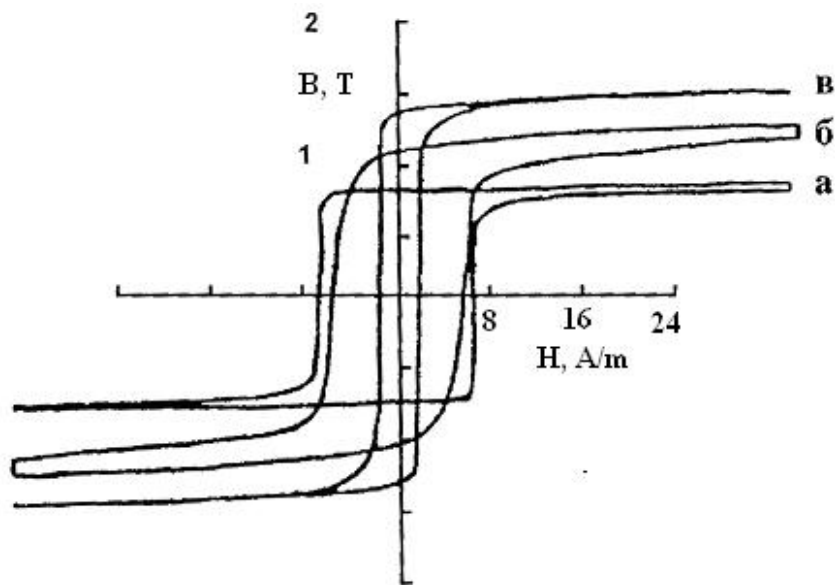
Коерцитивно поље H_c опада и на 680K има минимум, при одгревању узорка у магнетном пољу јачине 800 A/m, што је последица релаксационих процеса којима се уклањају заостала напрезања. Повећање коерцитивног поља изнад ове температуре узроковано је кристализацијом. Изразито повећање јавља се када кристали достигну величину 200 nm, која одговара дебљини доменског зида. Интеракција доменског зида и дефеката кристалне решетке узрокује изразит пораст коерцитивног поља.

Одгревањем узорка у магнетном пољу јачине 1600 A/m, на кривој се појављује минимум и на 610K, услед магнетног уређења спинова. На температурама вишим од 610K, долази до површинске кристализације и до пораста коерцитивног поља. Даљим повећањем температуре одгревања, интензивирају се релаксациони процеси и јавља се минимум на температури на 680K.

Узорак одгреван у одсуству магнетног поља показује повећање коерцитивног поља при површинској, 610K, и запреминској кристализацији, 680K, а смањење коерцитивног поља је веома мало, што указује да је при нижим температурама

доминантнији процес магнетног уређења спинова у поређењу са релаксацијом напрезања.[114]

Утицај одгревања на изглед хистерезисне петље је приказан на Слици 2.41,[115], односно приказана је зависност магнетне индукције, B од магнетног поља, H за неодгреван узорак и узорак одгреван у магнетном пољу и ван њега.

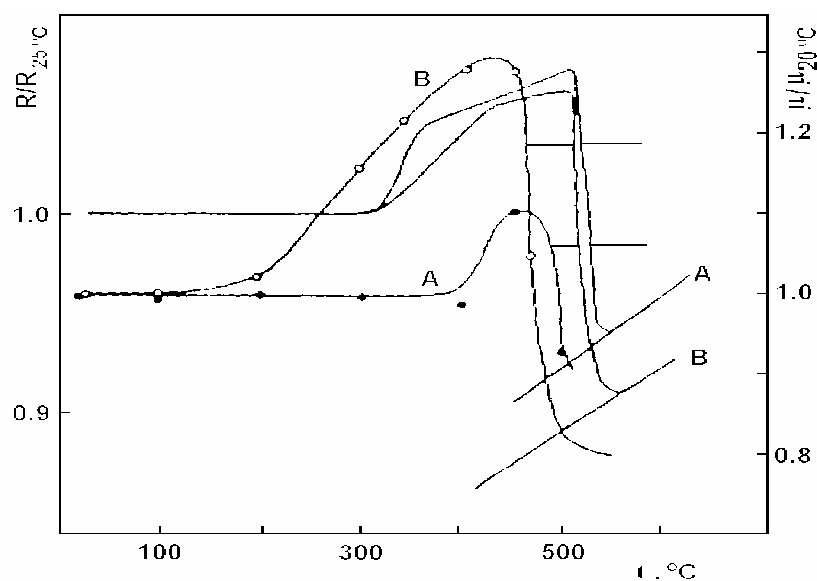


Слика 2.41 Зависност магнетне индукције B од магнетног поља H легуре $Fe_{78}B_{13}Si_9$:

- а) неодгреван узорак,
- б) узорак одгреван на 660К у одсуству спољашњег магнетног поља и
- в) узорак одгреван на 669К у лонгитудиналном магнетног поља.

На Слици 2.41 а се види да неодгреван узорак има највеће коерцитивно поље и најмању индукцију засићења. При оптималној температури одгревања, долази до смањења коерцитивног поља и до повећања магнетне индукције. Ефекат је израженији у присуству лонгитудиналног магнетног поља, Слика 2.41 б и 2.41 в.

Утицај температуре одгревања аморфних легура $Fe_{82}B_{13}Si_5$ и $Fe_{75}B_{10}Si_{15}$, на промену релативне магнетне пропустљивости, дат је на Слици 2.42.[116]



Слика 2.42 Зависност релативне магнетне пропустљивости и релативне електричне отпорности аморфних легура $\text{Fe}_{82}\text{B}_{13}\text{Si}_5$, A, и $\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}\text{Si}_{15}$, B, од температуре одгревања.

Одгревањем до температуре, која је за око 50°C нижа од температуре кристализације (одређене наглим смањењем релативне електричне отпорности), може се постићи повећање магнетне пропустљивости обе легуре. При порасту температуре одгревања, повећање магнетне пропустљивости је последица релаксационих процеса, којима се уклањају унутрашња напрезања. Када се температура одгревања даље повећава, магнетна пропустљивост опада као последица процеса кристализације. Тада кристали расту до величине око 200 nm, која одговара дебљини зида домена. Магнетноеластична интеракција између доменског зида и дефекта кристалне решетке изазива нагло смањење магнетне пропустљивости.

Аморфне легуре на бази кобалта имају најбоље фреквентне карактеристике магнетне пермеабилности, али имају и релативно ниску магнетну индукцију засићења. Стандардне легуре на бази Fe (Fe – B – Si системи), превазилазе легуре на бази кобалта у погледу магнетне индукције засићења, али далеко заостају за фреквентним

карактеристикама (користе се на фреквенцијама до 400Hz). Додавањем малих количина Cu и Nb (или V) у систем Fe – B – Si, знатно се побољшавају фреквентне карактеристике и приближавају се онима које поседују легуре на бази кобалта.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

3.1 Електрохемијска мерења

Електрохемијско таложење легура никла, гвожђа и волфрама извођено је у стакленој ћелији, запремине 2 dm^3 . Анода је била Pt плоча, површине 12 cm^2 . Као катоде, коришћене су плоче од титана, челика (mild steel) и бакра. Површина катоде од титана је била $4,5 \text{ cm}^2$, а катода од челика и бакра 2 cm^2 . Дебљина катода је била 3 mm . Катоде су биле на растојању $0,5 \text{ cm}$ од паралелно постављене аноде. Ћелија је имала посебан део у коме је била смештена засићена каломелова електрода, капиларом Lugina, повезана са радном електродом. Електрохемијска ћелија се налазила у термостату. Радна температура је била у интервалу $50^\circ\text{C} - 70^\circ\text{C}$.

Током мерења коришћено је стандардно електрично коло, састављено од програмера са потенциостатом (Potentiostat / Galvanostat model 173, EG & G Princeton Applied Research, Princeton, USA), X - Y писача (Hewlet Packard 7035 B) и дигиталног волтметра (Pro`s Kit 03 - 9303 C).

Коришћени су раствори следећег састава:

РАСТВОР А

$0,2 \text{ moldm}^{-3} \text{ NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
 $0,02 \text{ moldm}^{-3} \text{ FeSO}_4$,
 $0,004 \text{ moldm}^{-3} \text{ Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 $0,24 \text{ moldm}^{-3} \text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
 $0,8 \text{ moldm}^{-3} \text{ NH}_4\text{Cl}$,
 $0,3 \text{ moldm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$
 $\text{pH} = (9,2 \pm 0,1)$.
 $t = 65 \pm 0,5^\circ\text{C}$

РАСТВОР Б

$0,012 \text{ moldm}^{-3} \text{ NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
 $0,004 \text{ moldm}^{-3} \text{ FeSO}_4$,
 $0,01 \text{ moldm}^{-3} \text{ Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
 $0,06 \text{ moldm}^{-3} \text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
 $0,5 \text{ moldm}^{-3} \text{ NH}_4\text{Cl}$,
 $1,0 \text{ moldm}^{-3} \text{ H}_3\text{BO}_3$
 $0,15 \text{ moldm}^{-3} \text{ NaBr}$.
 $\text{pH} = 9,2 \pm 0,1$
 $t = 50 \pm 0,5^\circ\text{C}$, $t = 60 \pm 0,5^\circ\text{C}$, $t = 70 \pm 0,5^\circ\text{C}$

Вредност pH раствора, током електролизе, одржавана је додавањем раствора амонијака.

Легуре су депоноване, галваностатски, на густинама струје од 50 до 1000 mAcm⁻². После завршене електролизе, добијени прахови су, ради спречавања оксидације, три пута испирани дестилованом водом и 0,1 % - процентним раствором бензојеве киселине и сушени на 105°C.

3.2 Млевење легуре

Електродепозит легуре никла, гвожђа и волфрама, добијен из раствора А на 500 mAcm⁻², млевен је 4, 6, 8 и 12 часова са алкохолом C₂H₅OH, у млину Planetary Ball Mill Type PM 400.

Код узорака праха, који се исталожио на Cu и Fe електродама, измерена је тврдоћа са оптерећењем од 0,002kg и временом оптерећења од 15s у попречном пресеку. Свака вредност је добијена као средња вредност од 5 читавања.

3.3 Испитивање хемијског састава добијених легура

Састав електрохемијски добијених легура никла, гвожђа и волфрама одређен је методом атомске апсорпције и енергетско дисперзивне анализе, EDAX, на апсорберу, који је повезан са SEM. SEM, JEOL.JSM 5300 је опремљен EDS – QX 2000 спектрометром. На основу шест мерења, једном и шест мерења, другом методом, одређен је просечан састав електродепонованих легура.

3.4 Испитивање структуре добијених прахова

3.4.1 Рендгено – дифракциона испитивања

Метода рендгенске дифракције, XRD, је извршена на Philips PW 1710 дифрактометру са CuK_α, λ = 0,154 nm, зрачењем и графитним монохроматором. Радни напон и струја, у току прикупљања података, били су: 40 kV и 30 mA, а

распон испитиваних углова 2θ од 15 до 125° . Интезитети су мерени са кораком од $0,03^\circ$ и временским задржавањем од 1,5 s по кораку.

На основу измерених интезитета и положаја дифракционих максимума, а уз помоћ литературних података и JCPD стандарда:

- ✓ идентификоване су кристалне фазе,
- ✓ одређени су параметри јединичних ћелија кристалних фаза,
- ✓ одређени су микроструктурни параметри тј. средња димензија кристалита и микронапрезање и
- ✓ одређена је минимална густина хаотично распоређених дислокација.

Фитовање дифрактограма је извршено Reitveld – овом методом, програм Fullprof.

Средња димензија кристалита, D , одређена је на основу ширине полувисине пикова, β , коришћењем Scherrer – ове формуле:

$$D = \frac{0,94 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Унутрашња микронапрезања, ε , су израчуната коришћењем формуле:

$$\beta = \frac{\lambda}{(D \cos \theta)} - \varepsilon \tan \theta.$$

Минимална густина хаотично распоређених дислокација, δ , је одређена на основу вредности средње димензије кристалита:

$$\delta = D^{-2}.$$

Анализа микроструктурних параметара је извршена Warren – Averbach – овом методом (програм Breadth).

3.5 Испитивање морфологије електродепозита легура никла, гвожђа и волфрама

Морфологија праха одређена је скенирајућом електронском микроскопијом, SEM, и квантитативном структурном анализом. Код скенирајуће електронске микроскопије, узорак се излаже снопу електрона, високе енергије, емитованих из електронског топа. При судару са узорком, електрони из електронског снопа могу:

- ✓ да се апсорбују, у интеракцији са атомима у узорку,
- ✓ да прођу кроз узорак и да се распрше под малим углом, зависно од састава узорка,
- ✓ да се дифрактују у кристалним узорцима на кристалној решетки,
- ✓ да се рефлектују од површине узорка – враћени електрони,
- ✓ да изазову емисију секундарних електрона из узорка,
- ✓ да изазову емисију X – зрака, чија енергија и таласна дужина зависи од састава узорка и
- ✓ да изазову емисију фотона – светлости.

Слика узорка се добија на бази апсорбованих, повратно распршених и секундарно емитованих електрона. Додатним електромагнетним пољем, контролисано и програмирано се скреће снап електрона. На тај начин омогућава се да се изузетно мале површине узорка прегледају. SEM даје осветљену слику честице, која се распознаје преко велике дубине фокуса и тродимензионалне перспективе.

Емисија X – зрака омогућава да се установе и врло мале количине у узорку присутних елемената. За анализу зрака користе се две врсте детектора: енергодисперзиони детектор X – зрака, EDS, и детектор дисперзије таласних

дужина X – зрака, WDS. На добијеним спектрима, положај пикова на енергијској скали или скали таласних дужина X – зрака, детерминише врсту присутних елемената, док је интензитет пикова пропорционалан њиховој количини.

Анализе електродепозита легура никла, гвожђа и волфрама урађене су на уређају SEM, JEOL.JSM 5300, опремљеним са EDS – QX 2000 S.

Квантитативном микроструктурном анализом честица праха, на бази дводимензионалне слике, одређују се облик и величина честица, као и расподела честица по величини. Анализа честица прахова легура никла, гвожђа и волфрама извршена је на SEM снимцима, коришћењем аутоматског уређаја за анализу слике Leica Q 500 MC.

Вредности минималне, максималне и средње димензије честица, кумулативне криве расподеле максималне димензије и хистограме релативне фреквенције максималне димензије честица, свежег и честица млевених прахова 4, 6, 8 и 12 часова, добијених из раствора А, на густини струје 500 mAcm^{-2} , одређени су у овом раду квантитативном микроструктурном анализом.

3.6 Мерење магнетних својстава

Магнетна пермеабилност је мерена модификованом Faraday – евом (Maxwell – овом) методом, која се заснива на интеракцији магнетика и нехомогеног магнетног поља. Мерења магнетне силе извршена су са осетљивошћу 10^{-6} N , у атмосфери аргона.

Извор нехомогеног магнетног поља био је вертикално постављени соленоид, кроз кога је пропуштана једносмерна струја, јачине 7А. Магнетно поље соленоида

делује на узорак, дуж осе соленоида и помера га вертикално. Сила је одређена на основу мерења масе. Маса је мерена вагом Sartorius – 2000, чија је осетљивост 10^{-4} g.

3.7 Мерење тврдоће

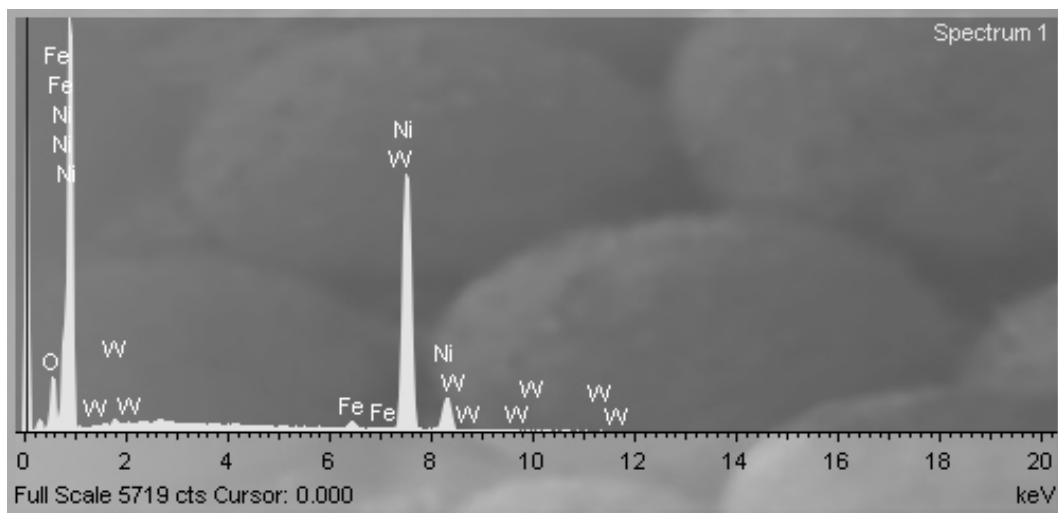
Измерена је тврдоћа свежих и одгрејаних превлака легура никла, гвожђа и волфрама, депонованих на различитим густинама струје, на катодама од бакра и гвожђа. Мерења су извршена са оптерећењем од 0,002kg, у трајању од 15sec., на собној температури, на уређају HVS – 1000.

4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

4.1 Хемијски састав електродепозита легуре никла, гвожђа и волфрама

Из амонијачно – цитратног раствора сулфата никла и гвожђа, и натријум волфрамата, на катодама од титана, челика и бабра, добијени су депозити легура никла, гвожђа и волфрама. Хемијски састав, морфологија, микроструктура и физичко – хемијска својства ових депозита зависе од температуре и састава купатила, густине струје електродепозиције и природе катоде.

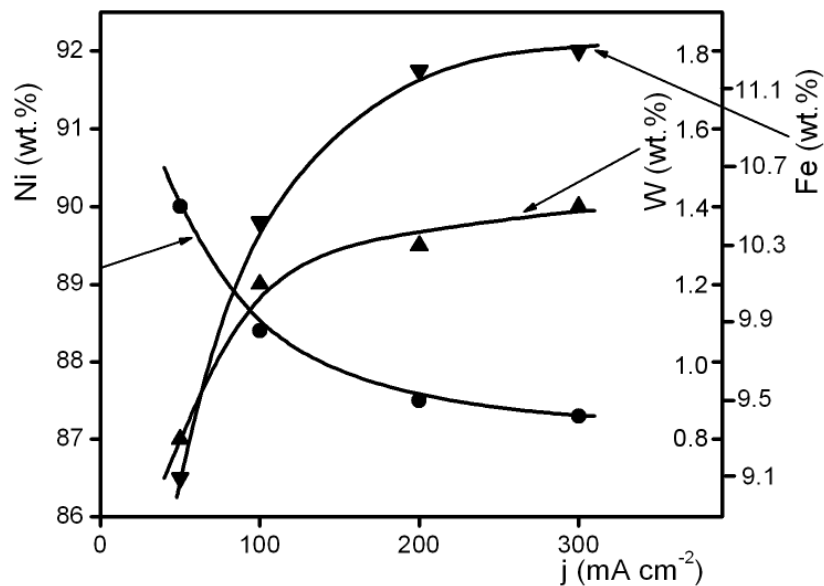
На супстратима од челика и бабра, из раствора састава А, при $t = 65 \pm 0,5^\circ\text{C}$, издепонована су превлаке, дебљине $40 \mu\text{m}$, легуре никла, гвожђа и волфрама. Хемијски састав превлаке одређен је атомском апсорпционом методом и електронско дисперзионом анализом (EDS). На Слици 4.1 приказан је EDS спектар превлаке, депоноване на густини струје 300 mAcm^{-2} , на бакарној катоди.



Слика 4.1 EDS спектар превлаке легуре никла, гвожђа и волфрама на бакарној катоди, електродепоноване из раствора састава А, при $t = 65 \pm 0,5^\circ\text{C}$, на густини струје 300 mAcm^{-2} .

На основу шест мерења, једном и шест мерења, другом методом, одређен је просечан хемијски састав превлака. Састав превлака није зависио од природе супстрата. Превлаке на челику имале су исти састав као и превлаке на бакру. У области густина струје од 50 до 300 mA cm^{-2} , састав превлака зависио је од густине струје. На већим густинама струје од 300 до 1000 mA cm^{-2} , добијени су депозити у облику сивог сунђера на катодама од титана, бакра и челика, чији састав не зависи од густине струје депозиције и природе катоде. Титан је коришћен као катода, јер његов површински оксидни филм омогућава релативно лако одвајање електродепозита од основе.

На Слици 4.2 приказана је зависност састава превлаке на бакарној и челичној катода од густине струје.

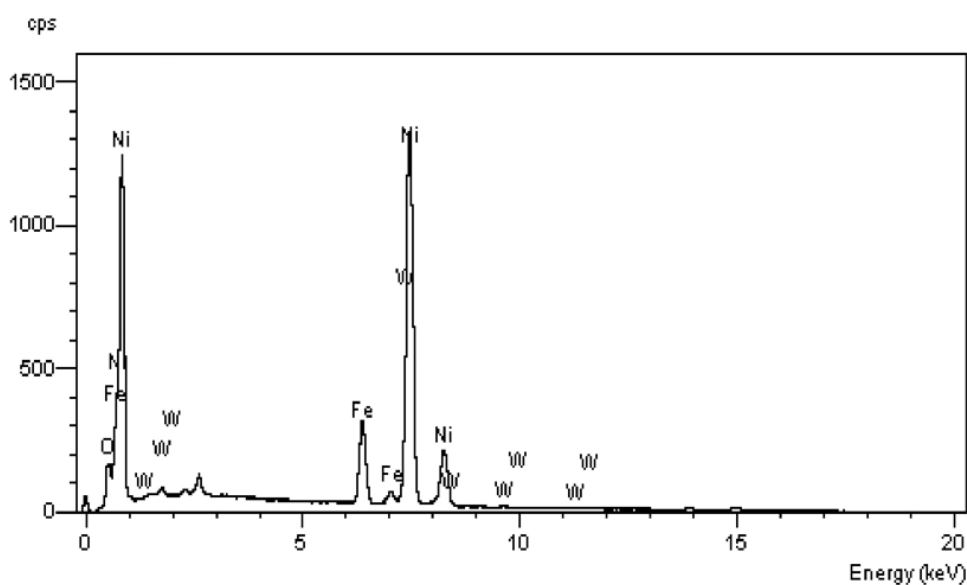


Слика 4.2 Зависност састава превлаке, добијених на катодама од бакра или челика, од густине струје таложења из раствора, састава А, при $t = 65 \pm 0,5^\circ \text{C}$.

У области густина струје од 50 до 300 mA cm^{-2} , са порастом густине струје таложења, садржај гвожђа и волфрама у легури расте, а садржај никла опада. Слабо изражен пик кисеоника у EDS спектру указује на присуство кисеоника у превлаци. Кисеоник се, вероватно, налази на површини у облику оксида или хидроксида метала. Оксидни филм је, вероватно, настао оксидацијом са атмосферским

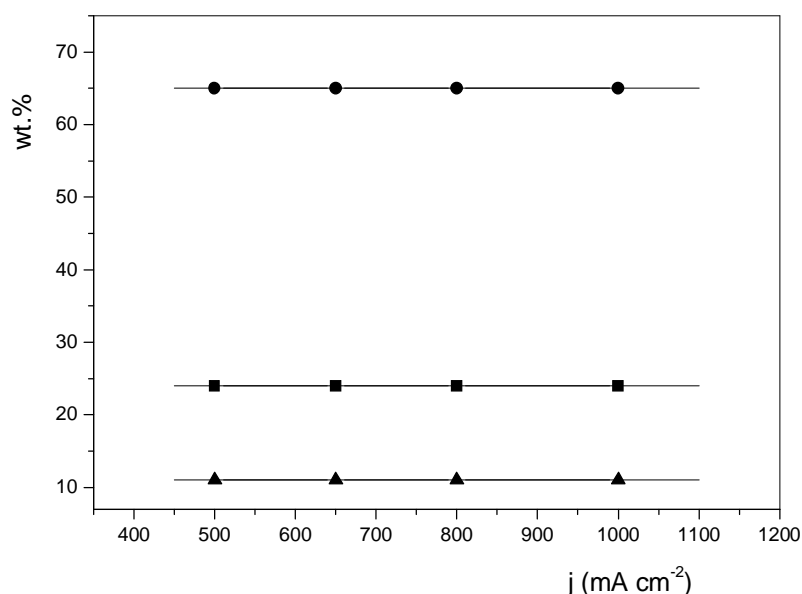
кисеоником. М. Donten[117] је ESCA спектроскопијом узорака легура волфрама са металима групе гвожђа, бомбардованих са аргоном SEM/EDS анализом, показао да се кисеоник не налази у маси легуре. Присуство кисеоника у облику оксида, установио је само у танком површинском слоју, који је настао оксидацијом површине превлаке са атмосферским кисеоником. У алкалној средини може да настане мало хидроксида никла и гвожђа, који потом, могу да се инклучују у депозит. Seong Jae Mun et al [78] су идентификовали присуство мале количине NiWO_4 и NiO у електродепозиту легуре $\text{Ni}_{78}\text{Fe}_8\text{W}_{14}$.

На Слици 4.3 приказан је EDS спектар легуре никла, гвожђа и волфрама издепоноване на титанској катоди, на густини струје 500 mAcm^{-2} . На густинама струје од 500 до 1000 mAcm^{-2} , састав добијених депозита не зависи од густине струје електродепозиције и природе катодног материјала. Просечни састав тих депозита је 87,3 мас% Ni, 11,3 мас% Fe и 1,4 мас% W. Садржај кисеоника није узет у обзир при одређивању просечног састава.



Слика 4.3 EDS спектар депозита легуре никла, гвожђа и волфрама на титанској катоди електродепоноване из раствора, састава А, при $t = 65 \pm 0,5^\circ\text{C}$, на густини струје 500 mAcm^{-2} .

Волфрам у легури никла, гвожђа и волфрама повећава корозиону стабилност. Међутим, већи садржај волфрама погоршава магнетна својства легуре. Зато је у овом раду електродепозицијом добијена и испитивана легура са већим садржајем волфрама. Прах легуре никла, гвожђа и волфрама депонован је из раствора састава Б. рН раствора је подешавана на $9,2 \pm 0,1$ додатком $0,7 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_3$ у раствор за електролизу. Хемијски састав ове легуре, такође, је одређен атомском апсорпционом методом и EDS анализом. Добијене вредности разликовале су се за мање од $\pm 1\%$. У области густина струја од 500 до 1000 mA cm^{-2} хемијски састав легура не зависи од густине струје таложења, Слика 4.4.



Слика 4.4 Зависност хемијског састава праха легуре никла, гвожђа и волфрама од густине струје таложења, добијеној на катоди од титана из раствора, састава Б на $t = 60 \pm 0,5^\circ \text{ C}$, ● – Ni, ■ - Fe, ▲ – W.

Просечни састав добијених прахова легура је $\text{Ni}_{65}\text{Fe}_{24}\text{W}_{11}$. Састав добијених легура на великим густинама струје (Слике 4.2 и 4.4) не зависи од густине струје, јер се процес кодепозиције сва три метала одвија у условима споре дифузије реактивних честица.

Електродепозиција легуре никла, гвожђа и волфрама је изузетно сложен процес, јер се на катоди симултано одвија неколико реакција:

- а) издвајање водоника,
- б) редукција волфрамата до оксида нижег валентног стања,
- в) таложење никла,
- г) таложење гвожђа и
- д) редукција оксида волфрама нижег валентног стања до металног волфрама.

Природа, у раствору за електролизу, присутних молекулских и јонских честица детерминише механизам и кинетику процеса депозиције легуре, а тиме и њен хемијски састав, фазну структуру и морфологију.

У раствору електрохемијски неактиван моноволфрамов јон WO_4^{2-} , са цитратним јонима гради волфрам – цитратне комплексе $[\text{WO}_4\text{HCitH}_x]^{(5-x)-}$ ($x = 0, 1, 2$ и 3). При $\text{pH} = 10$, у раствору доминирају честице $[\text{WO}_4\text{HCitH}]^{4-}$ и $[\text{WO}_4\text{HCit}]^{5-}$. [118, 119] Концентрација цитратно – волфраматног комплекса, који садржи више од једног протона је изузетно мала. На катоди се редукују до оксида волфрама нижег валентног стања само цитратно – волфраматни комплекси, који садрже два и више протона. [118]

Јони метала групе гвожђа у амонијум – цитратном електролиту, граде комплексне јоне формуле $[\text{Me}(\text{HCit})(\text{NH}_3)_x(\text{H}_2\text{O})_y(\text{OH})_z]$ ($x + y + z = 3$) [118, 120]. У концентрованим растворима цитрата и у растворима, који не садрже амонијак, настају бицитратни комплекси јона метала групе гвожђа. Редукција моноцитратних комплекса се знатно лакше одвија од редукције бицитратних. [66,71]

Амонијак има троструку улогу у процесу таложења легуре никла, гвожђа и волфрама:

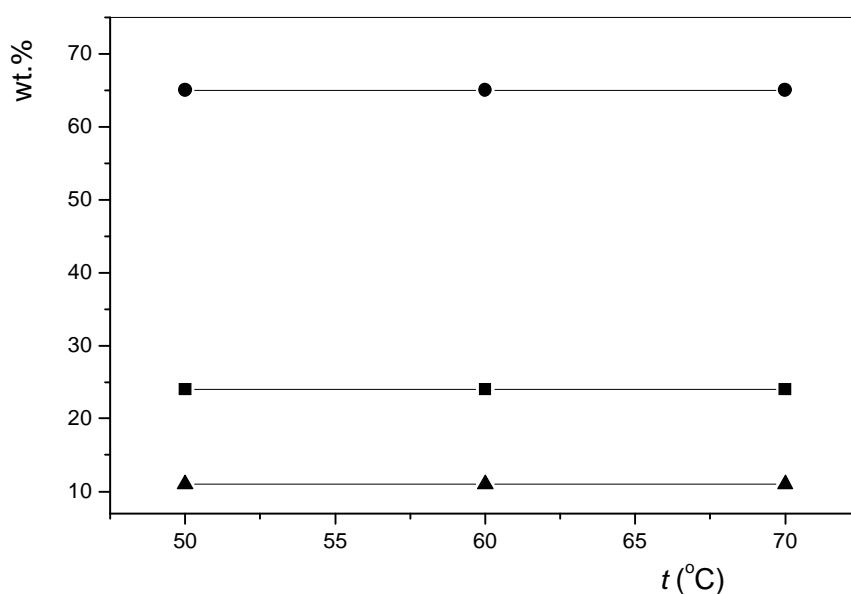
- а) омогућава одржавање оптималне вредности рН раствора,
- б) дозор је протона за формирање електроактивних цитратно – волфраматних комплекса и
- ц) формира електроактивне комплексе са јонима метала групе гвожђа.

Спектрофотометријским испитивањем је показано да у раствору не настају мешовити цитратни комплекси јона метала групе гвожђа и волфрамата. У раствору независно егзистирају цитратни комплекси никла и гвожђа и цитратно - волфраматни комплекс.[118]

На густинама струје већим од 500 mA/cm^2 , редукција цитратно – волфраматног комплекса са два и више протона до оксида волфрама нижег валентног стања је дифузионо контролисан процес. Паралелно са редукцијом овог комплекса, одвијају се на већим густинама струје, у условима дифузионе контроле, и реакције таложења никла и гвожђа из њихових амонијачно – цитратних комплекса. Електрохемијска размена наелектрисања јона ових метала, одвија се у два ступња [66,118 – 120]. У првом ступњу настају врло нестабилни интермедијери Ni^+ и Fe^+ , који егзистирају на површини електроде као адјони. Ови адјони односно, интермедиати, вероватно редукују ниже валентне оксиде волфрама до металног волфрама. У другом ступњу, настају честице Ni^0 и Fe^0 . Ове честице као адатоми, дифундују по површини до места уградње у кристалну структуру. Адатоми Ni^0 и Fe^0 су снажнија редукциона средства од адјона Ni^+ и Fe^+ , а већа је и њихова површинска концентрација. Зато је и већа вероватноћа да се адатоми Ni^0 и Fe^0 , у току површинске дифузије, приближе ниже валентном оксиду волфрама и да затим, са њим размене наелектрисање, редукујући га до металног волфрама.[118]

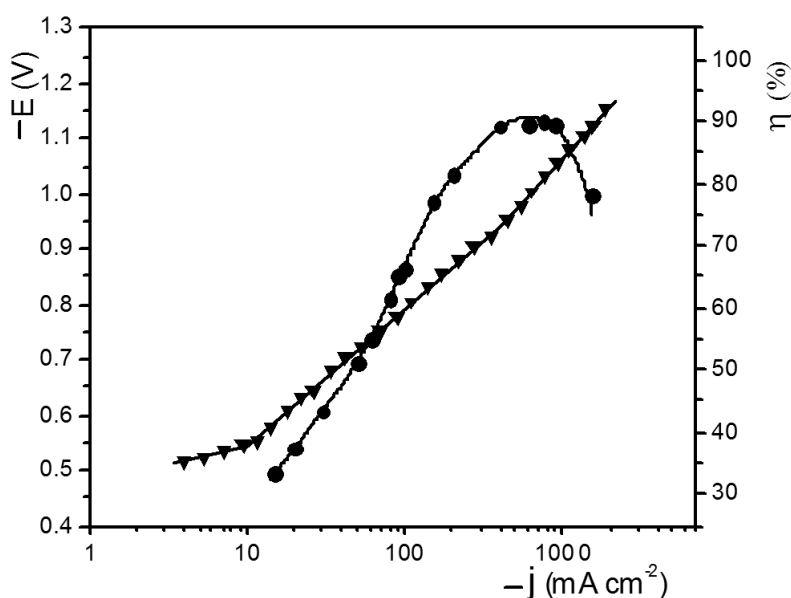
У области густине струје од 500 до 1000 mA/cm², у процесу депозиције легуре никла, гвожђа и волфрама, најспорији ступањ је дифузија електроактивних честица у маси раствора. У тој области, површинске концентрације Ni⁰ и Fe⁰ честица и ниже валентног оксида волфрама, њихове брзине површинске дифузије и брзина редукције ниже валентног оксида волфрама, не зависе од густине струје. Зато при депозицији од 500 до 1000 mA/cm², густина струје не утиче на хемијски састав, фазну структуру и морфологију добијене легуре. Међутим, са порастом густине струје, катодни потенцијал се негативира и расте брзина паралелне реакције, издвајања водоника. Негативирањем потенцијала смањује се критични пречник нуклеуса што узрокује формирање ситнијих кристала. Брзина издвајања водоника утиче на морфологију депозита и на функцију расподеле честица праха по димензијама.

Ефекат температуре раствора на састав добијене легуре никла, гвожђа и волфрама приказан је на Слици 4.5. У температурској области 50 – 70°C, температура значајније не утиче на састав легуре. Ово указује да дифузиони коефицијенти све три електро активне честице расту истом брзином, са порастом температуре.



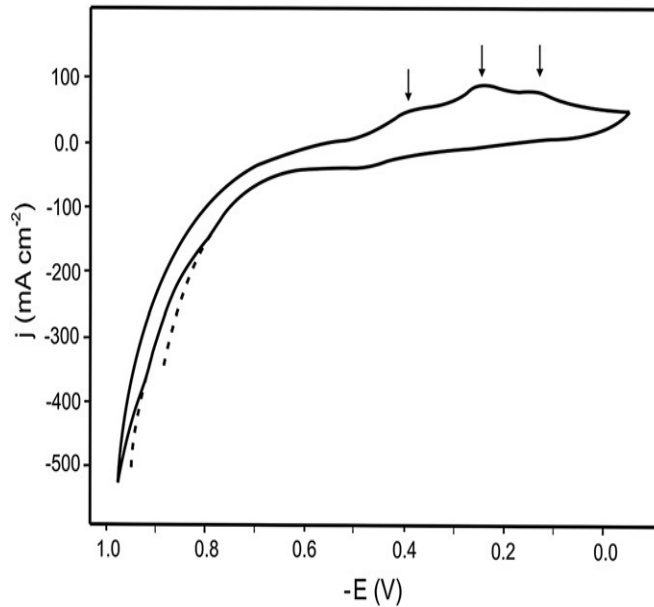
Слика 4.5 Зависност хемијског састава праха легуре никла, гвожђа и волфрама од температуре раствора, састава Б: ■ – Ni, ▲ - Fe, ● – W

Процес депозиције легуре никла, гвођжа и волфрама из амонијачно – цитратног раствора испитиван је и снимањем поларизационих и потенциодинамичких кривих. На титанској катоди прво је, електродепозицијом пола часа из раствора, састава А, при $t = 65 \pm 0,5^\circ\text{C}$, на густини струје 500 mA cm^{-2} , формиран, велике површине, сунђераст депозит легуре $\text{Ni}_{87,3}\text{Fe}_{11,3}\text{W}_{1,4}$, па је потом, потенциостатском методом, снимљена катодна поларизациона крива. Вредности струје су регистроване 30 секунди након успостављања датог потенцијала, Слика 4.6.



Слика 4.6 Катодна поларизациона крива (▼) и зависност искоришћења струје по легури $\text{Ni}_{87,3}\text{Fe}_{11,3}\text{W}_{1,4}$, од потенцијала, (●). Раствор је састава А, а $t = 65 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

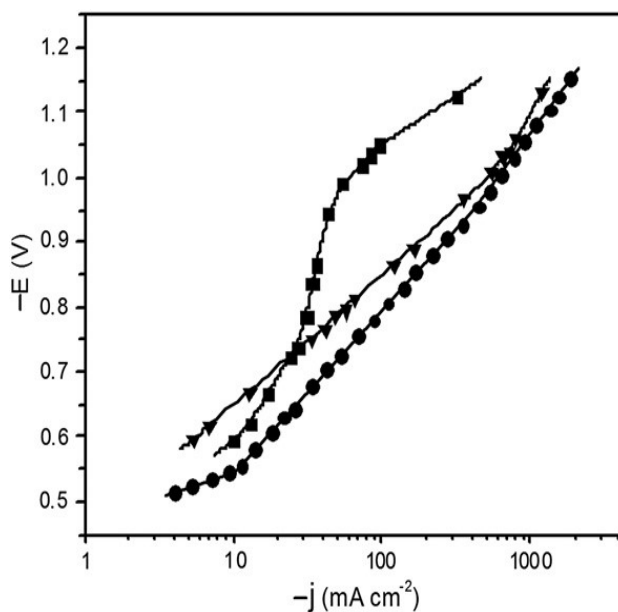
У области густина струје од 10 до 400 mA cm^{-2} , егзистира линеарна зависност логаритма густине струје од потенцијала са Tafel – овим нагибом од $0,32\text{V}$. Велика вредност Tafel – овог нагиба указује на присуство слабо проводног оксидног филма на површини депозита. Циклични волтамограм електродепозиције легуре приказан је на Слици 4.7.



Слика 4.7 Циклични волтамограм електродепозиције легуре $\text{Ni}_{87,3}\text{Fe}_{11,3}\text{W}_{1,4}$.
Брзина промене потенцијала износила је 50 mVS^{-1} . Раствор је састава А, а
 $t = 55 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Са цикличног волтамограма се види да катодни процес почиње на -200 mV . Гранична струја овог процеса настаје на -500 mV . На потенцијалима негативнијим од -500 mV , појављују се три слабо изражена катодна струјна таласа. При промени потенцијала у анодном смеру настају три анодна пика.

На Слици 4.6 приказана је и зависност искоришћења струје по легури од катодне густине струје. Са порастом густине струје до 500 mAcm^{-2} , искоришћење струје расте. У области густина струје од 500 до 900 mAcm^{-2} , искоришћење струје се значајније не мења. На густинама струје већим од 900 mAcm^{-2} , искоришћење струје опада са порастом густине струје. Коришћењем поларизационе криве укупног катодног процеса и вредности искоришћења струје по легури одређена је поларизациона крива депозиције легуре и поларизациона крива реакције издвајања водоника, Слика 4.8.



Слика 4.8 Поларизационе криве: ● - поларизациона крива укупног катодног процеса, ▼ - поларизациона крива депозиције легуре $\text{Ni}_{87.3}\text{Fe}_{11.3}\text{W}_{1.4}$ и ■ - поларизациона крива реакције издвајања водоника. Раствор је састава А, а $t = 65 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

У областима густина струје од 5 до 300 mA cm^{-2} , егзистира линеарна зависност логаритма густине струје депозиције легуре од потенцијала. На већим густинама струје, ишчезава линеарна зависност, јер активациона контролисана депозиција прелази, најпре, у мешовито активационо – дифузионо контролисани процес, а затим, у дифузионо контролисани процес. Чињеница да се на густинама струје већим од 900 mA cm^{-2} , густина струје депозиције повећава са интензивирањем мешања раствора са инертним гасом, потврђује да је формирање легуре дифузионо контролисан процес. Гранична дифузиона струја је велика због велике вредности реалне површине сунђерастог депозита.

Негативирањем потенцијала до -760 mV , брзина издвајања водоника расте, Слика 4.8. У потенцијалној области од -760 до -960 mV , егзистира гранична дифузиона струја. На потенцијалима од -960 mV , са негативирањем потенцијала, катодна струја издвајања водоника поново расте са Tafel – овим нагибом од 130 mV . Облик поларизационе криве указује да се на потенцијалима позитивнијим од -960 mV

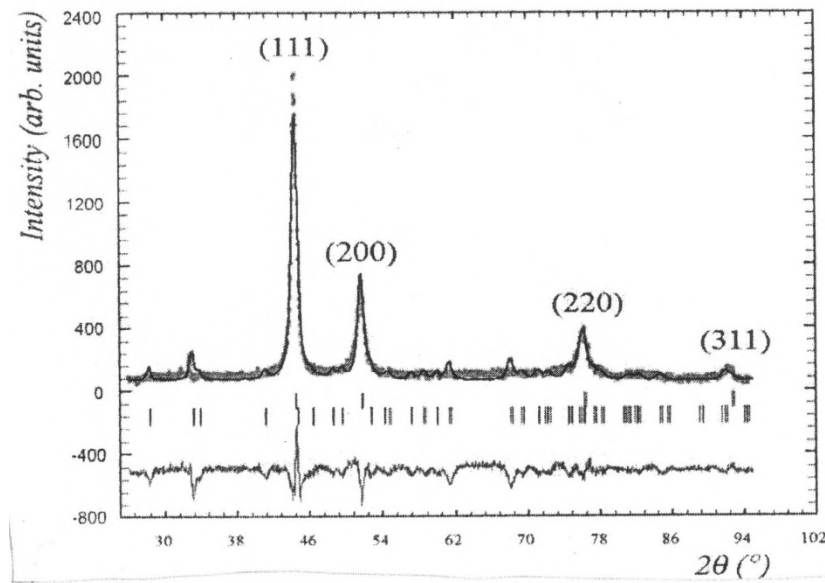
водоник вероватно издваја из NH_4^+ и $(\text{HCit})^{3-}$ јона. Издвајање водоника из NH_4^+ установљено је у референцама [71,121]. Показано је да се водоник много брже издваја из раствора, који садрже NH_4^+ јоне него из раствора, исте рН вредности, које садрже друге катјоне.[71,121] Чињеница да се при депозицији метала из амонијачних раствора, рН вредност раствора на растојању од 0,0 до 0,4 mm од електродне површине, значајније не мења, потврђује да се водоник не издваја из воде, већ из амонијака.[83] Лимунска киселина има три карбоксилне групе и једну алкохолну. При рН > 9,1 све три карбоксилне групе у потпуности дисоцирају. Водоник алкохолне групе не дисоцира тако да у раствору егзистирају честице $(\text{HCit})^{3-}$. Зато се током редукције на катоди водоник једино може издвојити из алкохолне групе. E. Chassaing et al.[67] су, такође, установили издвајање водоника из $(\text{HCit})^{3-}$ јона.

Наведене чињенице указују да је гранична струја издвајања водоника, у области потенцијала од – 760 до – 960 mV, узрокована, углавном, спором дифузијом реакционих NH_4^+ јона. Вероватно се водоник делимично издваја и из $(\text{HCit})^{3-}$ јона. Спору дифузију електрореактивних честица потврђује и чињеница да гранична струја расте са интезивирањем мешања раствора. На потенцијалима, негативнијим од – 960 mV, одвија се редукција воде, што узрокује пораст густине струје издвајања водоника. Пораст брзине издвајања водоника, редукцијом воде и егзистенција дифузионо контролисане депозиције легуре на густинама укупне катодне струје, већом од 500 mAcm⁻², узрокује опадање искоришћења струје по легури са порастом густине струје.

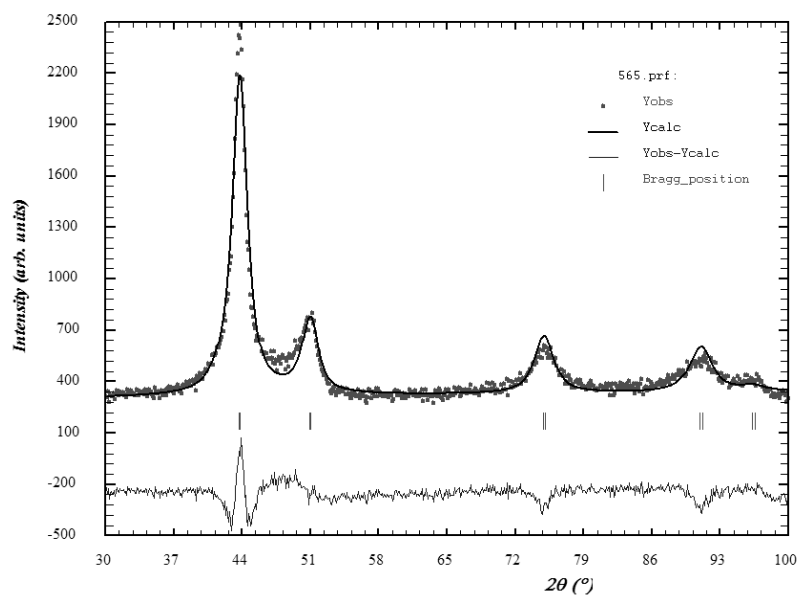
4.2 Фазна структура електродепозита легура никла, гвожђа и волфрама

Фазна структура електродепонованих легура никла, гвожђа и волфрама испитивана је рендгенском (XRD) анализом. Снимљени су рендгенограми за различите саставе легуре, формиране на различитим густинама струје и различитим супстратима. Положај, облик и ширина пикова на рендгенограмима зависи од састава легуре и

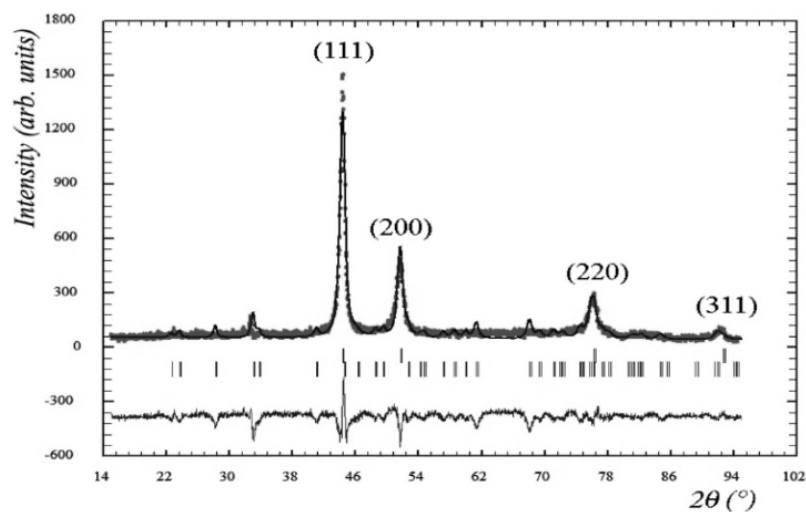
густине струје депозиције, а не зависи од природе катодног материјала. На Сликама 4.9 – 4.13 приказани су рендгенограми свеже добијених легура никла, гвожђа и волфрама. Тачке представљају измерене вредности. Пуна горња линија представља израчунате вредности за структурни модел. Разлика између измерених и израчунатих вредности представља доња пуна линија. Вертикалне црте представљају позиције Bragg – ових рефлексија: горње црте означавају позиције пикова FCC фаза чврстог раствора Fe и W у Ni, доње црте означавају позицију пикова WO_3 структуре у структури просторне групе $P4/nmn$.



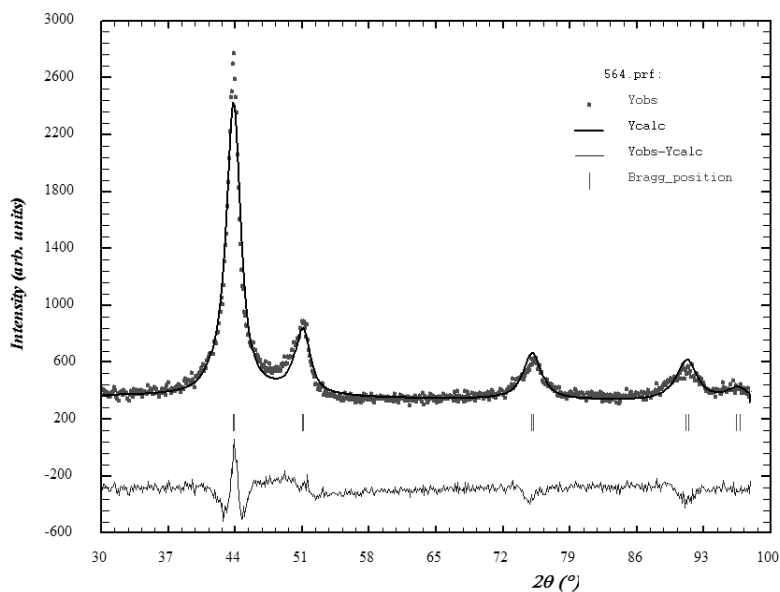
Слика 4.9 Reitveld – ов дијаграм свеже добијене легуре $Ni_{87.3}Fe_{11.3}W_{1.4}$ из раствора, састава А, при $t = 65 \pm 0,5^\circ C$, на густини струје $j = 300 \text{ mAcm}^{-2}$.



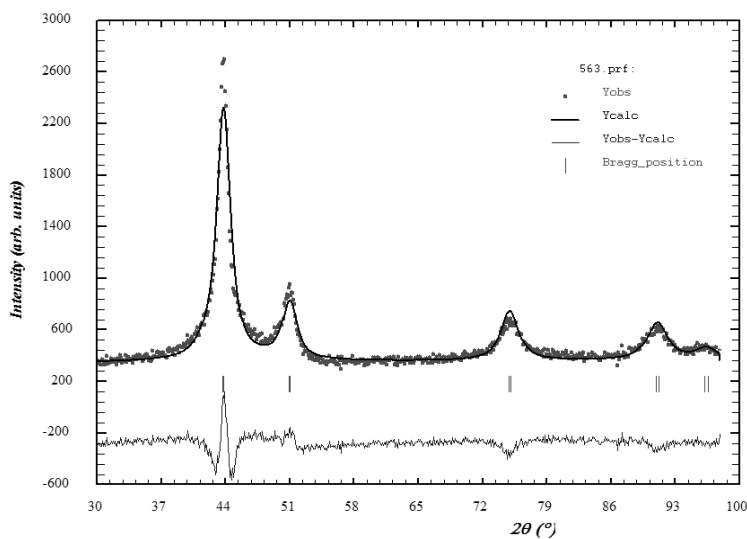
Слика 4.10 Reitveld – ов дијаграм свеже добијене легуре $\text{Ni}_{65}\text{Fe}_{24}\text{W}_{11}$ из раствора, састава Б, при $\text{pH} = 9,2 \pm 0,1$ и $t = 65 \pm 0,5^\circ\text{C}$, на густини струје $j = 500 \text{ mAcm}^{-2}$.



Слика 4.11 Reitveld – ов дијаграм свеже добијене легуре $\text{Ni}_{87,3}\text{Fe}_{11,3}\text{W}_{1,4}$ из раствора, састава А, при $\text{pH} = 9,2 \pm 0,1$ и $t = 65 \pm 0,5^\circ\text{C}$, на густини струје $j = 500 \text{ mAcm}^{-2}$.



Слика 4.12 Reitveld – ов дијаграм свеже добијене легуре $\text{Ni}_{65}\text{Fe}_{24}\text{W}_{11}$ из раствора, састава Б, при $\text{pH} = 9,2 \pm 0,1$ и $t = 65 \pm 0,5^\circ\text{C}$, на густини струје $j = 1000 \text{ mAcm}^{-2}$.



Слика 4.13 Reitveld – ов дијаграм свеже добијене легуре $\text{Ni}_{65}\text{Fe}_{24}\text{W}_{11}$ из раствора, састава Б, при $\text{pH} = 9,2 \pm 0,1$ и $t = 50 \pm 0,5^\circ\text{C}$, на густини струје $j = 1000 \text{ mAcm}^{-2}$.

Рендгенограми, добијени на бакарној, челичној и титанској катода су подударни, што указује да природа катодног материјала не утиче на фазну структуру електродепоноване легуре никла, гвожђа и волфрама. На рендгенограмима приказаним на Сликама 4.9 – 4.13, постоје само изражени пикови за равни (111),

(200), (220) и (311) FCC фазе чврстог раствора гвожђа и волфрама у никлу. Нема јасно изражених пикова за кристалну фазу WO_3 . Нема ни пикова за фазе чистог гвожђа и фазе чистог волфрама, нити пикова за интерметална једињења гвожђа, волфрама и никла. Присуство FCC фазе чврстог раствора у електрохемијски добијеним легурама никла, гвожђа и волфрама при садржајима волфрама мањим од 18%, установљено је и у радовима [73,74,76 – 78,120,122].

Анализом пикова на рендгенограмима установљено је да је однос релативног интеграла интензитета пика (111) и релативног интеграла пикова (200) и (220), нешто већи у електрохемијски добијеним легурама никла, гвожђа и волфрама, него у поликристалима никла са случајном текстуром. Ово индицира на егзистенцију изражене текстуре равни (111). Развој ове текстуре је последица интензивније кристализације дуж равни (111), због слабије израженог напрезања у том правцу.[82]

Густина струје електродепозиције утиче на природу фазне структуре депозита легуре. Анализом рендгенограма, презентираних на Сликама 4.9 – 4.13, установљено је да се са порастом густине таложења смањује интензитет пикова, а повећава ширина полувисине. Ово указује да се на већим густинама струје таложења формирају ситнија кристална зрна, Табела 1.

Табела 1. Вредност микроструктурних параметара електродепонованих легура никла, гвожђа и волфрама.

Састав легуре (мас. %)	Ni _{90,1} Fe _{9,1} W _{0,8}	Ni _{88,45} Fe _{10,4} W _{1,15}	Ni _{87,6} Fe _{11,1} W _{1,3}	Ni _{87,3} Fe _{11,3} W _{1,4}	Ni _{87,3} Fe _{11,3} W _{1,4}	Ni ₆₅ Fe ₂₄ W ₁₁	Ni ₆₅ Fe ₂₄ W ₁₁	Ni ₆₅ Fe ₂₄ W ₁₁
Густина струје (mAcm ⁻²)	50	100	200	300	500	500	1000	1000
Температура раствора (°C)	65 ± 0,5	65 ± 0,5	65 ± 0,5	65 ± 0,5	65 ± 0,5	65 ± 0,5	65 ± 0,5	50 ± 0,5
Средња димензија кристалита (nm)	14,0 (3)	10,1 (3)	9,5 (3)	9,2 (3)	8,8 (3)	3,4 (3)	3,3 (4)	3,3 (4)
Средња вредност микронапрезања	1,5(2)10 ⁻³	1,9(4)10 ⁻³	2,1(3)10 ⁻³	2,3(3)10 ⁻³	2,3(3)10 ⁻³	4,1(2)10 ⁻³	5,1(3)10 ⁻³	5,1(3)10 ⁻³
Минимална густина хаотично распоређених дислокација (cm ⁻²)	1,7(3)10 ¹²	4,5(3)10 ¹²	7,6(3)10 ¹²	8,9(4)10 ¹²	8,9(4)10 ¹²	2,6(3)10 ¹³	2,75(3)10 ¹³	2,7(3)10 ¹³

Густина струје таложења утиче на два начина на средњу вредност величине кристалита:

- а) директно и
- б) индиректно, посредно, преко садржаја волфрама и гвожђа у чврстом раствору никла.[56]

Директан ефекат је последица негативирања потенцијала (пораста поларизације катоде) са порастом густине струје. Повећање поларизације смањује радијус

критичног нуклеуса легуре и број атома које граде тај нуклеус. Број атома у критичном нуклеусу опада са квадратом поларизације, што узрокује знатно бржу нуклеацију и формирање ситнијих кристала.[56]

Присуство волфрама и гвожђа деформишу кристалну структуру никла, што отежава раст кристалних зрна.[72,73,76,77,81 – 83,117,123 - 126] Повећањем садржаја волфрама и гвожђа, повећава се средње међуатомско растојање у депозиту што узрокује померање максимума пикова ка мањим 2θ , Слика 4.9 – 4.13. Релативни интеграл интензитета пикова FCC фазе, опада са порастом густине струје таложења, што индицира да легуре садрже и аморфну фазу и да је удео аморфне фазе већи у депозитима са ситнијим кристалима, добијеним на већим густинама струје. На бази снимака трансмисионог електронског микроскопа, ТЕМ, установљено је да електродепозити легура никла, гвожђа и волфрама, са нанокристалима, средње величине мање од 15 nm, садрже поред нанокристала и аморфну матрицу. Садржај аморфне фазе је већи у депозитима са ситнијим нанокристалима.[76,83,126,127] Повећање густине струје таложења и повећање садржаја волфрама и гвожђа у чврстом раствору FCC фазе узрокује повећање средње вредности микронапрезања и максималне густине хаотично распоређених дислокација, Табела 1. Из Табеле 1. се види да се са порастом густине струје таложења од 50 до 200 mAcm^{-2} , нагло смањује величина кристалита и нагло расту унутрашња микронапрезања и минимална густина хаотично распоређених дислокација. Ове нагле промене су последица и повећања густине струје и повећања садржаја волфрама и гвожђа у легури, Слика 4.2. На густинама струје већим од 200 mAcm^{-2} , са повећањем густине струје, садржај волфрама у легури се значајније не мења, што узрокује спорије опадање величине кристала и мањи пораст унутрашњих напрезања и минималне густине хаотично распоређених дислокација. Из Табеле 1. се, такође, види да повећање садржаја волфрама у легури од 1,4 до 11 мас.%, узрокује смањење просечне димензије кристалита са 8,8 на 3,4 nm и велико повећање унутрашњих микронапрезања и минималне густине хаотично распоређених дислокација. Велика густина струје таложења и велики садржај волфрама у легури, 11 мас.%, узрокује не само формирање малих

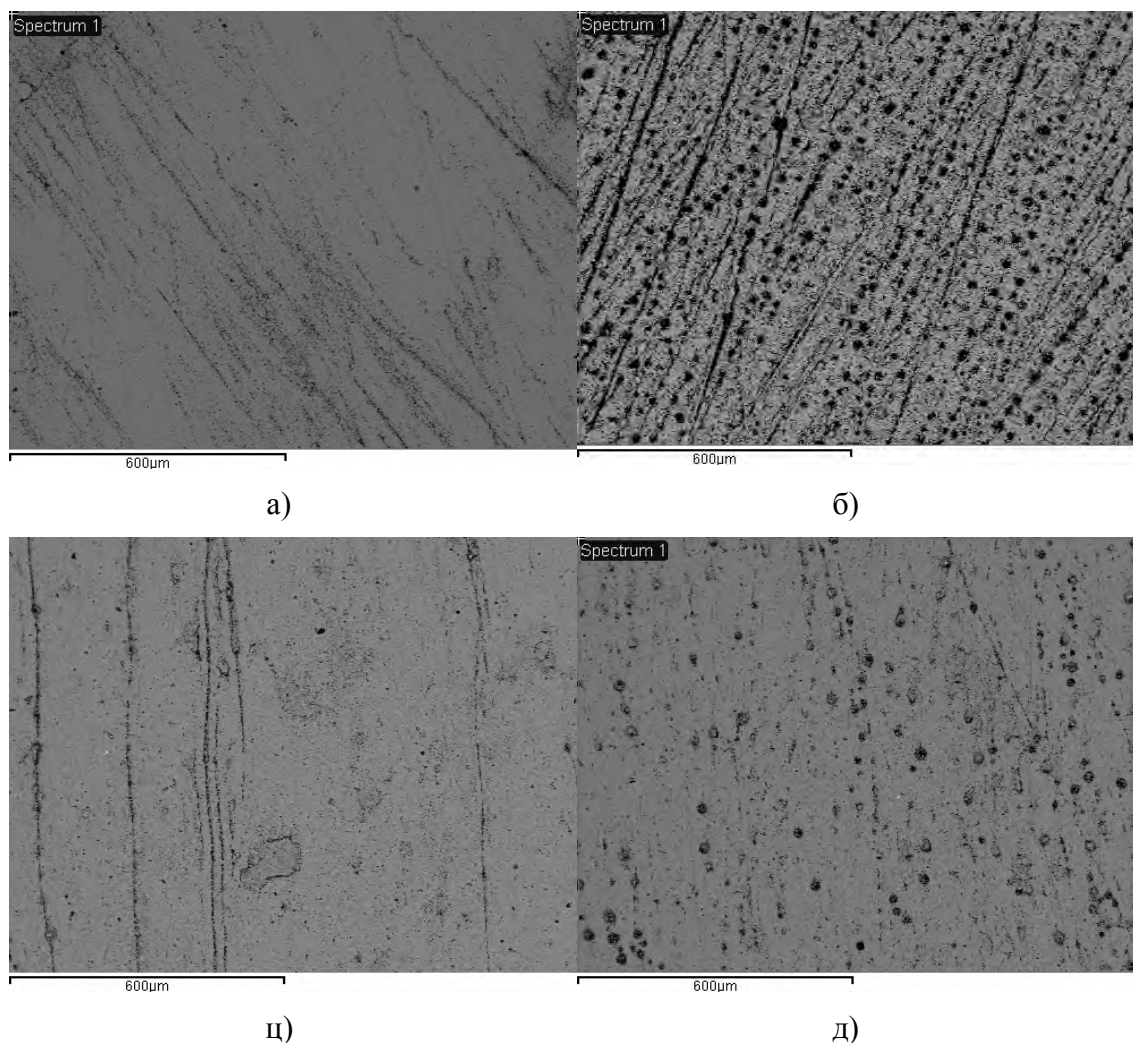
кристалних зрна, 3,3 nm, FCC фазе, већ и настанак већих количина аморфне фазе, која чини аморфну матрицу, у којој су углављени нанокристали.

Ефекат температуре раствора за електролизу на микроструктуру електродепоноване легуре $\text{Ni}_{65}\text{Fe}_{24}\text{W}_{11}$ приказан је на Сликама 4.12 и 4.13 и Табели 1. У температурском интервалу од 50 до 70° C, температура раствора, практично, не утиче на хемијски састав и микроструктуру електродепозита $\text{Ni}_{65}\text{Fe}_{24}\text{W}_{11}$ добијеног на великим густинама струје $500 \text{ mAcm}^{-2} < j > 1000 \text{ mAcm}^{-2}$. Ово указује да се у овој температурској области, коефицијенти дифузије електроактивних честица никла, гвожђа и волфрама повећавају са повишењем температуре за приближно исту вредност. Такође, занемарљив је и ефекат повећања катодне поларизације при промени густине струје са 500 на 1000 mAcm^{-2} .

4.3 Морфологија електродепозита легуре никла, гвожђа и волфрама

Морфологија електродепозита легура никла, гвожђа и волфрама зависи од хемијског састава легуре, температуре раствора, густине струје таложења и природе катоде.

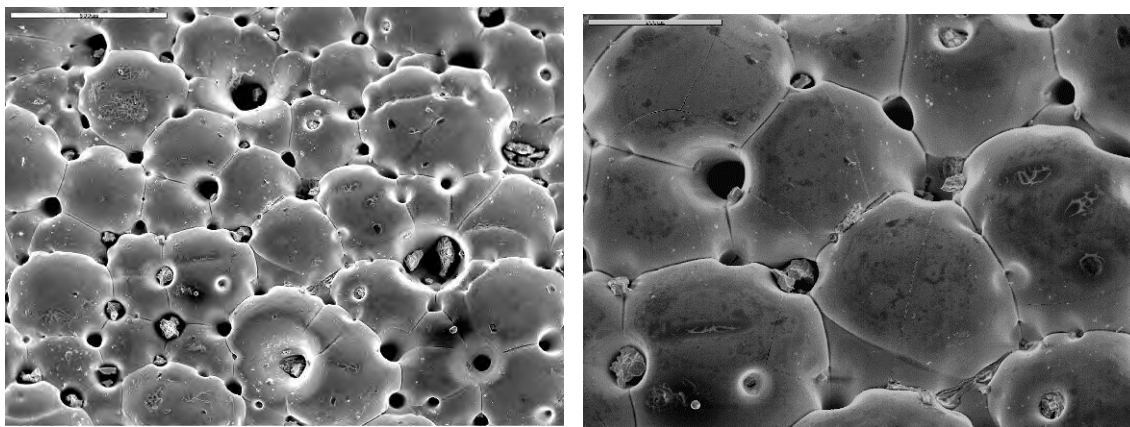
Електродепозити, са садржајем волфрама мањим од 1.5 мас.%, формирану у области густина струје од 50 до 300 mAcm^{-2} , су у облику превлака, док на већим густинама струје, од 500 до 1000 mAcm^{-2} , настају сунђерасте талози. Глатке и сјајне превлаке са малим садржајем волфрама, мањим од 1,5 мас.%, депонују се на катоде од бакра у области густина струје од 40 до 120 mAcm^{-2} , а на челику у области од 40 до 220 mAcm^{-2} , Слика 4.14.



Слика 4,14 Морфологија превлака депонованих на катоди од бакура, а и б, и катоди од челика, ц и д, на густинама струје: а – 50 mAcm^{-2} , ц – 200 mAcm^{-2} и, б и д – 300 mAcm^{-2} , из раствора, састава А, при $t = 65 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

На овим превлакама нема микропукотина и кратера. Превлаке депоноване на вишим густинама струје су мат и имају микропукотине и кратере. Са порастом густине таложења, опада сјајност превлака, а расте рапавост и густина кратера и пукотина. Ово указује да превлаке, формиране на већим густинама струје, имају већа унутрашња микронапрезања, па су зато са већим бројем пукотина и кратера. Превлаке на челику су сјајније и имају мањи број пукотина и кратера од превлаке на бакуру. Природа површине катодe утиче на адхезију, унутрашња микронапрезања и рапавост превлака, што се одражава на број активних центара за реакцију издвајања водоника, а тиме и на брзину издвајања водоника. Хемијски састав и

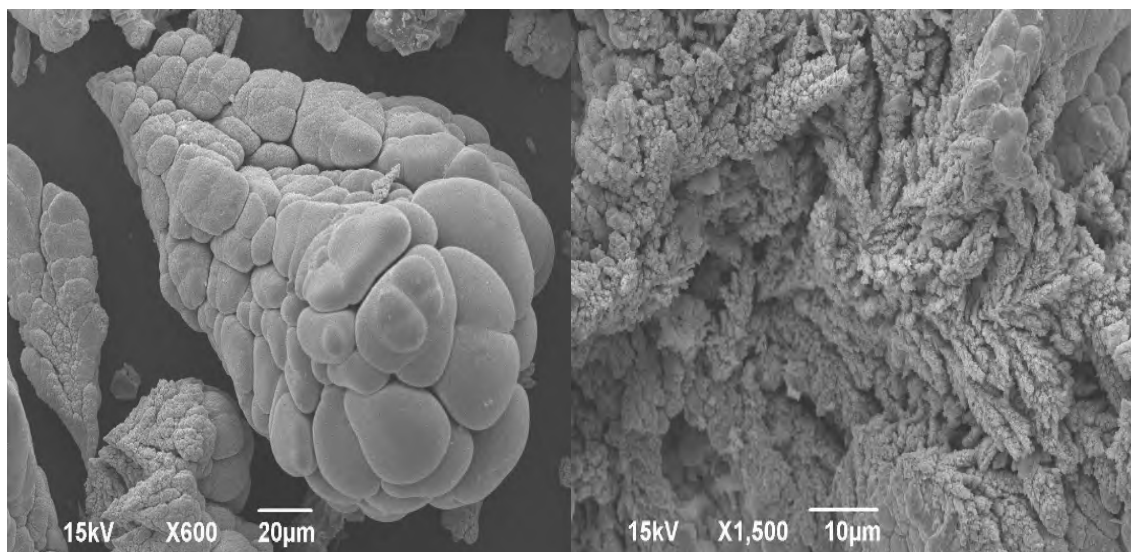
кристална структура електродепозита не зависи од брзине издвајања водоника. Међутим, морфологија знатно зависи.[128] Превлака са малим садржајем волфрама, депонована 30 минута на 500 mAcm^{-2} , саткана је од честица лоптастог облика са великим бројем кратера, углавном, лоцираних између тих честица, Слика 4.15.



Слика 4,15 SEM снимак легуре $\text{Ni}_{87,3}\text{Fe}_{11,3}\text{W}_{1,4}$, електродепоноване 30 минута на 500 mAcm^{-2} , из раствора, састава А, при $t = 65 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

На превлаци се запажа и велики број микропукотина. Након дужег таложења, $\tau > 1,5\text{h}$, на 500 mAcm^{-2} , на површини катодe настаје сунђераст депозит. На већим густинама струје, од 500 до 1000 mAcm^{-2} , са повишењем густине струје настаје, за краће време, талог облика сунђера. Густина пора је већа у депозитима исталоженим на већим густинама струје.

Депозит легуре никла, гвожђа и волфрама, са садржајем волфрама од 11 мас.%, исталожени у области густина струја од 50 до 300 mAcm^{-2} , су знатно рапавији и тамније боје од депозита са малим садржајем волфрама. На већим густинама струје, од 500 до 1000 mAcm^{-2} , легура $\text{Ni}_{65}\text{Fe}_{24}\text{W}_{11}$ се таложи у облику праха. SEM микрографи показују да електродепозицијом праха легуре $\text{Ni}_{65}\text{Fe}_{24}\text{W}_{11}$, у областима коришћених густина струја, настају два облика честица: крупније честице, облика карфиола и ситније, облика дендрита, Слика 4.16. Дендрити имају изражене секундарне гране и гране вишег реда.

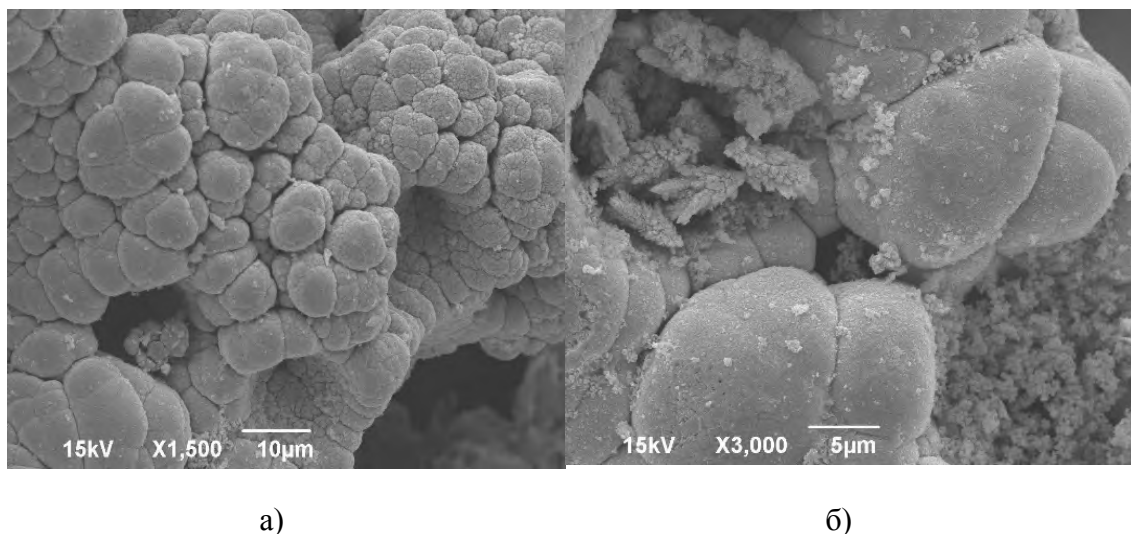


а)

б)

Слика 4.16 SEM микрограф праха легуре $\text{Ni}_{65}\text{Fe}_{24}\text{W}_{11}$ електродепонованог на 500 mAsm^{-2} , из раствора, састава Б, при $t = 65 \pm 0,5^\circ\text{C}$. а) велика честица, облика карфиола и б) мала честица, облика дендрита.

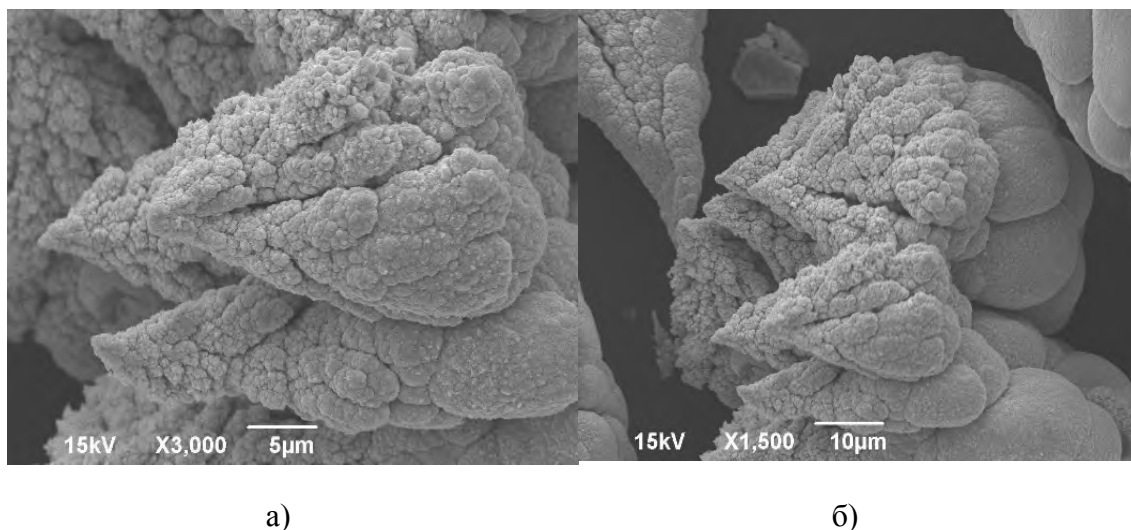
На честицама у облику карфиола постоје кратери, настали на местима на којима се издвајао водоник, Слика 4.17. Са порастом густине електродепозиције густина кратера расте.



Слика 4.17 SEM микрограф праха легуре $\text{Ni}_{65}\text{Fe}_{24}\text{W}_{11}$ електродепонованог на 1000 mAcm^{-2} , из раствора, састава Б, при $t = 65 \pm 0,5^\circ\text{C}$. а) честице карфиола са дубоким кратерима, на којима се издвајао водоник и б) честице карфиола, са дубоким кратерима, у којима су започели да се формирају дендрити.

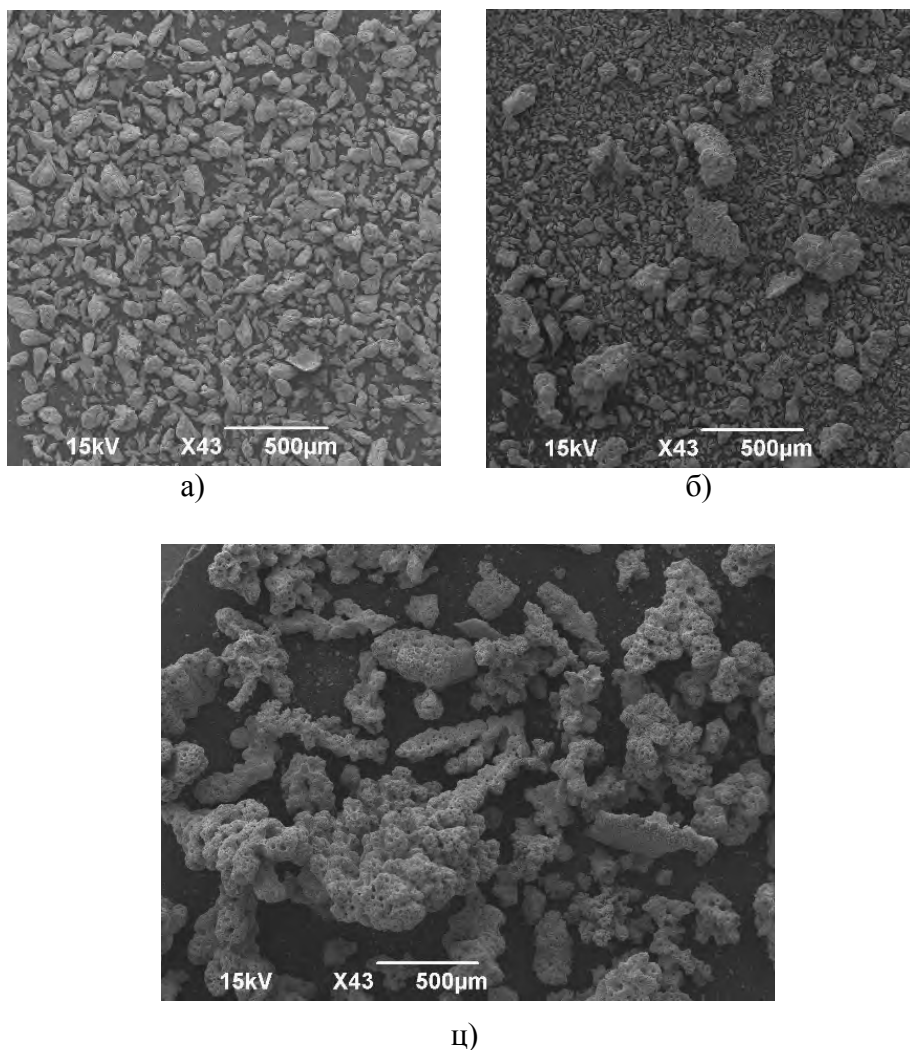
На Слици 4.17 б виде се на површини карфиол, а нарочито у кратерима формирану дендрити.

На Слици 4.18 а приказан је SEM микрограф честица, које су настале као дендрити и које се, након одређеног времена електролизе, налазе у фази трансформације у карфиол. На Слици 4.18 б приказане су честице, које су започеле раст као дендрит, а чији су се врхови, током електролизе, претворили у карфиол.



Слика 4.18 SEM микрограф праха легуре $\text{Ni}_{65}\text{Fe}_{24}\text{W}_{11}$ електродепоноване на 500 mAcm^{-2} , из раствора, састава Б, при $t = 65 \pm 0,5^\circ\text{C}$. а) честице, настале као дендрити у фази трансформације у карфиол и б) честице, настале као дендрити са врховима трансформисаним у карфил.

Величина и облик честица прахова легуре $\text{Ni}_{65}\text{Fe}_{24}\text{W}_{11}$ зависи од густине струје таложења и температуре раствора, Слика 4.19. На већим густинама струје и вишим температурама, настају ситније честице. Неколико, неочекивано, великих честица, приказаних на Слици 4.19 б, је, вероватно, настало агломерацијом ситнијих честица.



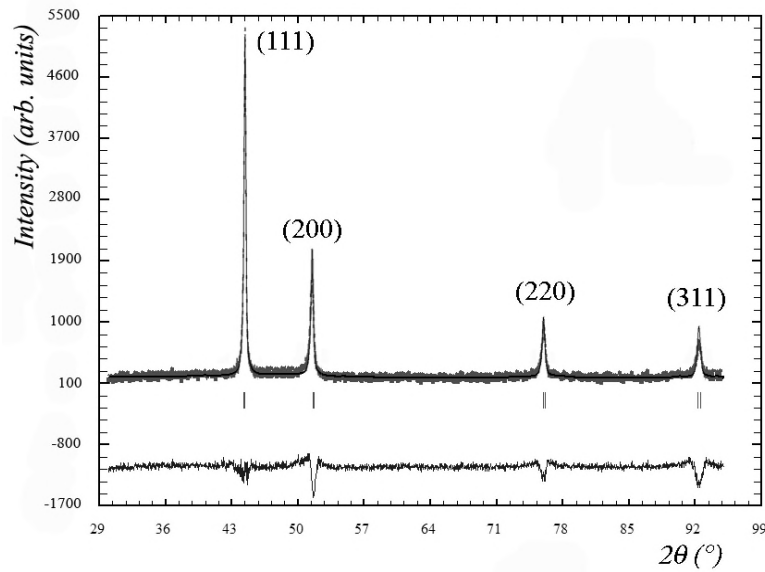
Слика 4.19 SEM микрограф праха легуре $\text{Ni}_{65}\text{Fe}_{24}\text{W}_{11}$, електродепоноване из раствора, састава Б, при $t = 65 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

а) $j = 500 \text{ mAcm}^{-2}$, $t = 65 \pm 0,5^\circ\text{C}$, б) $j = 1000 \text{ mAcm}^{-2}$, $t = 65 \pm 0,5^\circ\text{C}$ и ц) $j = 1000 \text{ mAcm}^{-2}$, $t = 50 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

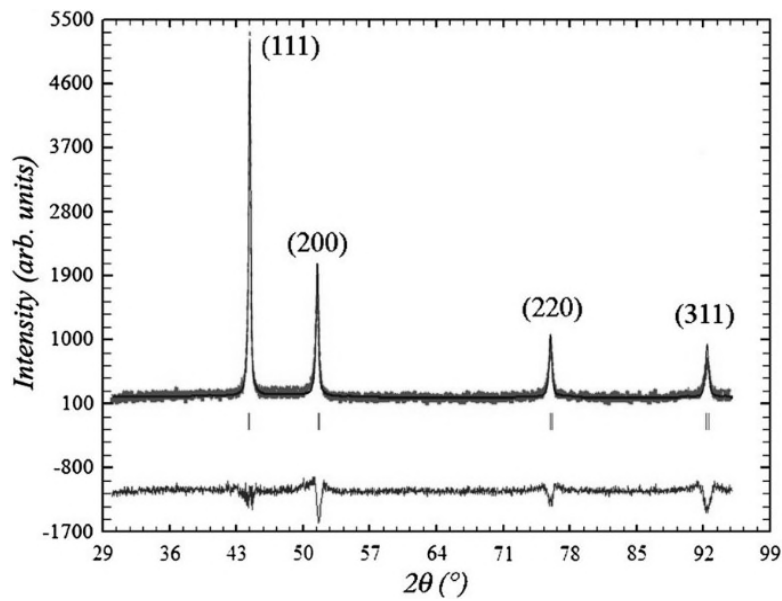
4.4 Ефекат температуре одгревања електродепозита легуре никла, звожђа и волфрама на фазну структуру

Током одгревања на повишеним температурама у легури се одвијају микроструктурне промене, које се одражавају на њена физичко – хемијска својства. Рендгенском анализом праћене су фазне промене у легури током одгревања.

Свеже добијени депозити су одгревани 60 минута на 300, 400, 500, 600 и 650°C. Потом су охлађени на 25°C. Затим су снимљени рендгенограми. Рендгенограми легура, одгреваних на 300 и 400°C, се значајније не разликују од рендгенограма свежих легура. Ово указује да се током одгревања на температурама нижим од 400°C, у легури не одвија кристализација аморфне фазе и раст кристалних зрна FCC фазе. Рендгенограми депозита, одгрејаних на 500, 600 и 650°C имају исте пикове као и рендгенограми свеже добијених депозита. Међутим, пикови одгрејаних депозита имају мању ширину полувисина и већи интензитет од пикова свежих депозита, Слика 4.20. Тачке представљају измерене вредности. Пуна горња линија представља израчунате вредности за структурни модел. Разлика између измерених и израчунатих вредности представља доња пуна линија. Вертикалне црте представљају позиције Bragg - ових рефлексија са различитих равни FCC фазе чврстог раствора.



а)



б)

Слика 4.20 Reitveld – ови дијаграми легура $\text{Ni}_{87,3}\text{Fe}_{11,3}\text{W}_{1,4}$, одгрејаних 60 минута на $600\text{ }^\circ\text{C}$, добијених из раствора, састава А, при $t = 65 \pm 0,5\text{ }^\circ\text{C}$, на:

а) $j = 300\text{ mAcm}^{-2}$ и б) $j = 500\text{ mAcm}^{-2}$.

Са повишењем температуре одгревања, расте интензитет пикова, а опада ширина полувисине. Положај максимума пикова се помера ка већим вредностима 2θ .

Релативни интеграл интензитета пикова одгрејаних легура је већи од релативног интеграла интензитета пикова свежих легура. Разлика је већа код легура добијених на већим густинама струје. Ово потврђује да свежи депозити садрже аморфну фазу и да садржај аморфне фазе у легурама расте са порастом густине струје депозиције. Током одгревања свежег узорка у легури се одвија кристализација аморфне фазе и раст кристалних зрна FCC фазе, уз истовремено смањење унутрашњих микронапрезања и минималне густине хаотично распоређених дислокација, Табела 2. На рендгенограмима легура одгрејаних на температурама нижим од 650°C, не појављују се нови пикови, што указује да током одгревања до 650°C у легури не настају нове кристалне фазе.

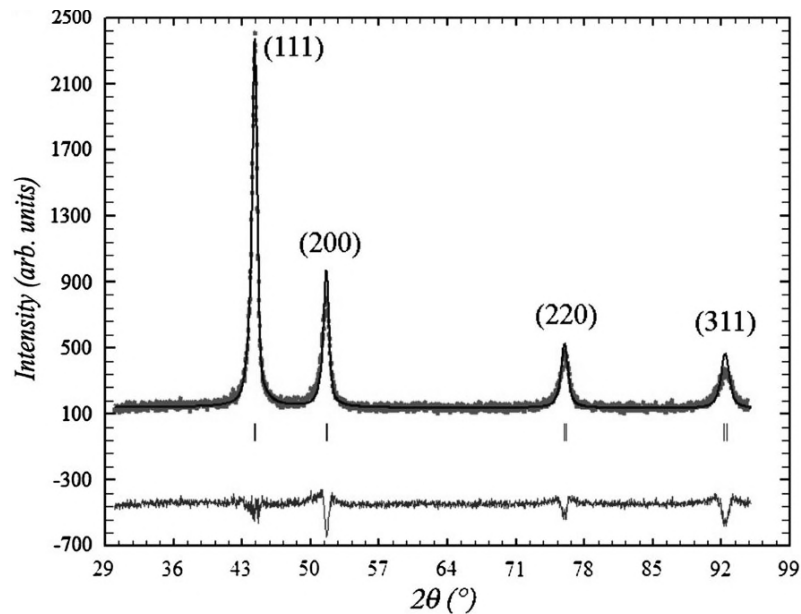
Табела 2. Вредност микроструктурних параметара легура никла, гвожђа и волфрама, одгрејаних 60 минута на 600°C, у зависности од густине струје депозиције.

Састав легуре (мас. %)	$\text{Ni}_{90,1}\text{Fe}_{9,1}\text{W}_{0,8}$	$\text{Ni}_{88,45}\text{Fe}_{10,4}\text{W}_{1,15}$	$\text{Ni}_{87,6}\text{Fe}_{11,1}\text{W}_{1,3}$	$\text{Ni}_{87,3}\text{Fe}_{11,3}\text{W}_{1,4}$	$\text{Ni}_{87,3}\text{Fe}_{11,3}\text{W}_{1,4}$
Густина струје (mAcm^{-2})	50	100	200	300	500
Средња димензија кристалита (nm)	27,3 (2)	22,4 (3)	23,3 (2)	23,2 (2)	22,5 (2)
Средња вредност микронапрезања	$0,1(1)10^{-3}$	$0,4(1)10^{-3}$	$0,3(1)10^{-3}$	$0,3(2)10^{-3}$	$0,4(3)10^{-3}$
Минимална густина хаотично распоређених дислокација (cm^{-2})	$0,06(1)10^{12}$	$0,09(3)10^{12}$	$0,08(3)10^{12}$	$0,08(4)10^{12}$	$0,1(3)10^{12}$

4.5 Ефекат млевења електродепозита легуре никла, гвожђа и волфрама на фазну структуру

Млевењем се мењају микроструктурна својства чврстих супстанци. Промена структуре узрокује промену физичко – хемијских својстава. Испитан је ефекат млевења сунђерастог депозита легуре $\text{Ni}_{87,3}\text{Fe}_{11,3}\text{W}_{1,4}$, на њена микроструктурна, електрична и магнетна својства. Свеже издепоновани узорци су млевени 4, 6, 8 и 12h. Након тога, снимљени су њихови рендгенограми, Слика 4.21. Тачке

представљају измерене вредности. Пуна горња линија представља израчунате вредности за структурни модел. Разлику између измерених и израчунатих вредности представља доња пуна линија. Вертикалне црте представљају позиције Bragg – ових рефлексија са различитих равни FCC фазе чврстог раствора.



Слика 4.21 Reitveld – ови дијаграми легуре $\text{Ni}_{87,3}\text{Fe}_{11,3}\text{W}_{1,4}$, мленене 12h, добијене из раствора, састава А, при $t = 65 \pm 0,5^\circ\text{C}$, $j = 500 \text{ mAcm}^{-2}$.

Са добијених рендгенограма се види да се са повећањем времена млевења интензитет пикова FCC фазе повећава, а ширина полувисине смањује. Ово указује да је млевење узроковало пораст кристалних зрна FCC фазе, уз симултано смањење средње вредности микронапрезања и минималне густине хаотично распоређених дислокација, Табела 3. Продужење времена млевења повећава вредности релативног интеграла интензитета пикова (111), (200), (220) и (311), Табела 4. Ово потврђује да свеже издепоновани депозит садржи, поред FCC фазе, и аморфну фазу, која кристалише током млевења. Свеж депозит легуре $\text{Ni}_{87,3}\text{Fe}_{11,3}\text{W}_{1,4}$ садржи аморфну фазу и нанокристале FCC фазе, просечне димензије од 8,8 nm, са великим унутрашњим микронапрезањем и великом минималном густином хаотично распоређених дислокација, што га чини термички, релативно, нестабилним и као такав подлеже структурним променама на вишим температурама. Током млевења

долази до локалних прегревања у легури и то узрокује кристализацију аморфне фазе и раст кристалних зрна FCC фазе, уз истовремено смањење унутрашњих микронапрезања и минималне густине хаотично распоређених дислокација, Табела 3.

Табела 3. Вредности микроструктурних параметара легуре $\text{Ni}_{87,3}\text{Fe}_{11,3}\text{W}_{1,4}$ након 12h млевења.

	Густина струје (mAcm^{-2})	Средња димензија кристалита (nm)	Средња вредност микронапрезања	Минимална густина хаотично распоређених дислокација (cm^{-2})
Млевена легура	500	11,1(3)	$1,8(4)10^{-3}$	$2,4(2)10^{12}$
Свежа легура	500	8,8(3)	$2,3(3)10^{-3}$	$8,9(4)10^{12}$

Табела 4. Релативни интеграл интензитета пикова свеже, одгрејане и млене легуре $\text{Ni}_{87,3}\text{Fe}_{11,3}\text{W}_{1,4}$, добијене на 500 mAcm^{-2} (вредност релативног интеграла интензитета легуре одгрејане 60 мин. на 650°C , узета је као репер, једнак 1.0).

Свежа легура	Легура одгрејана 60 минута на 650°C	Легура млевена 4h	Легура млевена 12h
0,56	1,0	0,85	0,98

4.6 Ефекат млевења електродепозита легуре никла, гвожђа и волфрама на величину честица

Особине праха зависе од његовог облика и димензија. Анализе облика и величине честица праха легуре $\text{Ni}_{87,3}\text{Fe}_{11,3}\text{W}_{1,4}$ извршена је на SEM фотографијама, коришћењем аутоматског уређаја за анализу слике. Утврђено је да облик и

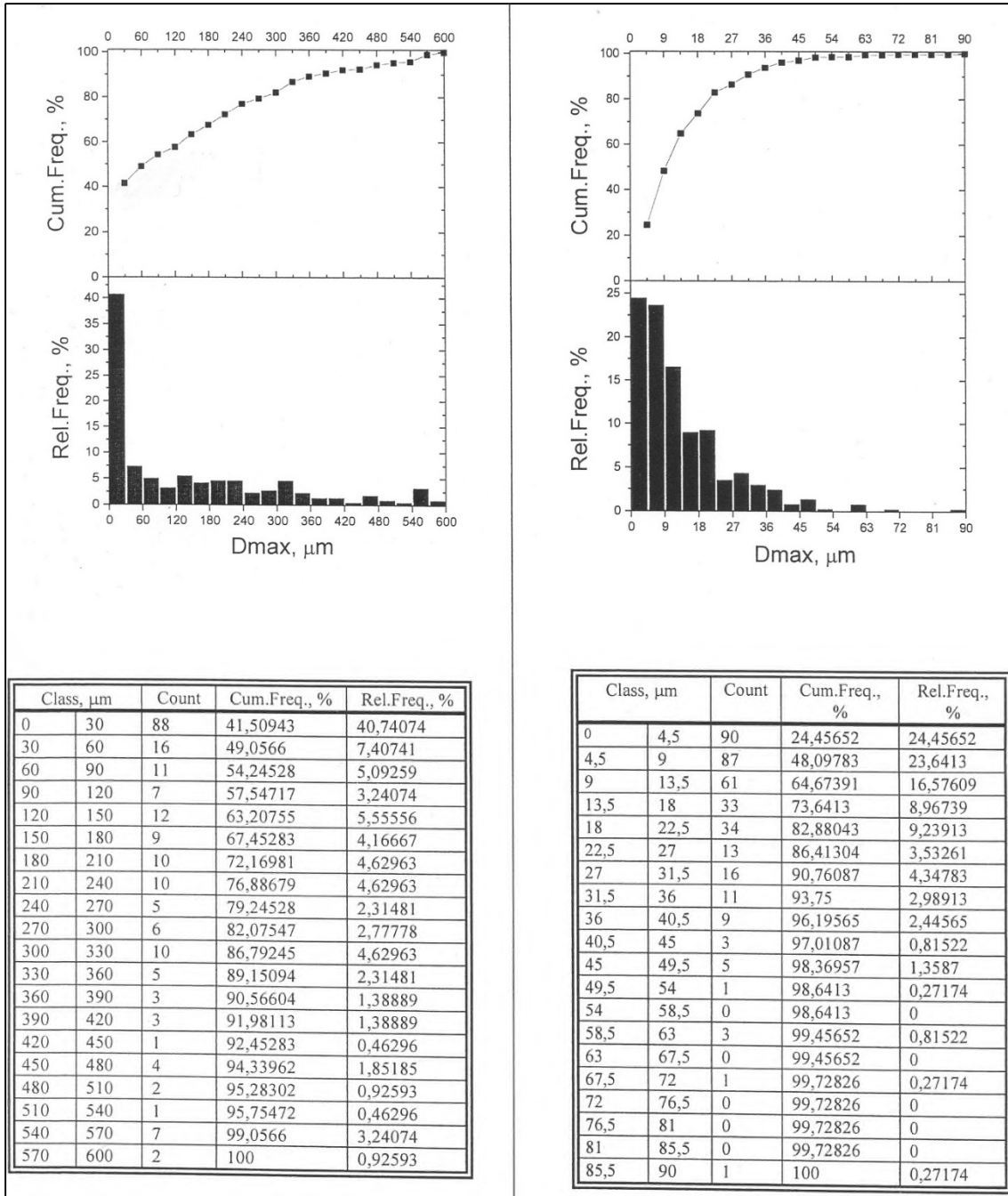
димензија честица праха зависе од времена млевења. Са порастом времена млевења смањује се минимална, min, максимална, max, и средња, mean, димензија честица, Табела 5.

Табела 5. Вредности минималне, min, максималне, max и средње, mean, димензије и односа максималне и минималне димензије честица праха легуре $\text{Ni}_{87,3}\text{Fe}_{11,3}\text{W}_{1,4}$, за различита времена млевења.

Време млевења (часови)	Min (μm)	Max (μm)	Mean (μm)	Однос максималне и минималне димензије честиц
0,0	6,51	741,92	153,01	114,0
4,0	0,98	87,88	13,30	89,7
8,0	0,98	63,45	11,67	64,7
12,0	0,65	34,49	5,6	53,7

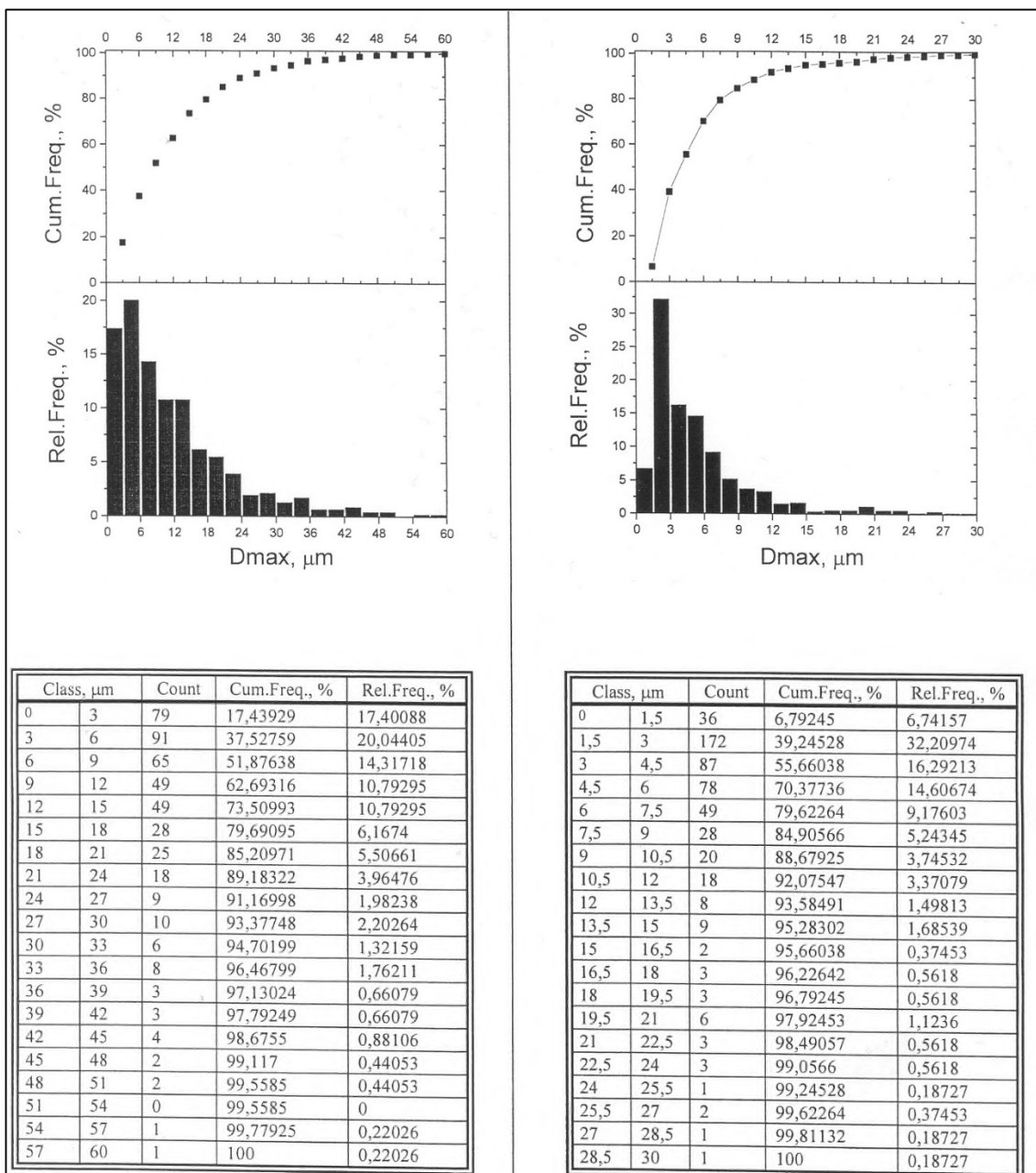
Средња димензија честица, свежег немлевог праха, износи 153,01 μm , а честица праха, млевог 12 часова, свега 5,6 μm . Код свежег немлевог праха максимална димензија је 114 пута већа од минималне димензије. Ово указује на то да честице праха нису сферичног облика.

Са млевењем, однос максималне и минималне димензије се смањује, Табела 5. Код праха млевог 12 часова овај однос износи 53,7. Ово указује да се млевењем честице заобљавају. На Сликама 4.22 а и б, и 4.23 а и б, приказане су кумулативне криве расподеле максималне димензије честица и хистограми релативне фреквенције максималне димензије честица свежег и честица млевених прахова 4, 8 и 12 часова.



Слика 4.22 Кумулативне криве расподеле максималне димензије, D_{max} , честица:

а) свежег праха и б) праха млевеног 4 часа и хистограми расподеле релативне фреквенције максималне димензије, D_{max} , честица: а) свежег праха и б) праха млевеног 12 часова.



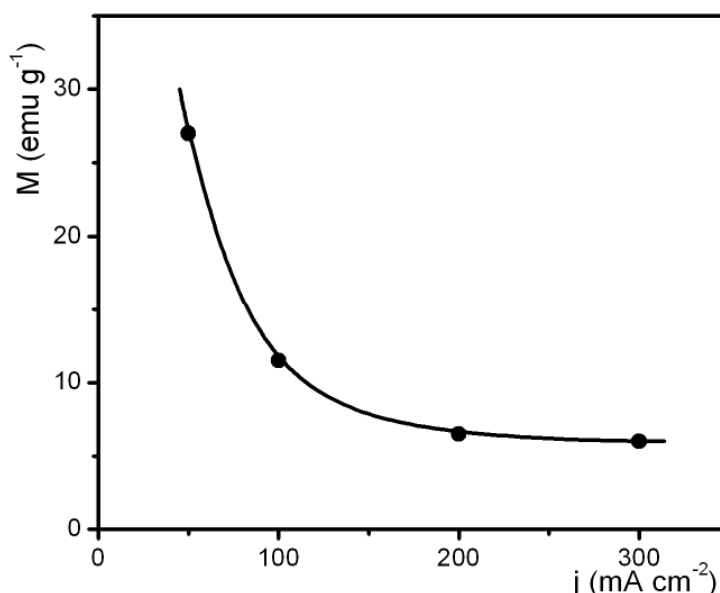
Слика 4.23 Кумулативне криве расподеле максималне димензије, D_{max} , честица прахова млевених: а) 8 часова и б) 12 часова и хистограми релативне фреквенције максималне димензије, D_{max} , честица прахова млевених: а) 8 часова и б) 12 часова.

Са дијаграма и хистограма, приказаних на Сликама 4.22 и 4.23, се види да се са порастом времена млевења смањује минимална, максимална и средња димензија честица прахова.

4.7 Магнетна својства електродепоноване легуре никла, гвожђа и волфрама

Магнетна својства електродепоноване легуре никла, гвожђа и волфрама зависе од хемијског састава и микроструктуре. Микроструктура легуре зависи од услова таложења – густине струје, састава и температуре електролита, и накнадне обраде легуре – температуре одгревања и времена мљевања.[56,75,79,129,130]

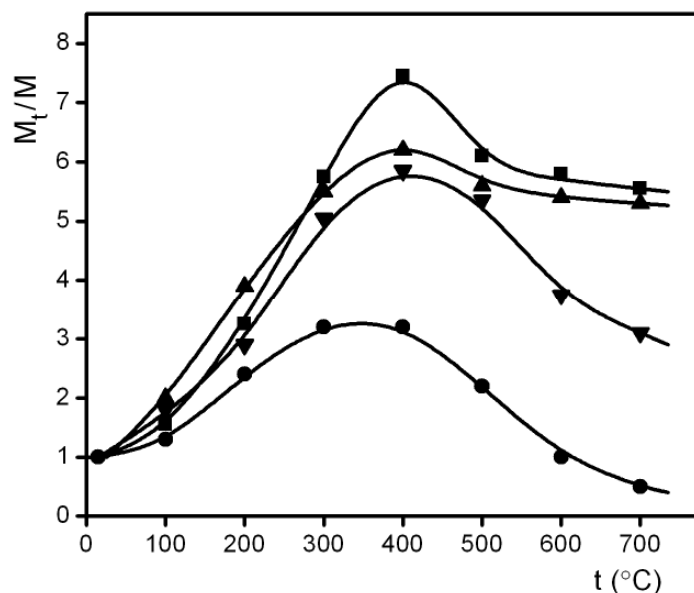
На Слици 4.24 приказана је зависност магнетизације свежих превлака, добијених електролизом раствора А, од густине струје депозиције.



Слика 4.24 Зависност магнетизације свежих превлака на 25°C , добијених електролизом раствора, састава А, при $t = 65 \pm 0,5^\circ\text{C}$, од густине струје таложења.

Са дијаграма се види да магнетизација опада са порастом густине струје таложења. Опадање је последица већег удела аморфне фазе и веће густине хаотично распоређених дислокација у превлакама, добијеним на већим густинама струје. Одгревање превлака мења њихову микроструктуру, а тиме и магнетизацију. Промене магнетизације, током одгревања, зависе од температуре одгревања и структуре свеже превлаке. Пошто структура свеже превлаке зависи од густине струје депозиције, тада и промена магнетизације током одгревања, индиректно, зависи од густине струје таложења. На Слици 4.25 приказане су релативне промене

магнетизације током одгревања превлака, добијених на различитим густинама струје. Превлаке су одгреване 30 минута на одређеној температури. Потом су охлађене на 25°C, па им је затим измерена магнетизација.



Слика 4.25 Зависност релативне промене магнетизације охлађених превлака на 25°C од температуре одгревања и густине струје депозиције: ● – 50 mAsm⁻²; ▲ – 100 mAsm⁻²; ■ – 200 mAsm⁻²; ▼ – 300 mAsm⁻². Превлаке су добијене из раствора, састава А, при $t = 65 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Са повишењем температуре одгревања до око 400 °C, релативна магнетизација расте. При даљем повишењу температуре, релативна магнетизација опада. Током одгревања превлака у температурском интервалу од 25 до 400°C, у превлакама се одвија структурна релаксација, која узрокује повећање магнетизације.

Мало је вероватно да се током електродепозиције формира аморфна фаза са потпуно случајном расподелом растојања између суседних атома. Практично, не настаје идеална аморфна фаза, већ увек настаје аморфна фаза са већом или мањом уређеношћу атома на кратко.[81,120,131] Степен уређености зависи од густине струје таложења. Са повишењем густине струје таложења, повећава се удео аморфне фазе у превлаци, а опада њена уређеност на кратко. Током одгревања и одвијања структурне релаксације у легури се, дејством топлотне енергије, уређује

структура на кратко. Поједини атоми, захваљујући већој топлотној енергији, прелазе преко енергијске баријере и доспевају у нешто ниже енергијске нивое. У овим нижим нивоима њихове 3d и 4s орбитале се боље преклапају са орбиталама истог типа суседних атома, што повећава вредност интеграла измене и густине стања електрона у близини Fermi – јевог нивоа.[56,75,78,79,129,130,132] Уређењем структуре на кратко, повећава се и средња дужина слободног пута електрона.[56,75,78,79,129,130,132 – 136] Придошли атоми у ниже енергијске нивое се, потом, придружују енергијски повољнијем домену. Мања дужина хаотично распоређених дислокација, након завршене структурне релаксације, омогућава већу покретљивост зидова магнетних домена и лакше усмеравање ових домена у спољашњем магнетном пољу.[56,75,78,79,129,130,132 – 136] Наведене промене омогућавају ширење магнетних домена, а тиме и повећање магнетизације.

Превлаке, депоноване на 50 mAsm^{-2} , имају најмањи садржај и најуређенију на кратко, аморфну фазу и најмању густину хаотично распоређених дислокација у кристалној FCC фази. Зато, у овим превлакама, најмање релативне структурне промене, а тиме и најмањи пораст релативне магнетизације, се јављају током одгревања на 400°C . Међутим, превлаке добијене на већим густинама струје имају неуређенију структуру, па су код њих веће релативне структурне промене на кратко, током структурне релаксације у току одгревања до 400°C . Стога структурна релаксација у овим превлакама узрокује веће повећање релативне магнетизације, Слика 4.25.

Са повишењем температуре одгревања, на температурама већим од 400°C , опада магнетизација превлака. Ово опадање је последица кристализације аморфне фазе и настанка већих кристалних зрна FCC фазе. Већа кристална зрна отежавају усмеравање појединих домена и смањују померање зидова већ усмерених магнетних домена.[56,75,78,79,129,130,132]

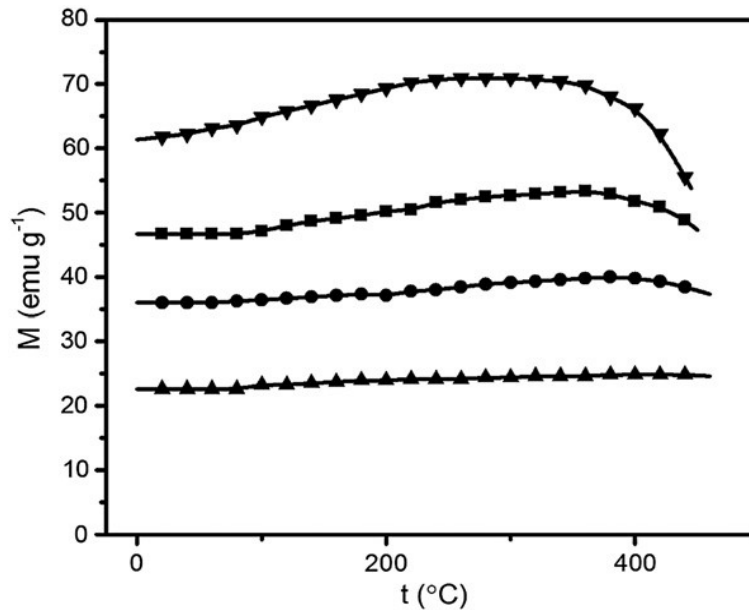
Магнетизација свежих превлака, добијених на 100, 200 и 300 mAsm^{-2} је мања од магнетизације ових превлака одгрејаних на 700°C . Међутим, превлаке депоноване

на 50 mAsm^{-2} , након одгревања на 700°C , имају мању магнетизацију од свежих превлака, Слика 4.25.

Свеже превлаке садрже аморфну фазу са релативно малом магнетизацијом и ситнозрну FCC фазу са релативно већом магнетизацијом. Укупна магнетизација свеже превлаке зависи од удела ових фаза у превлаци. Одгрејане превлаке, 60 минута на 600°C , садрже само FCC фазу, са крупнијим кристалним зрнима, Табела 2. Ова FCC фаза, са средњом димензијом кристала од $22,4 \text{ nm}$ до $27,3 \text{ nm}$, има мању магнетизацију од чисте FCC фазе са ситнијим кристалним зрнима и већу магнетизацију од аморфне фазе. Свеже превлаке, добијене на 50 mAsm^{-2} , имају мали удео аморфне фазе и велики удео FCC фазе, са просечном димензијом кристалних зрна од $14,0 \text{ nm}$. Магнетизацију ових превлака, углавном детерминише FCC фаза. Одгревањем ових превлака на 600°C , формирају се у FCC фази знатно већа кристална зрна, $27,3 \text{ nm}$. Ово узрокује да свеже депоноване превлаке, на 50 mAsm^{-2} , имају већу магнетизацију него након одгревања на $t > 600^\circ\text{C}$. Превлаке, добијене на већим густинама струје, $> 100 \text{ mAsm}^{-2}$, садрже релативно велики удео аморфне фазе са малом магнетизацијом. Одгревањем ових превлака, аморфна фаза са малом магнетизацијом се трансформише у FCC фазу са знатно већом магнетизацијом, због чега ове одгрејане превлаке имају већу магнетизацију од свежих.

Електродепозицијом из раствора, састава А, при $t = 65 \pm 0,5^\circ\text{C}$, на густини струје од 500 mAsm^{-2} , формира се прах легуре $\text{Ni}_{87,3}\text{Fe}_{11,3}\text{W}_{1,4}$, са средњом димензијом честица од $153,01 \mu\text{m}$, Табела 5, и средњом димензијом кристала $8,8 \text{ nm}$, Табела 1. Одгревањем и млевењем свежег електродепозита мења се његова микроструктура, што узрокује промене магнетних свијстава,

На Слици 4.26 приказана је зависност магнетизације свеже исталоженог праха и узорак млевених 4h, 8h и 12h, од температуре загревања до 440°C .

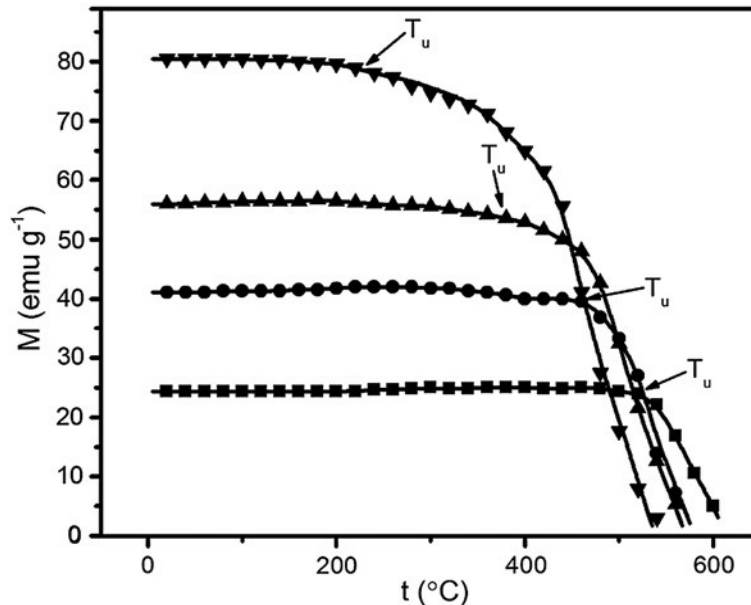


Слика 4.26 Зависност магнетизације легуре $\text{Ni}_{87,3}\text{Fe}_{11,3}\text{W}_{1,4}$ од температуре током загревања до 440°C : \blacktriangle – свеже добијени прах; и прахови, млевени: \bullet – 4h, \blacksquare – 8h и \blacktriangledown – 12h. Прахови су добијени електролизом раствора, састава А, при $t = 65 \pm 0,5^\circ\text{C}$, на густини струје од 500 mAcm^{-2} .

Приказани дијаграми показују да млевени прахови у температурском интервалу од 25 до 440°C , имају већу магнетизацију од свеже депонованог праха. Током млевења, кристаллизацијом аморфне фазе, настаје кристална FCC фаза са мало већим кристалним зрнима и мањом минималном густином хаотично распоређених дислокација и мањим унутрашњим микронапрезањем. Настале структурне промене омогућавају формирање већих магнетних домена, а тиме и веће магнетизације праха легуре $\text{Ni}_{87,3}\text{Fe}_{11,3}\text{W}_{1,4}$.

Магнетизација и свежег и млевених прахова се значајније не мења током загревања у температурском интервалу од собне температуре до 80°C . Ово указује да се у овом температурском интервалу значајније не одвија структурна релаксација. Са повишењем температуре, у температурском интервалу од 80 до 440°C , магнетизација расте, достижући максимум на одређеној температури, а потом опада, при даљем повишењу температуре. Температура максимума магнетизације зависи од дужине млевења легуре. Уколико је легура дуже млевена, температура максимума је нижа.

Свеже добијени узорак и млевени узорци су одгревани 30 минута на 440°C . Након тога су охлађени на собну температуру. Потом су загревани уз симултано снимање њихове магнетизације. На Слици 4.27 су приказане добијене температурске зависности магнетизације.

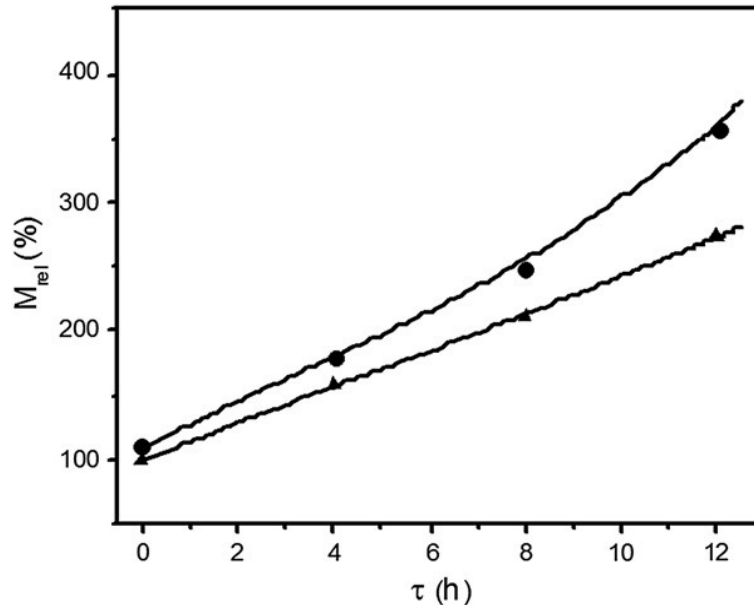


Слика 4.27 Температурска зависност магнетизације, претходно 30 минута одгрејаних легура $\text{Ni}_{87,3}\text{Fe}_{11,3}\text{W}_{1,4}$ на 440°C : ■ – свеже депонована легура, и легура млевене: ● – 4h, ▲ – 8h и ▼ – 12h. Прахови легуре су добијени електролизом раствора, састава А, при $t = 65 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$, на густини струје од 500 mAcm^{-2} .

Приказани дијаграми показују да се магнетизација током загревања, практично, не мења до температуре, T_u , на којој поједини магнетни домени, дејством топлотне енергије, губе своју орјентацију. Ово указује да се током одгревања легуре на 440°C , у легури у потпуности одвила иреверзибилна структурна релаксација. Охлађени узорци, претходно одгрејани на температурама нижим од 440°C , имају мању магнетизацију од узорака претходно одгрејаних на 440°C . Ово указује да се током одгревања на температурама нижим од 440°C , у праху легуре, само делимично одвија структурна релаксација.

На Слици 4.28 приказана је зависност релативне магнетизације, M_{rel} , неодгрејаних и претходно 30 минута одгрејаних на 440°C узорака легура, од времена млевења.

Релативну магнетизацију детерминише однос магнетизације тестираног узорка на 25°C и магнетизације свеже добијеног узорка, такође, на 25°C.

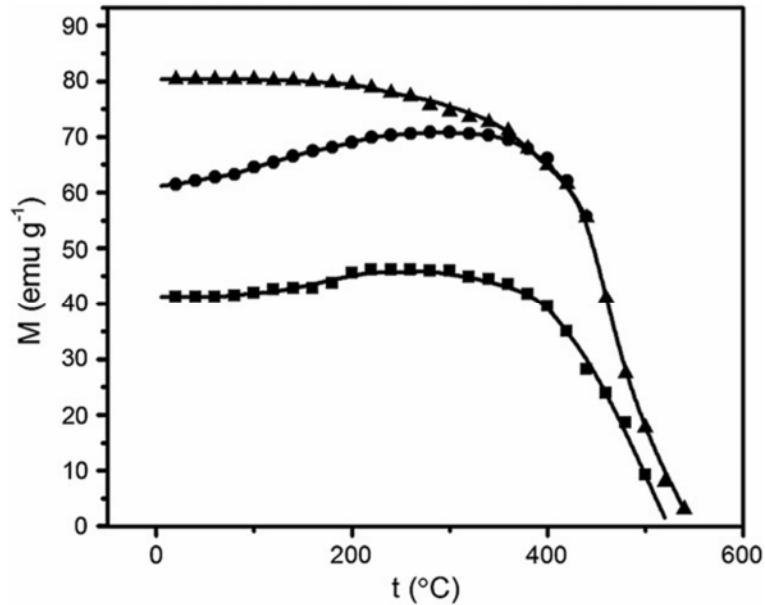


Слика 4.28 Зависност релативне магнетизације, M_{rel} , неодгрејаних и претходно 30 минута одгрејаних на 440°C узорка легуре $Ni_{87,3}Fe_{11,3}W_{1,4}$, од времена млевења:

\blacktriangle – неодгрејани узорци и \bullet – одгрејани узорци ($M_{rel} = \frac{M_i}{M_a}$, M_i – магнетизација тестираног узорка на 25°C и M_a – магнетизација свежег узорка на 25°C). Прах легуре је добијен електролизом раствора, састава А, при $t = 65 \pm 0,5^\circ C$, на густини струје од 500 mAcm^{-2} .

На температурама вишим од T_u , магнетизација легуре нагло опада са повишењем температуре. Опадање настаје услед промене усмерења (орјентације) магнетних домена, дејством топлотне енергије.

Током одгревања легуре на температурама вишим од 440°C, у легури се одвија кристализација аморфне фазе и раст кристалних зрна FCC фазе чврстог раствора гвожђа и волфрама у никлу. Ове структурне промене узрокују промене магнетизације и Кири температуре. На Слици 4.29 приказане су температурске зависности магнетизације неодгрејаног, 12 часова млевеног узорка и узорка, млевених 12 часова, а потом, одгрејаних на 440°C и 600°C.



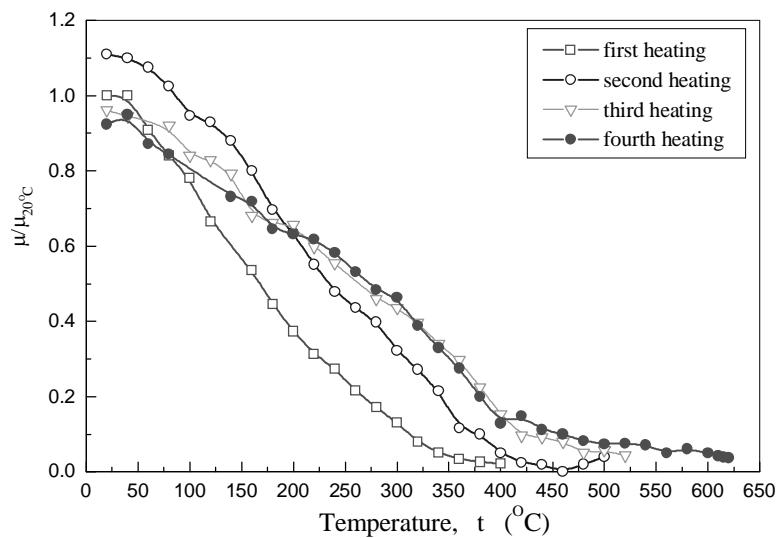
Слика 4.29 Температурска зависност магнетизације, 12 часова млене легуре $\text{Ni}_{87,3}\text{Fe}_{11,3}\text{W}_{1,4}$: ● – неодгрејани узорак; ▲ – 30 минута одгрејан узорак на 440°C и ■ – 30 минута одгрејан узорак на 600°C . Прах легуре је добијен електролизом раствора, састава А, при $t = 65 \pm 0,5^\circ\text{C}$, на густини струје од 500 mAcm^{-2} .

На Слици 4.29 се види да узорак, одгрејан на 600°C , има знатно мању магнетизацију и нижу Curie температуру од магнетизације и Curie температуре свеже мленог узорка и мленог узорка, одгрејаног на 440°C . Овај резултат, такође, потврђује да формирање већих кристалних зрна током одгревања на 600°C , узрокује смањење магнетизације, због отежане орјентације магнетних домена и мање покретљивости њихових зидова.

Приказани резултати показују да микроструктурне промене, током одгревања и млевења, електродепоноване легуре $\text{Ni}_{87,3}\text{Fe}_{11,3}\text{W}_{1,4}$, мењају њена магнетна својства. Повећање средње димензије кристалита FCC фазе чврстог раствора гвожђа и волфрама у никлу, помера Curie температуру ка нижим вредностима, док магнетизација у почетку расте, а потом, након достизања максимума, опада. Ово указује да се подесним избором времена млевења и температуре одгревања електродепоноване легуре $\text{Ni}_{87,3}\text{Fe}_{11,3}\text{W}_{1,4}$, може добити материјал жељених специфичних магнетних карактеристика.

Садржај волфрама у легури значајно утиче на њена магнетна својства.

На Слици 4.30 приказане су зависности релативне магнетне пермеабилности легуре $\text{Ni}_{65}\text{Fe}_{24}\text{W}_{11}$, електродепоноване на 500 mAsm^{-2} , од температуре. Током првог загревања до 50°C , релативна магнетна пермеабилност се значајније не мења, што указује да се у овом температурском интервалу у легури не одвијају значајније структурне промене.



Слика 4.30 Температурска зависност релативне магнетне пермеабилности легуре $\text{Ni}_{65}\text{Fe}_{24}\text{W}_{11}$: □ – прво загревање; ○ – друго загревање; ▽ – треће загревање и ● – четврто загревање. Прах легуре је добијен електролизом раствора, састава Б, при $t = 65 \pm 0,5^\circ\text{C}$, на густини струје од 500 mAsm^{-2} . Брзина загревања узорка износила је 30°Cmin^{-1} .

При загревању легуре у температурском интервалу од 50 до 350°C , релативна магнетна пермеабилност постепено опада. Curie температура је на око 350°C . Ова вредност је блиска вредности за чист никал, $T_{\text{C, Ni}} = 358^\circ\text{C}$. Преусмеравање магнетних домена, на релативно ниским температурама, указује на њихову малу термичку стабилност. Широки температурски интервал, у коме релативна магнетна пермеабилност постепено опада, указује да у легури коегзистирају магнетни домени различите термичке стабилности.

Велика густина струје кодепозиције никла, гвожђа и волфрама и висок садржај волфрама у легури, узрокују велику локалну нехомогеност садржаја никла, гвожђа и волфрама, што је установљено EDS анализама у тачки, велики удео аморфне фазе, мала кристална зрна FCC фазе, са великим бројем хаотично распоређених дислокација и великим унутрашњим напрезањем. Оваква структура узрокује нехомогеност магнетних параметара. [79]

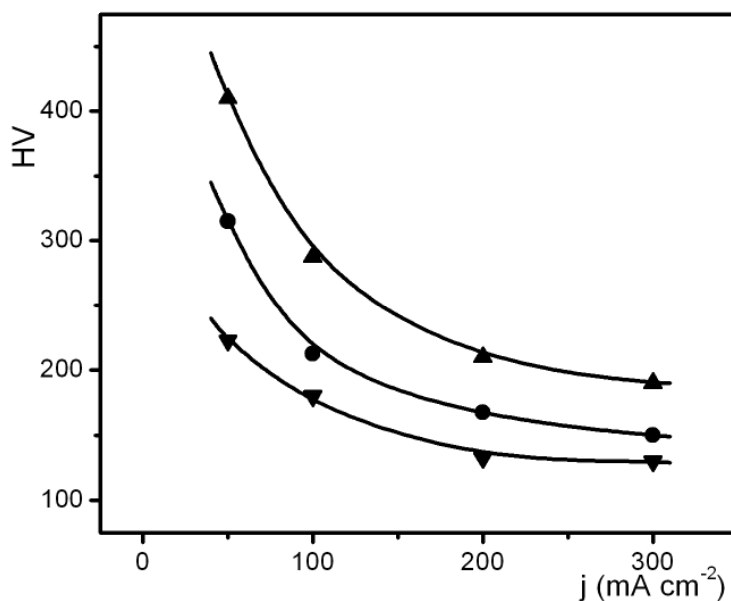
На кривама температурске зависности релативне магнетне пермеабилности, у температурском интервалу од 50 до 425°C, запажа се неколико таласа. Коегзистенција ових таласа сугерише на постојање различитих скупова домена. Домени у различитим скуповима имају различит хемијски састав и структуру, а тиме и различиту термичку стабилност. Кластери аморфне фазе и кристална зрна FCC фазе, у оквиру истог магнетног домена, вероватно имају сличан хемијски састав и структуру. Домени, саткани од кластера са већим садржајем гвожђа, имају вишу Кири температуру. Након првог одгревања до 400°C, охлађена легура има већу релативну магнетну пермеабилност за око 12% и вишу Curie температуру за 75°C, $T_C = 425^\circ\text{C}$. Ово је последица одвијене, током првог одгревања, структурне релаксације у кластерима аморфне фазе и кристалним зрнима FCC фазе чврстог раствора гвожђа и волфрама у никлу. Након другог загревања, легура је охлађена, па потом загревана до 500°C. Затим је охлађена, па четврти пут загревана до 625°C. Са крива, добијених током трећег и четвртог загревања, се види да охлађена легура након другог загревања до 500°C има за око 5% мању релативну магнетну пермеабилност од свеже добијене легуре. Смањење релативне магнетне пермеабилности легуре $\text{Ni}_{65}\text{Fe}_{24}\text{W}_{11}$, на собној температури, након другог одгревања, узроковано је кристализацијом аморфног дела праха и порастом кристалних зрна FCC фазе чврстог раствора. Са Слике 4.30 се види да се са повећањем броја одгревања добијају криве температурске зависности релативне магнетне пермеабилности, легуре $\text{Ni}_{65}\text{Fe}_{24}\text{W}_{11}$, са израженијим таласима. Ово указује да, током одгревања, атоми никла и гвожђа дифундују и смештају се у енергијски стабилнија места и тако формирају стабилније кластере и кристална зрна различите структуре и хемијског састава.

Анализа магнетних карактеристика легуре $\text{Ni}_{65}\text{Fe}_{24}\text{W}_{11}$ показује да велики садржај волфрама од 11 мас.% знатно смањује термичку стабилност магнетних домена.

4.8 Ефекат микроструктуре легуре никла, гвожђа и волфрама на тврдоћу

Услови електрохемијског таложења значајно утичу на микроструктуру електродепозита легуре никла, гвожђа и волфрама, а тиме и на њена механичка својства. Накнадним одгревањем легура на повишеној температури, могу се модификовати ова микроструктурна и механичка својства. У овом раду испитан је ефекат густине струје електродепозиције и температуре одгревања на тврдоћу превлака легура никла, гвожђа и волфрама, електродепонованих на супстрату од челика из купатила, чији је састав раствора А, при $t = 65 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

На Слици 4.31 приказана је зависност тврдоће свежих и одгрејаних, на 300°C и 500°C , превлака од густине струје електродепозиције.

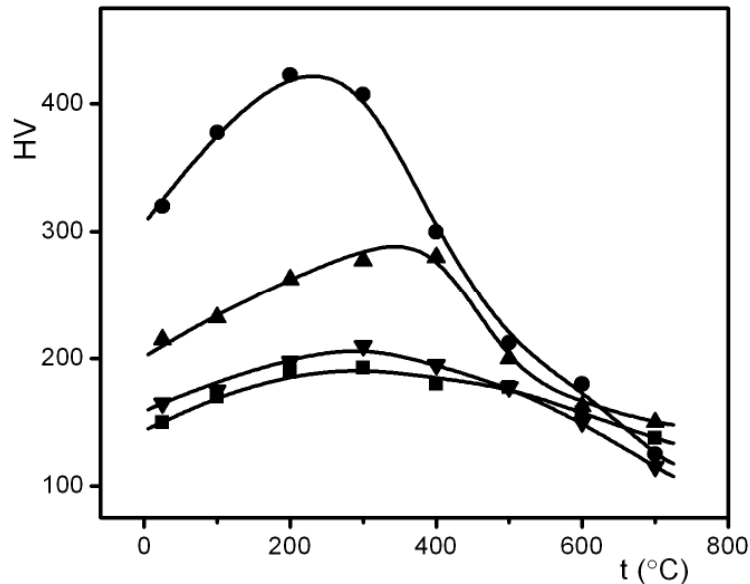


Слика 4.31 Зависност тврдоће свежих и одгрејаних превлака легура никла, гвожђа и волфрама од густине струје електродепозиције: ● – свежа превлака: ▲ – превлака одгрејана 60 минута на 300°C и ▼ – превлака одгрејана 60 минута на 500°C . Превлаке су добијене електролизом раствора састава А, при $t = 65 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Са Сlike 4.31 се види да и свеже и одгрејане превлаке на 300°C и 500°C , добијене на већим густинама струје, у опсегу густина од 50 до 300 mAcm^{-2} , имају мању тврдоћу од превлака, добијених на мањим густинама струје. Познато је да тврдоћа легуре зависи од величине њених кристалних зрна. Са смањењем средње величине кристала, до неке критичне величине, расте тврдоћа легуре (the direct Hall – Petch. relation). Код легура са средњом вредношћу кристала, мањом од критичне, са смањењем величине кристала опада њихова тврдоћа (the inverse Hall – Petch. relation).[83,126,137,138] Тврдоћу легура са кристалима већим од критичне вредности, детерминише кретање дислокација. Са смањењем кристалних зрна, повећава се удео граница зрна у легури, што отежава кретање дислокација и повећава тврдоћу легуре. Тврдоћу легуре, са кристалним зрнима мањим од критичних, детерминише клизање границе зрна. Тврдоћа аморфне фазе је мала.[126,127] Дебљина равни клизања расте са смањењем величине кристалних зрна и повећањем садржаја аморфне фазе. Повећање дебљине ове равни узрокује смањење тврдоће.[83] Превлаке, формиране на густинама струје од 50 до 300 mAcm^{-2} , имају просечну димензију кристала мању од критичне димензије. Превлаке са таквим кристалним зрнима, добијене на већим густинама струје, имају већу дебљину равни клизања и према томе, мању тврдоћу.

Тврдоћа превлака значајно зависи од температуре одгревања, Слика 4.32. Са повишењем температуре одгревања до око 300°C , тврдоћа превлака, електродепонованих на густинама струје од 50 до 300 mAcm^{-2} , расте. При даљем повишењу температуре одгревања, тврдоћа превлаке опада. Током одгревања на температурама до 300°C , уређује се структура на кратко, што узрокује повећање тврдоће. У процесу структурне релаксације долази до повећања степена уређености на кратко, односно до стабилизације кластера. Повећава се средња димензија кластера. Вероватно у јаком неуређеним деловима аморфне фазе настају нови, на кратко уређени кластери. Ове структурне промене стварају уређенију аморфну фазу, са већом концентрацијом већих и на кратко, уређенијих кластера, у којој је отежано клизање граница зрна.

Поред повећања уређења аморфне фазе, током одгревања, на повећање тврдоће утиче и одстрањивање из легуре, током електродепозиције инкорпорираног, водоника,[139], и инклюдованог угљеника и кисеоника.[81]



Слика 4.32 Зависност тврдоће превлака легура никла, гвожђа и волфрама од температуре одгревања и густине струје електродепозиције: ● – 50 mAcm⁻²; ▲ – 100 mAcm⁻²; ▼ – 200 mAcm⁻² и ■ – 300 mAcm⁻². Превлаке су добијене електролизом раствора састава А, при $t = 65 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

Опадање тврдоће са повишењем температуре одгревања, на температурама вишим од 300°C, је узроковано смањењем заосталих напрезања, кристаллизацијом аморфне фазе и настанком већих кристалних зрна FCC фазе чврстог раствора. На температурама, вишим од 550°C, доминантан утицај има трансформација аморфне фазе у кристалу и настанак крупнијих кристалних зрна FCC фазе чврстог раствора гвожђа и волфрама у никлу.

Приказани резултати и њихова анализа показују да густина струје електродепозиције и температура одгревања знатно утичу на хемијски састав, микроструктуру и морфологију депозита легуре никла, гвожђа и волфрама и да егзистира корелација између микроструктуре и магнетних, електричних и механичких својстава. Ово указује да се избором подесних услова

електродепозиције и температуре одгревања могу добити депозити унапред задатих карактеристика.

5. ЗАКЉУЧАК

1. Електродепозицијом из амонијачно цитратног купатила, добијени су депозити легуре никла, гвожђа и волфрама. Морфологија, хемијски састав и микроструктура депозита зависи од састава и температуре раствора, и густине струје таложења.
2. На катодама од челика, бакра и титана добијени су електродепозитиви из раствора:

А: $0,2 \text{ moldm}^{-3} \text{ NiSO}_4$; $0,02 \text{ moldm}^{-3} \text{ FeSO}_4$; $0,004 \text{ moldm}^{-3} \text{ Na}_2\text{WO}_4$; $0,24 \text{ moldm}^{-3} \text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$; $0,8 \text{ moldm}^{-3} \text{ NH}_4\text{Cl}$; $0,3 \text{ moldm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$; $\text{pH} = 9,2 \pm 0,1$; $t = 65 \pm 0,5^\circ\text{C}$ и

Б: $0,012 \text{ moldm}^{-3} \text{ NiSO}_4$; $0,004 \text{ moldm}^{-3} \text{ FeSO}_4$; $0,01 \text{ moldm}^{-3} \text{ Na}_2\text{WO}_4$; $0,06 \text{ moldm}^{-3} \text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$; $0,5 \text{ moldm}^{-3} \text{ NH}_4\text{Cl}$; $1,0 \text{ moldm}^{-3} \text{ H}_3\text{BO}_3$; $0,15 \text{ moldm}^{-3} \text{ NaBr}$; $\text{pH} = 9,2 \pm 0,1$; $t = 50 \pm 0,5^\circ\text{C}$; $t = 60 \pm 0,5^\circ\text{C}$; $t = 70 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Хемијски састав превлака није зависио од природе катоде. У области густина струје од 50 до 300 mAcm^{-2} , хемијски састав депозита зависио је од густине струје. У овој области густина струје, са порастом густине струје таложења, садржај гвожђа и волфрама у легури је растао, а садржај никла опадао. Састав депозита, добијених на густинама струје већим од 300 mAcm^{-2} , није зависио од густине струје, јер се процес кодепозиције, сва три метала, одвијао у условима споре дифузије електрореактивних честица.

3. У температурској области од 50 до 70°C , температура не утиче на хемијски састав депозита, добијених на густинама струје већим од 300 mAcm^{-2} . У

- овом температурском интервалу, дифузиони коефицијенти цитратних комплекса, сва три метала, расту истом брзином са повишењем температуре.
4. Слабо изражени пик кисеоника, на EDS спектру, указује да депозити садрже мало кисеоника. Кисеоник се, вероватно, налази на површини, у облику оксида и хидроксида метала.
 5. Електродепозиција легуре никла, гвожђа и волфрама је сложен процес, јер се на катоди симултано одвија неколико реакција:
 - а) издвајање водоника,
 - б) редукција волфрамата до оксида нижег валентног стања,
 - в) таложење никла,
 - г) таложење гвожђа и
 - д) редукција оксида волфрама, нижег валентног стања, до металног волфрама.
 6. У раствору за електролизу, електрохемијски неактивни WO_4^{2-} јони граде са цитратним јонима комплекс $[\text{WO}_4\text{HCitH}_x]^{(5-x)-}$. Јони никла и гвожђа граде комплексе $[\text{Me}(\text{HCit})(\text{NH}_3)_x(\text{H}_2\text{O})_y(\text{OH})_z]$.
 7. На катоди се цитратни комплекс волфрама редукује до нижег валентног оксида волфрама. Редукција цитратних комплекса никла се одвија у два ступња. У првом ступњу, настају нестабилни интермедијери Ni^+ и Fe^+ , који на површини егзистирају као адјони. У другом ступњу, настају адатоми Ni^0 и Fe^0 . Већина ових адатома, површинском дифузијом, доспева до места где се уграђују у кристалну структуру. Мали део ових адатома се, током површинске дифузије, сусреће са ниже валентним оксидима волфрама и при том их редукују до металног волфрама.

8. Искоришћење струје, по легури, зависи од густине струје. Са порастом густине струје до 500 mAsm^{-2} , искоришћење струје расте. У области густина струје од 500 до 900 mAsm^{-2} , искоришћење струје се значајније не мења. На густинама струје већим од 900 mAsm^{-2} , искоришћење струје опада са порастом густине струје.
9. Депозиција легуре је активационо, контролисани процес до 300 mAsm^{-2} . У тој области егзистира линеарна зависност густине струје депозиције легуре и потенцијала. У области од 300 до 900 mAsm^{-2} је мешовита контрола. На густинама струје већим од 900 mAsm^{-2} , легура се депонује у условима дифузионе контроле.
10. Брзина издвајања водоника расте са негативирањем потенцијала до -760 mV . У области потенцијала од -760 до -960 mV , егзистира гранична дифузиона струја. На потенцијалима негативнијим од -960 mV , са негативирањем потенцијала, катодна струја издвајања водоника поново расте са Tafel – овим нагибом од 130 mV . На потенцијалима, позитивнијим од -960 mV , водоник се издваја из NH_4^+ и $(\text{HCit})^{3-}$ јона. На потенцијалима, негативнијим од -960 mV , водоник се издваја и катодном редукцијом воде.
11. Фазна структура депоноване легуре никла, гвожђа и волфрама не зависи од природе катодног материјала.
12. Електродепозицијом, у области густина струје од 50 до 1000 mAsm^{-2} , настају само аморфна фаза и FCC фаза чврстог раствора гвожђа и волфрама у никлу.
13. Густина струје таложења утиче на микроструктуру превлаке. Са порастом густине струје расте удео аморфне фазе, опада средња димензија кристалита, расте минимална густина хаотично распоређених дислокација и средња вредност микронапрезања.

14. Повећање садржаја волфрама у легури узрокује повећање садржаја аморфне фазе и смањење просечне димензије кристалита FCC фазе и повећање минималне густине хаотично распоређених дислокација и унутрашњих микронапрезања.
15. Температура раствора, у температурској области од 50 до 70°C, значајније не утиче на микроструктуру електродепозита легуре никла, гвожђа и волфрама, добијеног на великим густинама струје.
16. Морфологија депозита легуре никла, гвожђа и волфрама зависи од густине струје, састава и температуре раствора и природе катодног материјала.
17. Глатке и сјајне превлаке са малим садржајем волфрама, мањим од 1,5 мас.%, депонују се на катоди од бакра у области густина струје од 40 до 120 mAcm^{-2} , а на челику у области од 40 до 220 mAcm^{-2} . Превлаке, депоноване на бакру у области густина струје од 120 mAcm^{-2} , односно од 220 mAcm^{-2} на челику, до 300 mAcm^{-2} су мат и имају пукотине и кратере. Густина пукотина и кратера расте са порастом густине струје таложења.
18. На густинама струје од 300 до 500 mAcm^{-2} , настају превлаке са честицама лоптастог облика са великим бројем кратера и микропукотина.
19. У области густина струје од 500 до 1000 mAcm^{-2} , настаје сунђераст депозит.
20. Депозити са већим садржајем волфрама, 11 мас.% W, издепоновани у области густина струје од 50 до 300 mAcm^{-2} , су знатно рапавији и тамније боје од депозита са малим садржајем волфрама, 1,4 мас.% W.
21. У области густина струје од 500 до 1000 mAcm^{-2} , исталожени депозити са 11 мас.% W су у облику праха. Депозити се састоје од две врсте честица: крупније честице, облика карфиола и ситније честице, облика дендрита.

22. На већим густинама струје и вишим температурама раствора, настају ситније честице са већим бројем кратера.
23. Током одгревања на повишеним температурама у легури се одвијају микроструктурне промене. На температурама вишим од 400°C, у легури долази до кристализације аморфне фазе и раста кристала FCC фазе чврстог раствора уз симултано смањење унутрашњих микронапрезања и минималне густине хаотично распоређених дислокација.
24. Млевење депозита узрокује микроструктурне промене. Током млевења наноструктурног депозита, легуре никла, гвожђа и волфрама, кристалише аморфна фаза, расту кристална зрна FCC фазе чврстог раствора уз смањење минималне густине хаотично распоређених дислокација и унутрашњих микронапрезања.
25. Облик и димензије честица праха зависе од дужине времена млевења. Са порастом времена млевења, смањује се минимална, максимална и средња димензија честица праха. Млевењем се, такође, смањује однос максималне и минималне димензије праха, односно млевењем се честице праха заобљавају.
26. Магнетна својства електродепоноване легуре никла, гвожђа и волфрама зависе од хемијског састава и микроструктуре. Подесним избором услова таложења и накнадне обраде електродепозита може се добити жељени хемијски састав и микроструктура.
27. Легура, добијена на већим густинама струје, због већег садржаја аморфне фазе и веће густине хаотично распоређених дислокација, има мању магнетизацију.

28. Магнетизација на 25°C , претходно одгреваних легура, у температурском интервалу од 25 до 400°C , расте са порастом температуре одгревања. При даљем повишењу температуре одгревања, магнетизација опада.
29. У температурском интервалу од 25 до 400°C , у легури се одвија структурна релаксација, током које се уређује структура на кратко. Поједини атоми, дејством топлотне енергије, прелазе преко енергијских баријера и доспевају у ниже енергијске нивое. У овим нивоима њихове $3d$ и $4s$ орбитале се боље преклапају са орбиталама истог типа суседних атома, што повећава вредност интеграла измене, густину стања електрона у близини Fermi нивоа и средњу дужину слободног пута електрона. Наведене промене омогућавају већу покретљивост зидова магнетних домена и лакше усмеравање домена у магнетном пољу.
30. Са повишењем температуре одгревања, на температурама вишим од 400°C , опада магнетизација. Опадање је последица кристализације аморфне фазе и настанка већих кристалних зрна FCC фазе. Већа кристална зрна отежавају усмеравање појединих домена и отежавају померање зидова већ усмерених домена.
31. Млевени прахови имају већу магнетизацију, јер се мљењем, услед локалних прегревања, аморфна фаза трансформише у FCC фазу чврстог раствора.
32. Одгревањем млевених прахова, у температурском интервалу од 80 до 440°C , повећава се њихова магнетизација, услед одвијања структурне релаксације.
33. Одгревањем млевених прахова, на температурама вишим од 440°C , опада њихова магнетизација, услед формирања већих кристалних зрна FCC фазе чврстог раствора гвожђа и волфрама у никлу.

34. Повећањем садржаја волфрама у легури на 11 мас.%, смањује се магнетизација и термичка стабилност магнетних домена.
35. Велики садржај волфрама у легури узрокује велику нехомогеност хемијског састава депозита, већи садржај аморфне фазе и настанак ситних кристалних зрна FCC фазе са великим унутрашњим микронапрезањем и великом минималном густином хаотично распоређених дислокација.
36. Нехомогеност хемијског састава и велика неуређеност на кратко, узрокује формирање скупова магнетних домена различите термичке стабилности.
37. Услови електрохемијског таложења и накнадне обраде одгревањем, значајно утичу на механичка својства превлаке легуре никла, гвожђа и волфрама.
38. У области густина струје од 50 до 300 mAcm^{-2} , са повишењем густине струје таложења, смањује се тврдоћа и свежих и одгрејаних, на 300°C и 500°C, превлака легуре никла, гвожђа и волфрама.
39. Превлаке, добијене у области густина струје од 50 до 300 mAcm^{-2} , садрже аморфну фазу и кристале FCC фазе средње димензије мање од критичне (Hall – Petch. relation). Зато, код ових превлака, услед повећања дебљине равни клизања са повећањем густине струје таложења, опада тврдоћа.
40. Са повишењем температуре одгревања, на око 300°C, тврдоћа превлака расте, а потом, при даљем повишењу температуре, опада. Током загревања до око 300°C, уређује се структура на кратко, при чему се уређују кластери у аморфној фази у равни клизања, што отежава клизање граница зрна. Опадање тврдоће са повишењем температуре одгревања, на температурама вишим од 300°C, је узроковано смањењем заосталих напрезања, кристаллизацијом аморфне фазе и настанком већих кристалних зрна FCC фазе.

41. Резултати истраживања показују да услови електродепозиције, време млевења и температура одгревања детерминишу хемијски састав, микроструктуру и морфологију депозита легуре никла, гвожђа и волфрама, и да егзистира корелација између микроструктуре и магнетних, електричних и механичких својстава. Ово указује да се, избором подесних услова формирања и накнадне обраде одгревањем и млевењем, могу добити легуре са унапред задатим својствима.

6. ЛИТЕРАТУРА

1. O.N. Kononova, S.V. Kachin, A.E. Chaikovskaya, A.G. Kholmogorov, O.P. Kalyakina, *Turk. J. Chem.*, 28 (2004) 193.
2. Драгица М. Минић, Анкица Антић Јовановић, Физичка хемија, Факултет за физичку хемију, Београд, 2005.
3. Момчило М. Ристић, *Principles of Materials Science*, Serbian Academy of Sciences and Arts, Belgrade, 1993.
4. U.Herr, R.Birringer, H.Gleiter, *Nanocrystalline materials*, CFI/Ber.DKG, 67 (1990) 70 – 74.
5. R.Z. Vasiljev, Y.D. Vishnyakov, R.R. Mukyukov, G.S. Fainstein; *Phys. Stat. Sol. (a)*, 117 (1990) 549.
6. Zhu X., Birringer R., Herr U., *Phys. Rev.* 35, N17, 1987.
7. Валиев Р.З., Александров И.В., *Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией*, Логос, Москва, 2000.
8. Бачурин Д.В., Назаров А.А., *ФММ*, 97, N°2, 2004.
9. Ильинский А.И., Подтележников А.А., Шмыгарев Ю.М., Соболев О.В., *ФММ*, 63, вып. 4, 1987.
10. Еникеев Н.А., Александров И.В., Балиев Р.З., *ФММ*, 93, N°6, 2002.
11. Соболев О.В., *ФММ*, 91, N°1, 2001.
12. Jiang H.G., Ruhle M., Lavenia E.J., *J mater. Res.*, 14, N°2, 1999.
13. Соболев О.В., Соболев Е.А., Подтележников А.А., *ФММ*, 6, N°5, 1998.
14. Соболев О.В., Подтележников А.А. Паникарский А.С. и др. Сборник докладов 5. Международной конференцију "Вакуумные технологии и оборудование ICVTE – 5, Харьков, 2002".
15. Losh W., Jardim P. M., *Scripta Materialia*, 38, N 12, 1998
16. Zhu X., Birringer R., Herr U., Gleiter H., *Phys. Rev.* 35, N17, 1987

17. Ј. Рибич Зеленовић, Утицај параметара синтезе на електрична и магнетна својства аморфног праха никла и молибдена, докторска дисертација, Технички факултет, Чачак, 2007.
18. Гусев А.И., Ремпель А.А., Нанокристаллические материалы, Физматлит, Москва, 2001
19. А. Калезић Глишовић, Утицај структурне релаксације на функционална својства аморфних легура на бази гвожђа, докторска дисертација, Физички факултет, Београд, 2012.
20. Н. Митровић, Утицај структурних трансформација на својства аморфних магнетних материјала значајних за примену у електротехници, докторска дисертација, Технички факултет, Чачак, 1998.
21. Д. С. Сандитов, Г. М. Бартенов, О свободном объеме и плотности упаковки аморфных веществ, Журн. Физ. ХЛI (1972) 2214.
22. Hosemann R., Vogchi S. N., Direct analysis of diffraction by matter/Amsterdam: North Holland P.C.,1962
23. J.D.Bernal, "Structure and Properties of Liquids", John Wiley & Sons, London, 1965.
24. А. П. Шпак, Ю.А.Куницкий, В. И. Лысов, Кластерные и наноструктурные материалы, Том 2, Национальная академия наук Украины, Академперіодика, Киев, 2002
25. Г. И. Савакин, В. И. Трефилов, Доклады АН СССР, Техническая физика, 293 (1987) 91
26. Лединцев Н. Н., Устинов .В. М., Щукин В. А. и др. Гетероструктуры с квантовыми точками: Получение, свойства лазеры-ФТП, 1998, 32 с. 385
27. Елецкий А. В., Смирнов Б. М.,-УФН, 1989,159, вып.1, с.45
28. Glassy Metals I, ed. H.Beck and H.J.Guntherodt, Springer-Verlag, Berlin, 1981 (ruski prevod *Металлические стекла I*", Mir, Moskva 1983) 11.
29. Коржик В. Н., Теоретический анализ условий аморфизации металлических сплавов при газотермическом наплении, Порошк. металлург., №9, 1992
30. Алекса М. Маричић, Физика и технологија аморфних материјала, Чачак, 1994.

31. Ковнеристый Ю. К., Осипов Э. К., Трофимова Е. А., Физико-химические основы создания аморфных металлических сплавов, Москва, Наука, 1983
32. Белоцкий А.В., Куницкий Ю. А., Грицкив Я. П., Структура и физические свойства быстрозакаленных сплавов, Киев, НТУУ "КПИ", 1983
33. Харьков Е. И., Лысов В. И., Ищенко А. М., Термодинамика и кинетика аморфизации металлических расплавов, Металлофизика, 9, №3, 1987
34. Ishenko A. M., Kharkov E. I., Lysov V. I., The relation of High Temperature Stability of Amorphous Alloys with Nucleation and Growth of Crystalline Phases, J. Non-Cryst. Solids, 117/118, 1990
35. Харьков Е. И., Лысов В. И., Цареградская Т. Л., Ищенко А. М., Исследования процесса кристаллизации аморфных сплавов на основе Fe и Co, Металлофизика, 15, №4, 1993
36. Харьков Е. И., Лысов В. И., Цареградская Т. Л., Харьков В. Е. Расчет процесса аморфизации для модельных бинарных сплавов с различным типом диаграмм состояния, УФЖ, 39, №5, 1994
37. Харьков Е. И., Лысов В. И., Федоров В. Е., Цареградская Т. Л., Турков О. В., Теоретические и экспериментальные исследования кинетики фазообразования в аморфных сплавах, Металлофизика и новейшие технологии, 18, №10, 1996
38. Харьков Е. И., Лысов В. И., Федоров В. Е., Руденко А. Г. Описание процессов гомогенной нуклеации и роста кристаллических фаз в многокомпонентных системах, Журнал физ. химии, 71, №2, 1997
39. Харьков Е. И., Лысов В. И., Федоров В. Е., Руденко А. Г., Описание кинетики нуклеации и кристаллизации системы Fe-B, Журнал физ. химии, 71, №3, 1997
40. Kharkov E. I., Lysov V. I., Fedorov V. E., The theory of homogeneous crystallization of binary and multicomponent systems, Materials science & Engineering, 5, 1997
41. Харьков Е. И., Лысов В. И., Федоров В. Е., Цареградская Т. Л., Турков О. В., Развитие теории и экспериментальное исследование процесса гомогенной кристаллизации для сплавов, Расплавы, №5, 1997

42. Палеха К. К. Высокоскоростное охлаждение расплава при получении дисперсных материалов, Порошк. металлург., №1, 1987
43. Паустовский А. В., Губин Ю. В., Куницкий Ю. А., Динамические измерения температуры при импульсной лазерной обработке материалов, ФХММ, №2, 2000
44. Bhattacharyya A. Streetman B. Dynamics of pulsed CO₂-Laser annealing of silicon, Journal of Physics D: Applied Physics, 14, №5, 1981.
45. Валиев Р. З., Александров И. В., Наноструктурные материалы полученные интенсивной пластической деформацией, Москва, Логос, 2000
46. Ultrafine-grained materials prepared by severe plastic deformation/Ed. R.Z. Valiev, Annales de Chimie. Science des Materiaux, 21, 1996
47. Бокрис Дж., Дамьянович А. В. кн.: Савременные аспекты электрохимии, Москва, Мир, 1967, 259
48. Conway B. E., Bockris J. Proc. Roy. Soc., 1958, A248, 394
49. Mehl W., Bockris J. J. Chem. Phys., 1957, 27, 818
50. Bockris J., Enyo M., J. Electrochem. Soc., 1962, 109, 48
51. Bockris J., Kita H., J. Electrochem. Soc., 1962, 109, 928
52. Damjanovic A., Bockris J., J. Electrochem. Soc., 1963, 110, 1035
53. Скорчеллетти В.В. Теоретическая в электрохим, Ленинград, Химия, 1969
54. К. И. Попов, Б.Н. Гргур, Основи елекрометалургије, Београд, ТМФ, 2002.
55. A. R. Despić, Comprehensive Treatise of Electrochemistry, Ch.7 (Part B), Vol. 7, Ed. B.E.Conway, J. Bockris, E. Yeager, S.U.M.Khan, R.E.White, Plenum Publishing Corp., 1983
56. A. R. Despić, K. I. Popov, Modern Aspects of Electrochemistry, Ch. 4, Vol. 7, B.E.Conway, J. Bockris, ed. Plenum Press, New York, 1972
57. J. L. Barton, J. Bockris, Proc. Royal Soc., A268 (1962) 485
58. Љ. Ј. Павловић, Утицај параметара режима електролизе на морфологију, расподелу величине честица и насипну масу бакарног праха, докторска дисертација, Технолошко – металуршки факултет, Београд, 2002.
59. A. Brenner, Electrodeposition of Alloys, Principles and Practice, Academic press, New York, 1963

60. M. Hansen and K. Andrenko, *Constitution of Binary Alloys*, Mc. Graw-Hill, New York, Toronto, London, 1958.
61. A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys*, 1 – 2, Academic press, INC., New York, 1963.
62. T. K. Kang, D. N. Yoon, *Met. Trans.* 9A., 1978., p. 433
63. K. Winkler, R. Vogel, *Archiv. Eisenhüttenw.*, Vol. 4, 1932., p. 165.
64. M.L. Holt, L.E. Vaaler, *J. Electrochem.Soc.*, 1989, 50 – 58.
65. O. Youners, E. Gileadi, *Electrochem. Solid – State Lett.* 3 (2000) 543 – 545.
66. O. Youners, L. Zhu, Y. Rosenberg, Y. Shacham – Diamond, E. Gileadi, *Langmuir* 17 (2001) 8270 – 8275.
67. E. Chassaing, K.Vu. Quang, R. Wiart, *J. Appl. Electrochem.* 19 (1989) 839 – 844.
68. D. Landolt, E.J. Podlaha, N. Zech, *Z. Phys. Chem.* 208 (1999) 167 – 182.
69. E.J. Podlaha, D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 893 – 899.
70. E.J. Podlaha, D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1672 – 1680.
71. M.D. Obradović, R.M. Stevanović, A.R. Despić, *J. Electroanal. Chem.* 552 (2003) 185 – 196.
72. M. Donten, H. Cesiulis, Z. Stojek, *Electrochem. Acta* 39 (2000) 3389 – 3396.
73. F. He, J. Yang, T. Lei, C. Gu, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 7591 – 7598.
74. P. Esther, C. Josephs Kennady, P. Saravanan, T. Venkatachalam, *J. Non – Oxide Glasses* 1 (2009) 301 – 309.
75. M. Banerjee, A. Singh, A.K. Majumdar, A.K. Nigam, *J. Phys. Condens. Matter* 23 (2011) 3060004.
76. K.R. Sriraman, S.G. Raman, S.K. Seshadri, *Mater. Sci. Eng. A* 418 (2006) 303 – 311.
77. K.R. Sriraman, S. Ganesh Sundara Raman, S.K. Seshadri, *Mater. Sci. Technol.* 22 (2006) 14 – 20.
78. Seong – Joe Mun, Minsoo, Toe – Hong Yim, Joe – ho Lee, Tak Kang, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) D177 – D180.
79. G. Herzer, *IEEE Trans. Magn.* 25 (1989) 3327 – 3329.

80. S. Roth, H. Grall, J. Degmova, N. Schlorke – de Boer, M. Stoica, J.M. Borrego, A. Conde, N. Mitrović, J. Eckert, J. Optoelectron. Adv. Mater. 4 (2002) 199 – 205.
81. N. Mitrović, J. Magn. Mater. 262 (2003) 302 – 307.
82. J.D. Bernal, Nature 185 (1960) 68 – 70.
83. A. Kalezić – Glišović, V.A. Maričić, D.A. Kosanović, S. Đukić, R. Simeunović, Sci. Sinter. 41 (2009) 283 – 291.
84. H. Fukushima, T. Akiyama, S. Agaki, K. Higashi, Trans. Japan Inst. Metals, 20 (1979) 358.
85. R.C.O’Handley and C.P.Chou, “Magnetoelastic Effects in Metallic Glases”, J.Appl.Phys. 49 (3) (1978) 1659 – 1664.
86. Драгица М Минић, А.М. Маричић, Аморфни материјали, Технички факултет, Чачак, 2001.
87. T.E.Faber and J.M.Ziman, “A Theory of the Electrical Properties of Liquid Metals III; the Resistivity of Binary Alloy”, Phil.Mag. 11(8) (1965) 153.
88. J.H.Mooi, “Electrical Conduction in Concentrated Disordered Transition Metal Alloys”, Phys.Stat. Sol. A17 (1973) 521 – 530.
89. C.C.Tsui, “Nonuniversality of the Mooi Correlation – the Temperature Coefficient of Electrical Resistivity of Disordered Metals”, Phys.Rev.Lett. 57 (15) (1986) 1943 – 1946.
90. L.F.Barquin, J.R.Hernandez and J.J.Gomez Sal, “Magnetic Contribution to the Electrical Resistivity in some Co-Based Amorphous Ribbons”, Journ.Magn. Magn. Mater. 83 (1990) 357 – 359.
91. W.H.Kettler and M.Rosenberg, “Spin-Disorder Effects in Electrical Resistivity of Ni-based Amorphous Alloys”, Phys.Rev.B 39 (16) (1989) 12142 – 12153.
92. A.U.Kucharczuk, T.Balcerzak, J.Mielnicki and G.Wiatrowski, “The Magnetic Contribution to the Electrical Resistivity in S=1/2 Ising Systems with Fluctuating Exange Integral Aproximation”, Phys, Stat. Sol. B165 (1991) K91 – 94.
93. R.Malmhall, G.Backstrom, K.V.Rao, S.M.Bhagat, M.Meichle and B.Salomon. “METGLAS 2826B-Transport, Magnetic and Thermal Properties”, J.Appl.Phys. 49 (3) (1978) 1727 – 1729.

94. R.A.Craven, C.C.Tsui and R.Stephensen, "Specific Heat and Resistivity of an Amorphous Alloy $\text{Fe}_{34}\text{Pd}_{46}\text{P}_{20}$ Near its Ferromagnetic Phase Transition", *Phys.Rev.B* 17 (5) (1978) 2206 – 2216.
95. E.Babić, Ž.Marohnić, K.Šaub, B.Forgassy and T.Kemeny, "Curie Point Anomalie in Metallic Glasses", *Journ.Magn. Mater.* 15-18 (1980) 249 – 250.
96. Ž.Marohnić, K.Šaub, E.Babić and J.Ivkov, "Resistivity Variation Near the Critical Temperature in Some Ni-Fe Based Amorphous Alloys", *Solid State Commun.* 30 (10) (1979) 651 – 655.
97. G.Bohnke, S.N.Kaul, W.Kettler and M.Rosenberg, "Critical Behaviour of the Resistivity in Amorphous Ferromagnets Alloys", *Solid State Commun.* 48 (9) (1983) 743 – 746.
98. I.Balberg and J.S.Helman, "Critical Behaviour of the Resistivity in Magnetic Systems. II Below T_c and in the Presence of a Magnetic Field", *Phys.Rev.B* 18 (1) (1978) 303 – 318.
99. S.N.Kaul, W.Kettler and M.Rosenberg, "Evidence for a Magnetic Contributions to the Electrical Resistivity in Amorphous $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20-x}\text{C}_x$ Alloys", *Phys.Rev.B* 33 (7) (1986) 4987 – 4997.
100. L.F.Barquin, J.R.Hernandez and J.J.Gomez Sal, "Electrical Resistivity Between 10 and 100 K Ferromagnetic $\text{Co}_{75}\text{Si}_{25-x}\text{B}_x$ and $\text{Co}_{100-x}(\text{Si}_{0.6}\text{B}_{0.4})_x$ Amorphous Ribbons", *J.Appl.Phys.* 68 (9) (1990) 4610 – 4616.
101. S.N.Kaul, "Static Critical Phenomena in Ferromagnets with Quenched Disorder", *Journ. Magn. Mater.* 55 (1985) 5 – 53.
102. J.A.Rayne, R.A.Levy u "Amorphous Magnetism II", ed. R.A.Levy and R.Hasegava, Plenum Press, New York 1977, 319 – 326.
103. Пантелија М. Николић, Д.И. Раковић, "Електротехнички материјали", Научна књига, Београд, (1987) 65 – 83.
104. J. Durand у "Amorphous Magnetism II", ed. R.A. Levy and R. Hasegava, Plenum Press, New York, 1977 305
105. Куницкий Ю.А., Коржик В.Н., Борисов Ю.С. Некристаллические металлические материалы и покрытия в технике. Киев: техника, 1988, 199 с.

106. Куницкий Ю.А., Купина Я.И., Мохорт В.А., Немировский А.В. Магнетизм аморфных систем.-Киев.НТУУ "КПИ", 1994,116 С.
107. Белоцкий А.В., Куницкий Ю.А., Грицкив Я.П., Структура и физические свойства быстрозакаленных сплавов.-Киев, "КПИ", 1983, 120с.
108. Вонсовский С.В. Магнетизм. – Москва, Наука, 1971, 1032 с.
109. Хандрик К. Кобе С. Аморфные ферро – и ферримагнетики, Москва, Мир, 1982, 296с.
110. Аморфные металлические сплавы /В.В. Немошкаленко, А.В. Романова, А.Г. Илински и др. – Киев, Наук.думка, 1987. 584с.
111. Куницкий Ю.А., Беспалов Ю.А. Об отличиях в структуре аморфных сплавов типа М-М и ПМ-Х. -Расплавы, 1988, 2, вт.2.-с.87
112. Исследование композиционной гетерогенности в аморфном сплаве $Fe_{82,5}P_{17,5}$ / Ю. А. Скаков, М.В.Финкель, А.Т.Козаков и др. -Тез. докл.3й Всесоюз. конф. "Проблемы исследования структуры аморфных металлических сплавов."-Москва, Моск. ин-т стали и сплавов, 1988, Ч.1.-С. 116
113. C.S.Tsai, B.J.Li, K.L.Jean, C.S.Lin "The effect of annealing on magnetic properties of iron-base amorphous alloys ribbons", J.Appl.Phys. 67(9) (1990) 5586 – 5588.
114. А. Калезић, Магнетна својства аморфних легура, Монографије науке о материјалима бр. 35, Синтеза и карактеризација материјала, ЦМС – Београд, ТФ Чачак, Београд – Чачак (1997) 145 – 163.
115. J.S.Song, H.B.Im, M.S.Yun, "Magnetic properties of field-annealed amorphous Fe-B-Si wound cores", J.Appl.Phys. 69(8), (1991), 5014 – 5016.
116. M.V.Šušić, A.M.Maričić, R.Ž.Dimitrijević, "Correlation Between Thermal, Kinetic, Magnetic and Electric Effects in the Crystallization Process of Amorphous Alloys", Materials Chemistry and Physics 30 (1992) 221.
117. M. Donten, J. Solid State Electrochem. 3 (1999) 87 – 96.
118. J.J. Cruywagen, L. Krueger, E.A. Rohwer, J Chem. Soc., Dalton trans. 7 (1991) 1727 – 1731.
119. W.G. Proud, E. Gomez, E. Sarret, E. Valles, C. Müller, J. Appl. Electrochem. 25 (1995) 770 – 778.

120. K.R. Sriraman, S.G. Raman, S.K. Seshadri, *Mater. Sci. Eng. A* 460 – 461 (2007) 39 – 45.
121. D.W. Ernst, R.F. Amlie, M.L. Holt, *J. Electroanal. Chem. Soc., Dalton Trans.* 102 (1995) 461 – 545.
122. L. Ribić Zelenović, N. Ćirović, M. Spasojević, N. Mitrović, A. Maričić, V. Pavlović, *Mater. Chem. Phys.* 135 (2012) 212 – 219.
123. L. Ribić Zelenović, L. Rafailović, M. Spasojević, A. Maričić, *J. Optoelect. Adv. Mater.* 9 (2007) 2681 – 2685.
124. D. Balzar, *J. Appl. Crystallogr.* 25 (1992) 559 – 570.
125. H. Wang, S. Yao, S. Matsumura, *Surf. Coat. Technol.* 157 (202) 166 – 170.
126. Z.W. Zhang, J.I.E. Zhou, S.Q. Xi, *Mater. Sci. Eng. A* 379 (2004) 148 – 153.
127. N. Atanassov, K. Gencheva, M. Bratoeva, *plat. Surf. Finish.* 84 (1997) 67.
128. A. Maričić, M. Spasojević, L. Rafailović, V. Milovanović, L. Ribić – Zelenović, *Mater. Sci. Forum* 453 (2004) 411 – 415.
129. A. Mondal, A. Upadhyaya, D. Agrawal, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 301 – 310.
130. V.B. Singh, *Surf. Technol.* 7 (1978) 443 – 450.
131. Tohru Yamasaki, *Scripta Mater.* 44 (2001) 1497 – 1502
132. M. Donten, Z. Stojek, H. Cesiulis, *J. Electrochem. Soc.*, 150 (2003) C 95
133. L. Ribić Zelenović, M. Spasojević, A. Maričić, *Materials Chemistry and Physics*, 115 (2009) 347 – 351.
134. L. Ribić Zelenović, M. Spasojević, A. Maričić, M.M. Ristić, *Sci. Sinter.* 41 (2) (2009) 175 – 184
135. M. Spasojević, L. Ribić Zelenović, A. Maričić, *Sci. Sinter* 43 (2011) 313 – 327.
136. M.G. Pavlović, Lj. J. Pavlović, E.R. Ivanović, V. Radmilović, K.I. Popov, *J. Serb. Chem. Soc.* 66 (2001) 923 – 933.
137. R. Juškėnas, I. Valsūnas, V. Pakštās, A. Selskis, V. Jasulaitienė, V. Karpavičienė, V. Kapočius, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 1435 – 1442.

138. R. Juškėnas, I. Valsiūnas, V. Pakštas, R. Giraitis, *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 2616 – 2620.
139. N. Tsyntaru, J. Bobanova, X. Ye, H. Cesiulis, A. Dikumar, I. Prosycevas, J. – P. Celis, *Surf. Coat. Tech.* 203 (2009) 3136 – 3141.

Биографски подаци

Наташа А. Ћировић је рођена 24. септембра 1968. године у Ужицу, Република Србија. Основну и средњу школу је завршила у Ужицу. Технолошко-металуршки факултет је завршила 1995. године у Београду, одбраном дипломског рада под називом "Нумеричка анализа деформационог понашања легура AlMg6" и тиме стекла звање дипломирани инжењерметалургије, на Катедри за прераду метала у пластичном стању. Академско звање магистра техничких наука стекла је на Технолошко-металуршком факултету у Београду 2003. године, одбраном магистарског рада под насловом "Утицај механизма денсификације на развој микроструктуре композита на основи W – Ni – Fe".

У периоду 1996. – 2000. године била је запослена у Научноистраживачком центру у Ужицу, са звањем истраживач на пројектима. У том периоду у Лабораторији за материјале у НУ Винча у Београду испитивала је квалитет материјала. Испитивања су обухватала: карактеризацију прахова (електронски микроскоп, оптички анализатор, ареаметар...), диференцијалну термијску анализу, пресовање прахова на специфичним машинама, синтеровање, квантитативну металографију и дисперзивну електронску спектроскопију.

У периоду 2000. – 2010. године била је запослена у Ваљаоници бакра у Севојну, Радна јединица Фабрика танкозидних цеви – инжењер за технологију и припрему, где се бавила проблематиком извлачења бакарних и месинганих цеви, капиларних бакарних цеви, као и питањима техничке припреме.

Од 1.10.2015. године запослена је као асистент на Високо пословно – техничкој школи струковних студија у Ужицу, студијски програм Инжењерство заштите животне средине.

Кандидат Мр Наташа Ћировић публиковала је већи број радова у домаћим и међународним часописима, као и саопштења на међународним и домаћим конференцијама.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Мр Наташа Ћировић, дипл. инж. металургије

број индекса _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

"ЕФЕКАТ ПАРАМЕТАРА ЕЛЕКТРОДЕПОЗИЦИЈЕ НА СТРУКТУРУ, МАГНЕТНА И ЕЛЕКТРИЧНА СВОЈСТВА НАНОСТРУКТУРНОГ ДЕПОЗИТА ГВОЖЂА, НИКЛА И ВОЛФРАМА",

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 15.01.2016. године

Наташа Ћировић

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора **Мр Наташа Ћировић**, дипл. инж. металургије

Број индекса _____

Студијски програм _____

Наслов рада

**"ЕФЕКАТ ПАРАМЕТАРА ЕЛЕКТРОДЕПОЗИЦИЈЕ НА СТРУКТУРУ, МАГНЕТНА И
ЕЛЕКТРИЧНА СВОЈСТВА НАНОСТРУКТУРНОГ ДЕПОЗИТА ГВОЖЂА, НИКЛА И
ВОЛФРАМА"**

Ментор **Др Недељко Крстајић**, редовни професор ТМФ – а, у Београду и **Др
Мирослав Спасојевић**, редовни професор Агрономског факултета, у Чачку.

Потписани/а Наташа Ћировић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 15.01.2016. године

Наташа Ћировић

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

"ЕФЕКАТ ПАРАМЕТАРА ЕЛЕКТРОДЕПОЗИЦИЈЕ НА СТРУКТУРУ, МАГНЕТНА И ЕЛЕКТРИЧНА СВОЈСТВА НАНОСТРУКТУРНОГ ДЕПОЗИТА ГВОЖЂА, НИКЛА И ВОЛФРАМА"

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 15.01.2016. године

Најташа Ђуровић

1. Ауторство - Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.