

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET, BEOGRAD

Maja D. Obradović

**ELEKTROHEMIJSKO TALOŽENJE I
KARAKTERIZACIJA LEGURE Ni-W**

- doktorska disertacija -

Beograd, 2004

Mentor:

Dr Miodrag Maksimović, red. prof.
Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Članovi komisije:

Akademik dr Aleksandar Despić, red. prof. u penziji,
Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Dr Snežana Gojković, van prof.,
Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Dr Branimir Grgur, docent,
Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Datum odbrane: 18.02. 2004. god.

Datum promocije:

Doktorat tehničkih nauka:

Za veliku pomoć i podršku tokom izrade i pisanja disertacije zahvaljujem se akademiku dr Aleksandru Despiću, profesorima dr Snežani Gojković i dr Miodragu Maksimoviću.

Na korisnim savetima i sugestijama zahvaljujem se dr Radetu Stevanoviću, dr Branimiru Grguru, dr Miodragu Stojanoviću, dr Andrzej-u Kowal-u i dr. Jerzy Stoch-u zahvaljujem se za pomoć u izradi dela teze u Institute of Catalysis and Surface Chemistry Polish Academi of Science, Krakow, Poland.

Posebno se zahvaljujem kolegama iz Centra za elektrohemiju IHTM-a, sa Katedre za fizičku hemiju i elektrohemiju kao i Katedre za opštu i neorgansku hemiju na pomoći i razumevanju.

Dužno poštovanje i zahvalnost dugujem svim mojim Učiteljima.

Electrochemical deposition and characterization of Ni-W alloys

Abstract

Kinetics of the electrochemical deposition Ni-W alloys from ammonia-citrate electrolyte was studied by polarization measurements with a rotating disc electrode. Presence and relative concentrations of different complex species was employed by UV-VIS spectroscopy. The deposit composition and current efficiency were measured as a function composition of the electrolyte for deposition, pH, hydrodynamic condition, current density of deposition and the variables of pulsating current (frequency and ratio of off time to on time).

Different complex species are found in the electrolyte, the most important for the alloy deposition process being the protonated tungstate-citrate complex and ammonia-citrate complex of nickel. The electrochemical reduction of the protonated tungsten-citrate complexes is diffusion controlled and the deposition of the metal occurs only in the presence of the ammonia-citrate complexes of nickel. During the electrochemical deposition of Ni-W alloys Ni is deposited primarily from the ammonia-citrate complex. At low overpotentials the reaction is activation controlled, while at more negative potentials diffusion/reaction control takes over, because of the low concentration of the electroactive species and low rate of its formation from other complexes. The composition of the alloy is determined by the ratio of the rates of the two reduction reactions of metallic ions, tungsten content were from 6 to 25 mol %. The effect of pulsating current parameters on the morphology of the alloy as well as on the tungsten content obtained in this work follow a general trend predicted by the non-steady state diffusion model, but show a some more complex behavior.

Electrochemical deposition of Ni-W alloy is interesting for plating practice, because of some characteristic properties and possible practical applications of the deposit. The pulse deposited alloys were better smoothness, microhardness, especially after ageing at high temperatures, than alloy obtained by constant c.d. Polarization curves of anodic dissolution and cathodic reactions of electrodeposited Ni-W alloys, different content of tungsten, were determined in sulphate solutions, the pH values were varied from 0 to 14. The dependence of corrosion potential and obtained current on content of tungsten and pH indicated that at the alloy surface, during ageing and anodic polarization in employed solution, forming barrier layer, which to protected the alloy from dissolution.

Key words: induced codeposition, alloy nickel-tungsten, hardness, corrosion

Elektrohemijsko taloženje i karakterizacija legure Ni-W

Izvod

Kinetika elektrohemijuskog taloženja Ni-W legura iz amonijačno-citratnog elektrolita ispitivana je polarizacionim merenjima na rotirajućoj disk elektrodi. Prisustvo i relativna koncentracija različitih kompleksnih vrsta je ispitivana elektronskom apsorpcionom spektrofotometrijom. Sastav legura i iskorišćenje struje taloženja su ispitivani u zavisnosti od sastava elektrolita, pH vrednosti, hidrodinamičkih uslova, gustine struje i parametara pulsirajuće struje (frekvencije i odnosa vremena pauze i pulsa).

Različiti kompleksni joni su prisutni u elektrolitu od kojih su za taloženje legure najznačajniji protovani volframatno-citratni kompleks i amonijačno-citratni kompleks nikla. Reakcija redukcije protonovanih volframatno-citratnih kompleksa je difuziono kontrolisana i taloženje metala se odigrava samo u prisustvu amonijačno-citratnih kompleksa nikla. Tokom elektrohemijuskog taloženja Ni-W legura nikal se prvenstveno taloži iz amonijačno-citratnih kompleksnih jona. Pri niskom polarizacijama redukcija je aktivaciono kontrolisana, a pri negativnijim potencijalima difuziono/reakciono kontrolisana, pošto je mala koncentracija redukujućeg kompleksa i mala brzina njegovog stvaranja iz drugih kompleksa. Molski udeo volframa u dobijenim legurama je određen odnosom brzina dve reakcije redukcije metalnih kompleksa i iznosi od 0,06 do 0,25. Uticaj parametara pulsirajuće struje na morfologiju i udeo volframa u dobijenim legurama prati opšti trend, pretpostavljen teorijskim modelom nestacionarne difuzije, ali i kompleksnije karakteristike.

Elektrohemijskom taloženju Ni-W legure je značajno s obzirom na specifične karakteristike i moguću praktičnu primenu prevlaka. Legure taložene pulsirajućom strujom su ravnije, veće mikrotvrdoće, posebno nakon termičkog tretmana na povišenim temperaturama, u odnosu na legure taložene konstantnom strujom. Polarizacione krive anodnog rastvaranja i katodnih reakcija snimljene su u zavisnosti udela volframa u elektrohemijuski taloženim legurama Ni-W, u sulfatnim rastvorima, pH vrednosti od 0 do 14. Zavisnost korozionog potencijala i dobijenih struja od molskog udela volframa i pH vrednosti elektrolita ukazuje da se na površini legure, tokom stajanja na potencijalu otvorenog kola i tokom anodne polarizacije u ispitivanom rastvoru, stvara barijerni sloj koji sprečava dalje rastvaranje legure.

Ključne reči: elektrohemijusko indukovano taloženje, legura nikal-volfram, tvrdoća, korozija

SADRŽAJ

SADRŽAJ	1
1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO	3
2.1. ELEKTROHEMIJSKE KARAKTERISTIKE NIKLA.....	3
2.1.1. <i>Elektrohemijsko taloženje nikla</i>	3
2.1.2. <i>Elektrohemijsko rastvaranje nikla</i>	5
2.2. FIZIČKE I ELEKTROHEMIJSKE KARAKTERISTIKE VOLFRAMA	7
2.2.1. <i>Elektrohemijske karakteristike volframa</i>	7
2.2.2. <i>Karakteristike oksidnih jedinjenja volframa</i>	9
2.2.3. <i>Elektrohemijska redukcija volfram(VI)-jedinjenja</i>	12
2.3. KLASIFIKACIJA LEGURA	13
2.3.1. <i>Eutektički tip dvokomponentnih legura</i>	14
2.3.2. <i>Legure tipa čvrstih rastvora</i>	14
2.3.3. <i>Legure sa međufazama</i>	15
2.3.4. <i>Legure sa intermetalnim jedinjenjima</i>	15
2.4. ELEKTROHEMIJSKO TALOŽENJE METALA I LEGURA.....	16
2.4.1. <i>Elektrohemijsko taloženje legura</i>	16
2.4.2. <i>Karakteristike elektrohemijaskog taloženja legura volframa sa metalima grupe gvožđa</i>	18
2.4.3. <i>Mehanizmi taloženja legura volframa i molibdena sa metalima grupe gvožđa</i>	19
2.4.4. <i>Taloženje metala pulsirajućom strujom</i>	22
2.4.4.1. <i>Matematički modeli taloženja pulsirajućom strujom</i>	22
2.4.4.2. <i>Morfologija metala taloženih pulsirajućom strujom</i>	27
2.5. KARAKTERIZACIJA LEGURA	28
2.5.1. <i>Neelektrohemijske metode karakterizacije sastava legura</i>	28
2.5.2. <i>Elektrohemijska karakterizacija faznog sastava legura</i>	31
2.5.3. <i>Mikrostrukturne karakteristike i tvrdoća metala i legura</i>	34
2.5.4. <i>Karakterizacija elektrohemijaski taloženih legura Ni-W</i>	38
2.5.4.1. <i>Hemijski i fazni sastav elektrohemijaski taloženih legura Ni-W</i>	38
2.5.4.2. <i>Morfologija i tvrdoća prevlaka legura Ni-W</i>	39
2.5.4.3. <i>Koroziona stabilnost prevlaka legure Ni-W</i>	41
2.6. PRIMENA ELEKTROHEMIJSKI TALOŽENIH LEGURA NI-W	42

	2
3. EKSPERIMENTALNI DEO	45
3.1. ELEKTRODA	45
3.2. ĆELIJA	46
3.3. RASTVORI	47
3.4. METODE MERENJA	48
4. REZULTATI I DISKUSIJA	51
4.1. ISPITIVANJE MEHANIZMA INDUKOVANOG TALOŽENJA LEGURA	51
4.1.1. <i>Elektronska apsorpciona spektrofotometrijska analiza sastava elektrolita za taloženje legure Ni-W</i>	51
4.1.2. <i>Procesi na elektrodi tokom katodne polarizacije</i>	55
4.1.3. <i>Taloženje čistog nikla iz amonijačno-citratnog elektrolita i voltamogrami rastvaranja</i>	60
4.1.4. <i>Uticao parametara taloženja na hemijski i fazni sastav legura</i>	63
4.1.4.1. <i>Hemijski i fazni sastav legure</i>	63
4.1.4.2. <i>Uticao potencijala i gustine struje taloženja na sastav legure</i>	69
4.1.4.2.1. <i>Uticao potencijala taloženja na sastav legure</i>	69
4.1.4.2.2. <i>Uticao gustine struje taloženja na sastav legure</i>	71
4.1.4.2.3. <i>Uticao parametara pulsirajuće struje taloženja na sastav legure</i>	73
4.1.4.3. <i>Uticao koncentracije nikla u rastvoru na sastav legure</i>	75
4.1.4.4. <i>Uticao koncentracije amonijaka i pH vrednosti elektrolita za taloženje na sastav legure</i>	77
4.1.4.5. <i>Uticao brzine rotiranja elektrode na sastav legure</i>	78
4.1.4.6. <i>Uticao temperature taloženja na sastav legure</i>	80
4.1.5. <i>Karakterizacija površine legura Ni-W metodom mikroskopije atomskih sila</i>	81
4.1.6. <i>Razmatranje taloženja legure Ni-W iz amonijačno-citratnog elektrolita</i>	83
4.1.6.1. <i>Taloženje legure pri konstantnoj struji</i>	83
4.1.6.2. <i>Taloženje legure pulsirajućom strujom</i>	86
4.2. <i>UTICAJ PARAMETARA TALOŽENJA NA MORFOLOGIJU PREVLAKA LEGURA NI-W</i>	90
4.3. <i>UTICAJ SASTAVA NI-W LEGURA NA TVRDOĆU PREVLAKE</i>	95
4.4. <i>KOROZIONA SVOJSTVA ELEKTROHEMIJSKI TALOŽENIH PREVLAKA LEGURA NI-W</i>	98
5. ZAKLJUČAK	109
6. LITERATURA	112

1. UVOD

Elektrohemijsko taloženje je jedna od najčešće korišćenih i dobro razrađenih površinskih tehnologija, koja se koristi za dobijanje funkcionalnih i dekorativnih prevlaka. Hemijski sastav, fazni sastav, mikrostruktura i morfologija površine metala i legura se mogu modifikovati elektrohemijским putem sa ciljem da se dobiju kvalitativna i kvantitativna poboljšanja njihovih karakteristika.

Iako se elektrohemijско taloženje legura sve više primenjuje u industriji, još uvek postoje mnogi nerazjašnjeni aspekti mehanizma i kinetike ovih procesa. Elektrohemijско taloženje legure Ni-W je prema mehanizmu opisano kao indukovan taloženje, pošto se čist volfram praktično ne taloži iz vodenih rastvora. Postavljeno je više hipoteza o mehanizmu indukovanog taloženja, ali on još uvek nije potpuno rasvetljen.

Volfram i njegove legure su interesantni sa aspekta primene s obzirom na njihove specifične magnetne, električne, korozione karakteristike, kao i veliku termičku stabilnost i otpornost na trenje. Za različite oblasti primene ovih legura veoma je važno uspostaviti kvantitativnu vezu između uslova elektrohemijskog taloženja kao što su gustina struje, sastav elektrolita, temperatura, mešanje, materijal podloge i geometrija ćelije i različitih karakteristika dobijenih legura u zavisnosti od njihove namene. Kod zaštitnih prevlaka važni su hemijski sastav, fazna struktura, koroziona stabilnost i tvrdoća, kvalitet dekorativnih prevlaka određuju uglavnom morfologija, sjaj, za memorijske elemente najvažnije su magnetne karakteristike, dok se kod legura posebnih namena najčešće zahteva termička otpornost, super-provodljivost i koroziona otpornost pri opterećenju. Prevlake legura Ni-W najčešće se pominju u literaturi kao potencijalna zamena za prevlake hroma, s obzirom da su kupatila sa hrom(VI)-solima ekološki neprihvatljiva.

U radu je ispitivano taloženje legure Ni-W iz amonijčno-citratnog elektrolita. Ispitivan je sastav elektrolita za taloženje legure sa stanovišta prisustva pojedinih vrsta kompleksa i njihovog uticaja na reakcije na elektrodi tokom katodne polarizacije, što treba da ukaže na one vrste koje mogu biti potencijalni reaktanti i / ili uticati na taloženje. Cilj rada je bio da se doprinese razjašnjenju mehanizma taloženja legure, kao i da se uspostavi veza između parametara taloženja i karakteristika prevlake. Posebna pažnja je posvećena taloženju legure pulsirajućom strujom u cilju poboljšanja kvaliteta prevlake i ispitivanju uticaja parametara pulsirajuće struje na sastav legure, iskorišćenje struje, morfologiju i tvrdoću prevlake. Detaljno su ispitana i koroziona svojstva prevlaka legura Ni-W taloženih pod različitim uslovima.

Analiza uticaja parametara elektrohemijskog taloženja na sastav legure, morfologiju, tvrdoću i koroziona svojstva prevlaka legura dovela je do definisanja uslova taloženja pri kojima se dobijaju kompaktne prevlake sa maksimalnom tvrdoćom i korozionom stabilnošću.

2. TEORIJSKI DEO

2.1. Elektrohemijske karakteristike nikla

2.1.1. Elektrohemijsko taloženje nikla

Elektrohemijsko taloženje metala obuhvata transport jona, adsorpciju jona, višestepeni prenos naelektrisanja, nukleaciju i druge fenomene rasta taloga.^{1,2} Ovi procesi mogu biti ograničeni prisustvom adsorbovanih vrsta na površini elektrode (vodonika, anjona, molekula aditiva). Pri taloženju nikla istovremeno se odigrava razelektrisanje metalnih jona i protona, pa koeficijent iskorišćenja struje taloženja zavisi od sastava elektrolita i gustine struje taloženja. Prema pretpostavljenim mehanizmima taloženja metala grupe gvožđa, redukcija je dvostepena elektrohemijska reakcija i može se prikazati sledećim jednačinama:³⁻⁸



Kada je spori stupanj u reakciji redukcije razmena prvog elektrona, vrednost nagiba zavisnosti $E - \log j$ je oko -120 mV dek^{-1} . Adsorbovani, intermedijarni jon, Ni_{ads}^+ , je više ili manje hidratisan kompleks i može se prikazati kao neutralni NiOH_{ads} .

Ispitivanje taloženja nikla iz citratnih elektrolita, čija je pH vrednost 9, ukazuje da elektrohemijskoj reakciji redukcije prethodi adsorpcija citratnog kompleksa nikla.⁵ Povećanje pokrivenosti površine adsorbovanim kompleksom nikla pri niskim polarizacijama dovodi i do povećanja pokrivenosti adsorbovanim intermedijarom Ni_{ads}^+ . Pri niskim polarizacijama taloženje nikla se odigrava prema jednačinama (2.1) i (2.2), a dobijene prevlake su kompaktne.⁸ Pri većim polarizacijama nakon prvog stupnja može da sledi i reakcija disproporcionisanja, prikazana jednačinom



Dobijene prevlake su u velikoj meri porozne (disperzne) i imaju sitnije zrno u odnosu na prevlake dobijene pri nižim polarizacijama. Paralelno sa reakcijama redukcije nikla odigrava se izdvajanje vodonika kao paralelna reakcija, što je prikazano jednačinom



Na površini prevlake se formira čvrsto vezana adsorbovana vrsta H^*_{ads} , koja nastaje usled prisustva Ni^+_{ads} prema jednačini¹



i / ili usled reakcije Ni^+_{ads} sa molekulima vode⁸



Prisutni adsorbovani atomi vodonika učestvuju u reakcijama rekombinacije ili uključivanja (inkluzije) prema jednačinama:



Odigravanje procesa taloženja nikla (prema jednačinama (2.1), (2.2) i / ili (2.3)), kao i izdvajanja, adsorpcije i uključivanja vodonika (prema jednačinama (2.4 – 2.8)) utiče na kristalnu strukturu prevlake. Adsorpcija vodonika blokira rast nukleusa pa se dobijaju fino granulirane prevlake. Pri niskim polarizacijama i dugim vremenima taloženja dobija se kompaktna struktura nikla sa malim sadržajem vodonika (α - struktura); pri većim polarizacijama i kratkim vremenima taloženja dobija se porozna struktura sa velikim sadržajem vodonika (β - struktura).⁷ Ciklična voltometrija ukazuje da su maksimumi strujnih vrhova rastvaranja ovih faza različiti i da se α - nikal rastvara na pozitivnijim potencijalima od potencijala rastvaranja β - strukture nikla.

Izdvajanje vodonika tokom elektrohemijskog taloženja metala i legura utiče i na supstrat i na karakteristike metalnih prevlaka.⁹ Posledice izdvajanja vodonika tokom elektrohemijskog taloženja metala su:

- a) adsorbovanje vodonika na substratu i okupljanje oko praznina (vakancija) tako da dolazi do vodonične krtosti;
- b) zadržavanje adsorbovanih atoma i mehurića vodonika na površini uz formiranje prevlake oko mesta adsorpcije dovodi do uključivanja atoma vodonika odnosno do obuhvatanja i zarobljavanja (okludovanja) mehurića vodonika unutar prevlake;
- c) efekat mešanja elektrolita izdvojenom mehurićima vodonika.

Povećanje brzine izdvajanja vodonika dovodi do povećanja adsorpcije i uključivanja vodonika u metalni supstrat. Adsorpcija vodonika zavisi od metala koji se taloži i raste sa povećanjem gustine struje taloženja, smanjenjem temperature i smanjenjem pH vrednosti rastvora. Brojne karakteristike metala značajno utiču na adsorpciju i uključivanje vodonika:

- a) mehanizam razelektrisanja koji uključuje formiranja veze M-H; b) mogućnost formiranja hidrida; c) obuhvatanje mehurića vodonika na granicama pora i praznina (vakancija) usled fizičke adsorpcije; d) natpotencijal metala za adsorpciju vodonika.

Prisustvo vodonika u metalu utiče na električne, magnetne i korozivne karakteristike kao i plastičnost i tvrdoću.¹⁰ Uključen vodonik u metalu dovodi do smanjenja plastičnosti i povećanja tvrdoće i krutosti metala. Sadržaj vodonika u prevlaci nikla je obično od 0,01 do 0,02 mas % i dovodi do povećanja mikrotvrdoće prevlake. Nikal pripada metalima koji imaju delimično popunjene d orbitale, na kojima se dobro hemisorbuje vodonik, a mogu se formirati i hidridi. Nestehiometrijski nikal-hidrid (NiH_n , $0,1 < n < 0,9$), dobijen katodnom redukcijom ima površinski centriranu kubnu rešetku sa parametrom rešetke za oko 6 % veću od čistog nikla i nestabilan je na sobnoj temperaturi.¹¹ Sadržaj vodonika se znatno smanjuje nakon termičkog tretmana na 400°C. Uključivanje vodonika u elektrohemijski taloženu prevlaku nikla¹¹ i kobalta¹² zavisi od stepena adsorpcije i utiče na mikrostrukturu i doprinosi formiranju dislokacija što dovodi do povećanja napona u prevlaci. U slučaju sveže istaložene prevlake nikla, mehurići vodonika se ne razvijaju lako i zadržavaju se na površini bez naznaka obuhvatanja mehurića ili adsorpcije iako su pore razvijene u prevlaci. Formirane pore u prevlaci su verovatno posledica površinskih napona, dok dodatak površinski aktivnih materija (npr. natrijum-alkil-sulfata) olakšava formiranje mehurića i smanjenje poroznosti bez uticaja na adsorpciju gasa.⁹

2.1.2. Elektrohemijsko rastvaranje nikla

Vrednost standardnog potencijala nikla iznosi $E^\ominus(\text{Ni}^{2+} | \text{Ni}) = -0,250 \text{ V}$ dok je standardni potencijal formiranja oksida je $E^\ominus(\text{NiO} | \text{Ni}) = +0,110 \text{ V}$. Zbog toga pri određivanju anodnih polarizacionih krivih u kiselim rastvorima nikal brzo prelazi u predpasivacionu oblast, pa se linearna zavisnost $E - \log j_a$ dobija samo u uskoj oblasti gustina struja. Podaci o termodinamičkoj ravnoteži između nikla i njegovih jona u rastvoru ili nerastvornih proizvoda reakcije pri različitim potencijalima i različitim pH vrednostima rastvora prikazani su na slici 2.1. Isprekidane linije a i b na dijagramu prikazuju ravnotežne potencijale izdvajanja vodonika i kiseonika u zavisnosti od pH.

Kinetika anodnog rastvaranja nikla se tumači preko nekoliko mehanizama rastvaranja.¹³ U kiselim rastvorima sulfata vrednost Tafelovog nagiba anodnog rastvaranja nikla je $b = dE / d(\log j_a) = 40 \text{ mV dek}^{-1}$ a red reakcije po H^+ jonima je $p(\text{H}^+) = d(\log j_a) / d(\log c(\text{H}^+)) = -1$. Dobijeni parametri su u skladu sa sledećim mehanizmom:



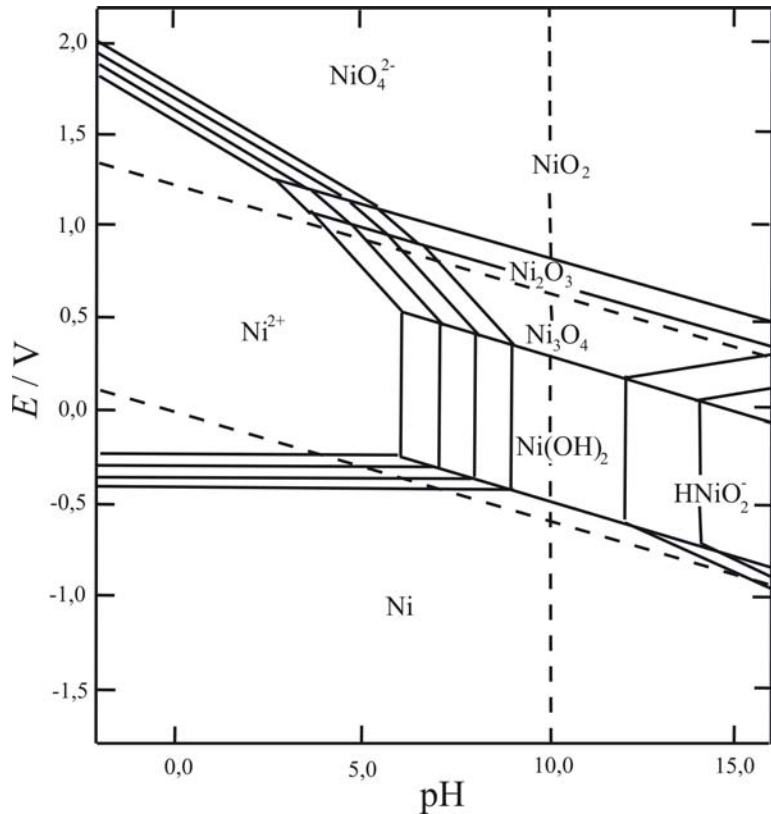
i sumarno



Stacionarna anodna struja se može prikazati jednačinom:

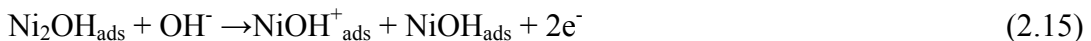
$$j_a = k a(\text{H}^+)^{-1} \exp\left[\frac{3FE}{2RT}\right] \quad (2.13)$$

Odstupanje eksperimentalne vrednosti nagiba anodnih polarizacionih krivih, u kiselim rastvorima hlorida i perhlorata, od teorijske vrednosti prema jednačini (2.13), 55 umesto 40 mV dek⁻¹, tumači se prisustvom oksidnog sloja na površini elektrode.¹⁴



Slika 2.1. Dijagram E_r - pH za nikel u vodenim rastvorima (25°).¹⁵

U kiselim rastvorima perhlorata Tafelov nagib anodnog rastaranja nikla je $b = dE / d(\log j_a) = 37 \pm 4 \text{ mV dek}^{-1}$ pri stacionarnim merenjima ili $66 \pm 4 \text{ mV dek}^{-1}$ pri nestacionarnim merenjima, a red reakcije po H^+ jonima je $p(\text{H}^+) = -1,75$. Dobijene vrednosti parametara opisane su prema Hojsleru (Heusler) i saradnicima¹⁶ sledećim mehanizmom:



i sumarno



pri tom se NiOH_{ads} stvara u paralelnoj kvaziravnoteži (jednačina 2.9), a stacionarna anodna struja se može prikazati jednačinom:

$$j_a = k a(\text{H}^+)^{-2} \exp\left[\frac{2FE}{RT}\right] \quad (2.18)$$

2.2. Fizičke i elektrohemijske karakteristike volframa

Elektrohemijsko taloženje volframa interesantno je za proučavanje zbog niza karakterističnih svojstava ovog metala.¹⁷ U poređenju sa ostalim metalima volfram ima najveću vrednost temperature topljenja (3410°C), najnižu vrednost linearnog koeficijenta termičkog širenja ($5,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), najveću vrednost napona na istezanje (410 MPa) i jednu od najvećih vrednosti Jangovog (Young) modula elastičnosti (360 GPa). Za ovaj metal karakteristična je velika vrednost gustine ($19,2 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$). Mikrotvrdoća metalnog volframa je 350 N mm^{-2} .¹⁸

Volfram i molibden pripadaju šestoj grupi periodnog sistema, podgrupi hroma i imaju slična hemijska svojstva. Volfram je tipičan metal, bele ili srebrno-bele boje, sličan platini. U elementarnom stanju u valentnom nivou ima dva elektrona u s-orbitali i četiri elektrona u d-orbitalama. Volfram je stabilan na vazduhu i u atmosferi kiseonika na niskim temperaturama. Pri zagrevanju postojaniji je od molibdena. Oksidacija površine metala primećena je pri temperaturama od 400 do 500°C. Obrazovanje površinske prevlake oksida sprečava dalju oksidaciju. Volfram podleže intenzivnoj oksidaciji pri temperaturama iznad 600°C i pri tom nastaje WO_3 . U jedinjenjima je viševalentan, a metalne karakteristike opadaju sa povećanjem oksidacionog stanja.

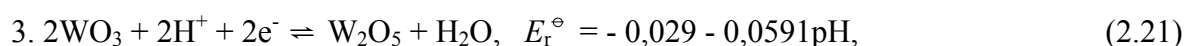
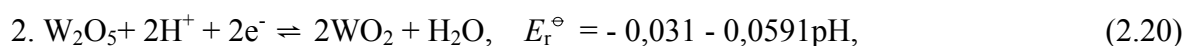
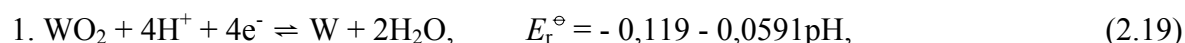
Volfram gradi intermetalna jedinjenja i čvrste rastvore sa velikim brojem metala: kobaltom, niklom, gvožđem, olovom, hromom, kalajem, bakrom, cinkom, kadmijumom, manganom, pri čemu se dobijaju legure sa maksimalnim sadržajem volframa do 50 mol %.¹⁷ Poznata su sledeća intermetalna jedinjenja: W_6Co_7 , W_2Co_7 , WCo_3 , WFe_2 , W_2Fe_3 , W_6Fe_7 , WNi_4 itd.

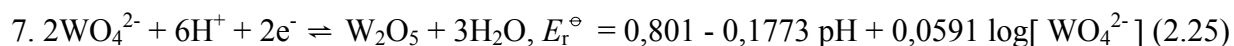
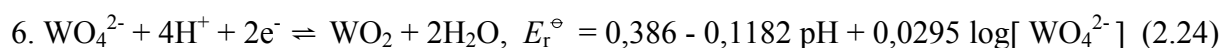
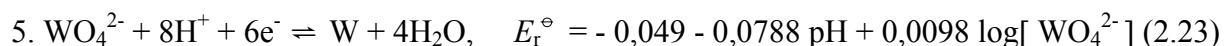
Volfram ima veliku tehničko-tehnološku primenu zbog karakterističnih svojstava, bez obzira na visoku cenu dobijanja.

2.2.1. Elektrohemijske karakteristike volframa

Metalni volfram se ne može elektrohemijski taložiti iz vodenih ili organskih rastvora, ali se taloži iz rastopa volframata.¹⁹ Natpotencijal izdvajanja vodonika na volframu je veoma mali tako da se nakon taloženja tankog sloja na katodi praktično odigrava samo reakcija izdvajanja vodonika.²⁰

Termodinamička ravnoteža između volframa i njegovih jona u rastvoru ili nerastvornih proizvoda reakcije i vrednosti ravnotežnih potencijala prikazani su sledećim jednačinama:

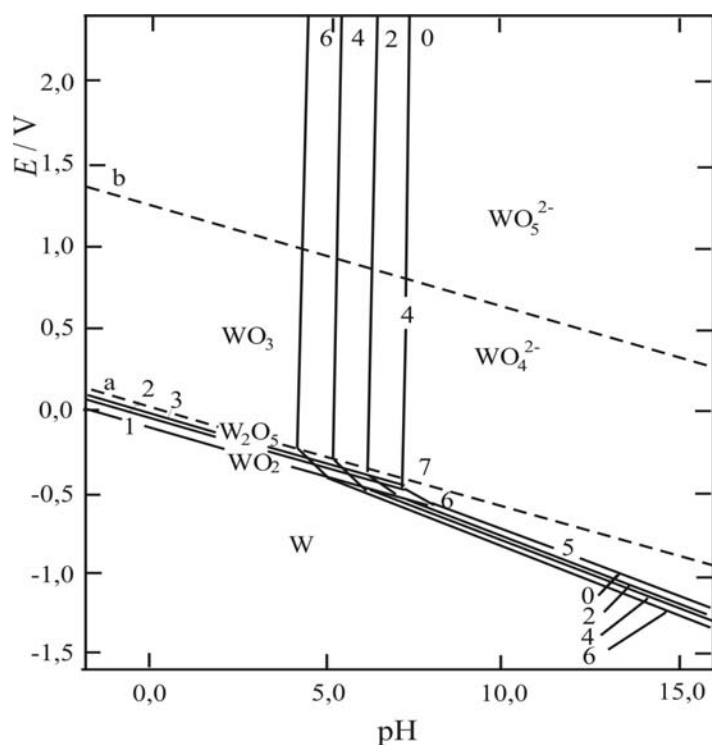




Podaci o termodinamičkoj ravnoteži između volframa i njegovih jona u rastvoru ili nerastvornih proizvoda reakcije pri različitim potencijalima i različitim pH vrednostima rastvora prikazani su na slici 2.2. Isprekidane linije a i b na dijagramu prikazuju ravnotežne potencijale izdvajanja vodonika i kiseonika u zavisnosti od pH.

Volfram je veoma otporan na koroziju. Praktično se ne rastvara u fluorovodoničnoj kiselini a carska voda, azotna, hlorovodonična (koncentrovana i razblažena) i sumporna (koncentrovana) kiselina slabo reaguju sa volframom. Volfram se rastvara u smeši azotne i fluorovodonične kiseline. U rastvorima kiselina koje ne stvaraju komplekse sa volframom površina volframa se pokriva nerastvornim oksidima, pa se korozija blokira usled pasiviranja. U rastopima baza, rastvorima baza i amonijaka volfram se zanemarljivo malo rastvara u odsustvu kiseonika a u prisustvu kiseonika rastvarnje volframa se znatno ubrzava.

Naglašena tendencija volframa prema pasiviranju ima značajan uticaj na njegovo elektrohemijsko ponašanje. Zavisnost potencijala otvorenog kola od pH vrednosti elektrolita je linearna, sa nagibom 0,050 V, što ukazuje da se volfram ponaša kao kvazi-reverzibilna oksidna elektroda.²¹ Red reakcije rastvaranja volframa po H^+ jonima je -1. Na površini volframa dolazi do formiranja sloja oksida tokom stajanja na potencijalu otvorenog kola, koji se sastoji od volfram(IV)-oksida ili volfram(V)-oksida. Anodnom polarizacijom dolazi do dalje oksidacije oksidnog sloja do volfram(VI)-oksida, a reakcija se sporo odigrava. Prema drugim radovima²², dvoslojni oksidni film formiran na volframu u kiseloj sredini sastoji se od unutrašnjeg barijernog sloja WO_3 i spoljašnjeg sloja $\text{WO}_3(\text{H}_2\text{O})_x$, koji je rastresit. Mehanizam rastvaranja volframa zavisi od spoljnog $\text{WO}_3(\text{H}_2\text{O})_x$ sloja, a povećanje debljine ovog hidratisanog oksidnog sloja dovodi do smanjenja struje pasivacije na polarizacionoj krivoj. Anodnom polarizacijom raste sadržaj hidratisanog oksida, a primenom katodnih potencijala raste sadržaj oksida, WO_3 . U alkalnoj sredini $\text{WO}_3(\text{H}_2\text{O})_x$ ne učestvuje u mehanizmu rastvaranja volframa. Ispitivanja brzine rastvaranja barijernog oksidnog sloja na volframu u $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ u zavisnosti od temperature pokazala su da je vrednost aktivacione energije rastvaranja barijernog oksidnog sloja $62,7 \text{ kJ mol}^{-1}$, što ukazuje da je brzina rastvaranja kontrolisana više kinetičkim nego difuzionim parametrima.²¹ Brzina povećanja debljine barijernog oksidnog sloja je proporcionalana anodnoj struji.



Slika 2.2 Dijagram E_r - pH za volfram u vodenim rastvorima na 25°C . Brojevima od 1 do 7 označene su odgovarajuće reakcije, prema jednačinama (2.19– 2.25).

2.2.2. Karakteristike oksidnih jedinjenja volframa

Volfram(VI)-oksid, WO_3 , se dobija u obliku sitno-kristaliničnog, žuto-zelenog praha kao rezultat dugotrajne oksidacije metalnog volframa ili njegovih oksida u atmosferi kiseonika ili vazduha kao i pri žarenju volframove kiseline ili amonijum-volframata. Volfram(VI)-oksid je u kiselinama nerastvoran, a u rastvorima amonijaka i baza se rastvara. Vodonik, rastvori olovo(II)-hlorida, fosfitne kiseline, hrom(II)-soli, titan(III)-soli kao i metali cink, olovo, kalaj, gvožđe, aluminijum i različiti amalgami redukuju volfram(VI)-oksid do nižih oksida i do metalnog volframa. U zavisnosti od primenjenog redukcionog sredstva i temperature (od 390 do 690°C), volfram(VI)-oksid se redukuje do oksidacionog stanja (V), (IV) ili (III).²³ Dobijeni mešoviti oksidi se u drugom stupnju redukcije redukuju do praškastog metala. Svi oksidi su poluprovodnici i imaju provodljivost n-tipa, a sa povećanjem stepena redukcije njihova provodljivost raste.

Volfram(IV)-oksid, WO_2 , je mrk prah koji se dobija redukcijom volfram(VI)-oksida pri visokim temperaturama. Osim toga, može se dobiti redukcijom rastvora volframata vodonikom pod pritiskom. Volfram(IV)-oksid je hemijski stabilan. Redukcija WO_2 vodonikom neposredno do metala odigrava se na temperaturama iznad 900°C . Pri temperaturama od 1500 do 1600°C volfram(IV)-oksid se disproporcioniše, pri čemu nastaju volfram i WO_3 .

Oksidi između WO_3 i WO_2 se dobijaju delimičnom redukcijom WO_3 sa vodikom ili drugim redukcionim sredstvima u inertnoj atmosferi kao i elektrohemijom redukcijom ili oksidacijom odgovarajućih jedinjenja na katodi od platine ili anodi od nikla. Oksidi između WO_3

i WO_2 mogu se posmatrati kao čvrsti rastvori u sistemu $\text{WO}_3 - \text{WO}_2$. Volfram i kiseonik obrazuju četiri oksidne faze: α -faza - WO_3 , (homogena u oblasti $\text{WO}_3 - \text{WO}_{2,95}$); β -faza - $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ ($\text{WO}_{2,90}$), homogena u oblasti $\text{WO}_{2,92} - \text{WO}_{2,88}$; γ -faza - $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ ($\text{WO}_{2,72}$) homogena u oblasti $\text{WO}_{2,75} - \text{WO}_{2,66}$ i δ -faza WO_2 , koja nema oblast homogenosti ili ima veoma usku – u granicama $\text{WO}_2 - \text{WO}_{2,03}$. Boja oksida se menja od plavo-zelene, $\text{WO}_{2,98}$, do crveno-ljubičaste, $\text{WO}_{2,72}$. Oksid $\text{WO}_{2,90}$ je tamno plave boje a u prahu je modar.

Volframove bronze predstavljaju jedinjenja opšte formule Me_xWO_3 , gde je Me alkalni metal a x se menja u granicama od 0 do 1, najčešće između 0,1 i 0,3. U bronzama volfram je petovalentan i šestovalentan, pa se bronze mogu predstaviti i formulom $n\text{Me}_2\text{O} \cdot m\text{WO}_3 \cdot p\text{W}_2\text{O}_5$. Bronze se izdvajaju u obliku praha od plave do boje zlata i intenzivno crvene boje. Dobijaju se redukcijom polivolframata alkalnih metala vodonikom ili elektrolizom njihovog rastvora. Volframove bronze imaju kubnu strukturu, tipa perovskita, ili heksagonalnu strukturu. Hemijski su stabilna jedinjenja, a po nekim fizičkim osobinama slične su metalima: imaju metalni sjaj, elektroprovodne su i imaju magnetne karakteristike. Ispitivanja električnih i magnetnih svojstava volframovih bronzi ukazuju da one najverovatnije predstavljaju čvrst rastvor alkalnih metala u WO_3 . Sličnost sa metalima se objašnjava činjenicom da su valentni elektroni potpuno zajednički a zadržana je metalna veza između atoma alkalnih metala.

Volframovo plavo su proizvodi koji se dobijaju kao rezultat umerene redukcije rastvora volframata ili koloidne volframove kiseline. Njihov sastav je promenljiv, a srednja valentnost volframa je između pet i šest. Postoji mišljenje da je volframovo plavo vodonični analog volframovim bronzama H_xWO_3 gde je x između 0,1 i 0,5. Izdvojeno je kristalno jedinjenje $\text{H}_{0,1}\text{WO}_3$.

Volframati su soli volframove kiseline, koje mogu da sadrže različit broj atoma volframa. Koncentracije monovolframata i pojedinih polivolframata jona veoma zavise od pH vrednosti rastvora, kao što je prikazano na slici 2.3a.²⁴

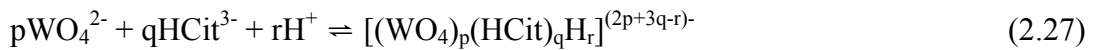
U rastvorima pH vrednosti iznad 8,0 dominantan je monovolframata jona, WO_4^{2-} . Određivanje entalpije i potencijometrijska ispitivanja reakcije rastvora volframata sa rastvorom hlorovodonične kiseline su pokazala da u rastvoru volframata (pH vrednosti od 5 do 7,8), prisutni su složeni kompleksni polivolframata joni. Polivolframata joni, kao što su $(\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2)^{6-}$, $(\text{W}_7\text{O}_{24})^{6-}$, $(\text{HW}_7\text{O}_{24})^5$, $(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})^{10-}$ joni, mogu se prikazati u obliku (m n) saglasno stehiometrijskim koeficijentima opšte formule $[(\text{WO}_4)_m(\text{H})_n]^{(2m-n)-}$, prema jednačini



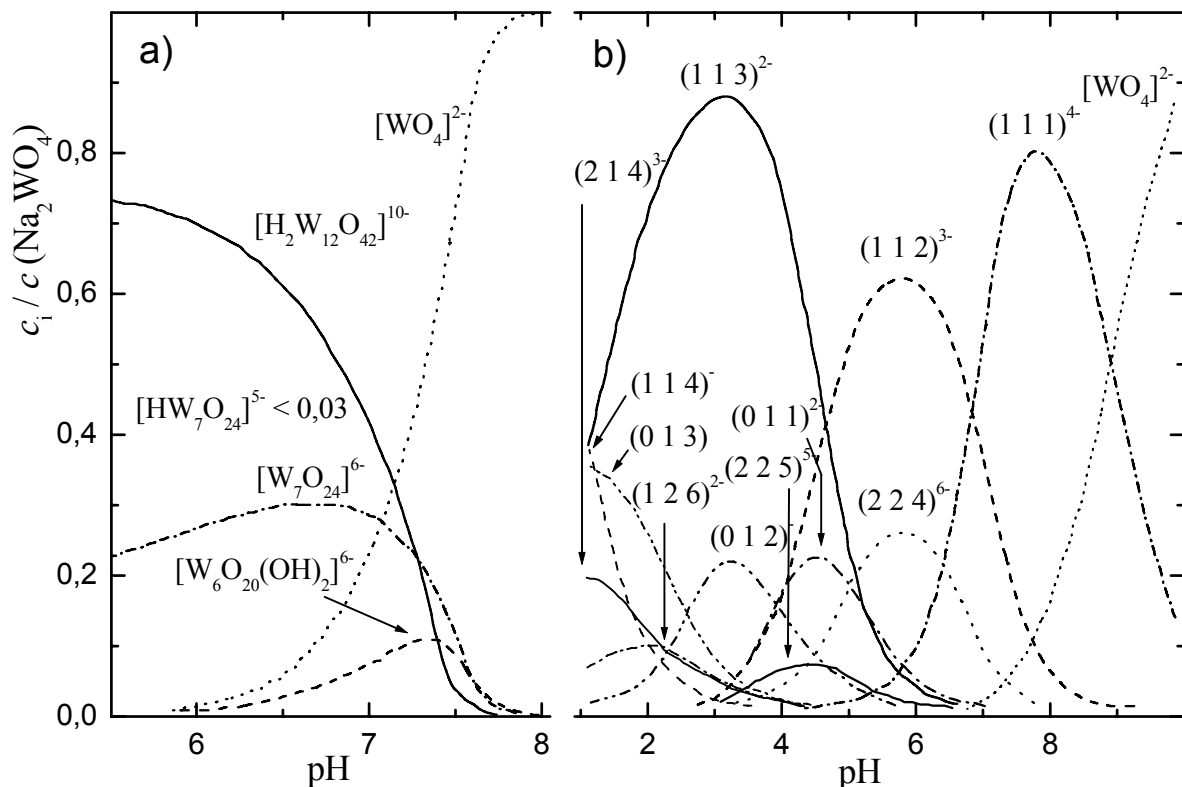
Vrednosti logaritma konstanti stvaranja polivolframata, K_f , (označenih sa (m n)) su 49,01 (6 6), 65,19 (7 8), 69,96 (7 9) i 115,38 (12 14). Promena standardne entalpije stvaranja, ΔH° ,

ovih jona su -231 (6 6), -333 (7 8), -328 (7 9) i -542 kJ mol^{-1} (12 14). Uticaj pH vrednosti na koncentracije pojedinih kompleksa u rastvoru volframata prikazan je na slici 2.3a.

Određivanje entalpije i potenciometrijska ispitivanja reakcije rastvora koji sadrže volframatne i citratne jone sa rastvorom hlorovodonične kiseline su pokazala da u rastvoru volframata i citrate (pH vrednosti između 1,5 i 9,5) su prisutne složene kompleksne vrste.²⁵ Kompleksi se mogu prikazati u obliku (p q r) saglasno stehiometrijskim koeficijentima opšte formule $[(\text{WO}_4)_p(\text{HCit})_q\text{H}_r]^{(2p+3q-r)-}$, prema jednačini



HCit- jon predstavlja anjon nastao trostrukom jonizacijom limunske kiseline.



Slika 2.3. Koncentracije kompleksnih volframatnih jona kao funkcija pH vrednosti rastvora, koji sadrži: a) $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{WO}_4$;²⁴ b) $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ volframata i $0,075 \text{ mol dm}^{-3}$ citrata.²⁵ Koncentracije su prikazane kao količnik koncentracije pojedinih kompleksnih jona i ukupne koncentracije volfram(VI)-soli.

Vrednosti logaritma konstanti stvaranja protonovanih volframatno-citratnih kompleksa (označenih sa (p q r)) su 10,21 (1 1 1), 17,03 (1 1 2), 21,67 (1 1 3), 22,82 (1 1 4), 34,89 (2 2 4), 39,3 (2 2 5), 34,51 (1 2 6) i 31,7 (2 1 4). Promene entalpije i entropije za reakciju nastajanja kompleksa su izračunate iz kalorimetrijskih podataka iz vrednosti konstanti formiranja. Promena entalpije nastajanja kompleksa, ΔH^\ominus , su -66 (1 1 1), -67 (1 1 2) i -78 kJ mol^{-1} (1 1 3) što je u skladu sa povećanjem energije veze usled povećanja koordinacionog broja volframa od četiri do šest. Koordinacija volframatnog jona u kompleksima ostvaruje se preko atoma kiseonika iz

karboksilne i hidroksilne grupe citratnog jona uz stvaranje petočlanog prstena. Koncentracije pojedinih kompleksnih jona veoma zavise od pH vrednosti rastvora, kao što je prikazano na slici 2.3b.²⁵ Pri pH vrednosti 8 dominantan je kompleks (1 1 1), a tek iznad 9 postaje dominantan monovolframati jon. Ispod pH vrednosti 7 dominantan je kompleksni jon (1 1 2), a primećuje se i prisustvo ostalih kompleksnih vrsta. Uticaj pH vrednosti na koncentracije pojedinih kompleksa u rastvoru volframata i citrata prikazan je na slici 2.3b.

Volframati nikla, kobalta, gvožđa i drugih metala dobijaju se taloženjem iz rastvora, u obliku veoma slabo kristaliničnih i jako hidratizovanih taloga. Rastvorljivost ovih soli u vodi je veoma mala.

2.2.3. Elektrohemijska redukcija volfram(VI)-jedinjenja

Elektrohemijska redukcija volframata direktno do metalnog stanja, prema jednačini termodinamičke ravnoteže (2.23), je moguća mada literaturni podaci ukazuju da se tokom katodne polarizacije najpre formira sloj oksida.¹⁷ Dalja redukcija se odigrava u nizu uzastopnih stupnjeva. Identifikacija takvih jedinjenja je teška, pošto su obrazovane prevlake veoma tanke i lako se oksiduju kiseonikom iz vazduha. Posle dostizanja određene debljine rast prevlake se prekida. Dobijaju se prevlake od svetlo smeđe do crne boje a postoje pretpostavke da crni talog predstavlja delimično hidratizovan oksid (na primeru molibdena). Dobijena oksidna jedinjenja volframa mogu se termički redukovati u atmosferi vodonika i tako se dobijaju tanke volframove prevlake.

Pri elektrolizi suspenzije WO_3 , u kontaktu čestice sa katodom od žive ili platine dolazi do delimične redukcije. Boja oksida se menja od žute do tamno plave. U slučaju redukcije oksida dobijenog termičkom oksidacijom kompaktnog volframa, elektroda postepeno dobija tamno ljubičastu boju što ukazuje da je redukcija u ovom slučaju dublja i moguće je dobiti WO_2 . Proces redukcije oksida WO_3 se objašnjava redukcijom slobodnim, adsorbovanim atomima vodonika, međutim, redukcija se odigrava samo u slučaju neposrednog kontakta čestica WO_3 i površine elektrode pa se može predstaviti elektronsko-protonski mehanizam. Tako da je proces redukcije oksida neposredna elektrohemijska reakcija u kojoj učestvuju vodonični joni, a ne adsorbovani atomi vodonika. Vodonični joni prodiru u oksid na mestima dislokacija, što daje provodljivost oksidu. U početnom momentu mala je provodljivost oksida, a uloga migracije vodoničnih jona u procesu prenosa mase je velika. Pri delimičnoj redukciji oksida raste njegova elektronska provodljivost. Na tankom sloju volfram(VI)-oksida odigrava se samo reakcija razelektrisanja vodoničnih jona.

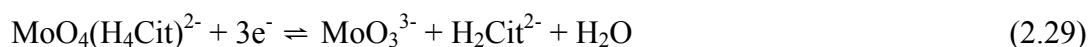
Polarografska ispitivanja redukcije volframove kiseline u kiselj sredini ukazuju na prisustvo dva talasa bez maksimuma, dok se na polarogramima natrijum- i amonijum-volframata primećuju oštri maksimumi sa velikim padom struje.²⁶ U slučaju amonijum-volframata maksimum se nalazi na pozitivnijim potencijalima. Ovi autori objašnjavaju specifičan uticaj amonijum-jona činjenicom da je on donor vodoničnog jona i zato može uticati na tok elektrodnih procesa. Pad struje je posledica stvaranja volfram(IV)-oksida koji pasivira elektrodu.

Usled velike hemijske sličnosti odgovarajućih jedinjenja volframa i molibdena očekuje se da su karakteristični reakcioni mehanizmi tokom redukcije i indukovanog taloženja legura isti ili veoma slični za ova dva metala.

Rezultati polarografskih ispitivanja molibden(VI)-citratnih kompleksa u neutralnim rastvorima ukazuju da je MoO_4^{2-} elektrohemijski neaktivan. Kompleksni joni $\text{MoO}_4(\text{H}_3\text{Cit})^{3-}$ i $\text{MoO}_4(\text{H}_2\text{Cit})^{4-}$ se teško redukuju, a kompleksni jon $\text{MoO}_4(\text{H}_4\text{Cit})^{2-}$ se redukuje na kapljućoj živinjoj elektrodi.²⁷ Elektrohemijski aktivni kompleksni jon $\text{MoO}_4(\text{H}_4\text{Cit})^{2-}$ se dobija protonovanjem elektrohemijski neaktivnih vrsta prisutnih u rastvoru prema jednačini



Redukcija elektrohemijski aktivnog citratno-molibdatnog kompleksa se odigrava prema jednačini



Reakcija protonovanja je veoma osetljiva na koncentraciju prisutnih vrsta, pH vrednost i temperaturu. Vrednost m je manja pri manjoj pH vrednosti. Redukcija je difuziono kontrolisana reakcija i zavisi od brzine formiranja elektrohemijski aktivnog kompleksa.²⁷ Drugi radovi ukazuju da je elektrohemijski aktivna vrsta $[\text{MoO}_4\text{H}_2\text{Cit}]^{4-}$ i da brzina redukcije isključivo zavisi od difuzije elektrohemijski aktivnog kompleksa iz mase rastvora a krajnji proizvod redukcije je Mo(IV)-vrsta.²⁸

2.3. Klasifikacija legura

Legure se sastoje iz najmanje dva hemijska elementa od kojih bar jedan mora biti metal.²⁹ Prema broju komponenata koje sadrže, legure mogu biti: dvokomponentne, trokomponentne, četvorokomponentne i višekomponentne.

Legure sadrže u osnovi tri različita tipa osnovnih sastavnih elemenata: čiste metale, čvrste rastvorenje i intermetalna jedinjenja. Ovi elementi legure nazivaju se faze. Broj, vrsta i udeo pojedinih faza koje mogu ali i ne moraju biti u ravnoteži određuju stanje sistema. Kvantitativni opis faza koje se pri različitim temperaturama i pritiscima nalaze u ravnoteži dat je dijagramom stanja.

Prema faznom sastavu legure su klasifikovane kao: legure eutektičkog tipa, legure tipa čvrstih rastvora, legure sa međufazama i legure sa intermetalnim jedinjenjima.

Legure se mogu dobiti različitim postupcima: termičkim putem, napanjanjem u vakuumu, elektrohemijским taloženjem, hemijskim taloženjem, sinterovanjem i dr.

Karakteristike legura se mogu značajno razlikovati od karakteristika pojedinih metala i drugih elemenata iz kojih su dobijene.

2.3.1. Eutektički tip dvokomponentnih legura

Leguru eutektičkog tipa grade metali koji u čvrstom stanju hemijski ne reaguju i koji se ne mešaju, tj. koji su u čvrstom stanju nerastvorni jedan u drugom. Legura eutektičkog tipa se sastoji od odvojenih kristala čistih metala.

Fizičke, hemijske i mehaničke karakteristike legura eutektičkog tipa zavise od kvantitativnog odnosa komponenata, oblika i veličine zrna. Metali koji grade eutektičke legure imaju različit tip i različite parametre kristalne rešetke.

2.3.2. Legure tipa čvrstih rastvora

Ako su metali potpuno rastvorljivi jedan u drugom u tečnom stanju pri očvršćavanju mogu da zadrže homogenost na atomskom nivou, a time i rastvorljivost (delimično ili potpuno). Čvrst rastvor se razlikuje od legure eutektičkog tipa po tome što je monofazan, odnosno sadrži jednu vrstu kristalnih zrna sa istom kristalnom rešetkom. Za razliku od hemijskog jedinjenja koje postoji pri strogo određenom odnosu koncentracija komponenata, čvrsti rastvori postoje u širem opsegu koncentracija.

Postoje dva tipa čvrstih rastvora: supstitucijski i intersticijski. Supstitucijski čvrsti rastvori nastaju kada se atom osnovne rešetke zameni stranim atomom. Određena granična koncentracija prisutnog stranog atoma naziva se rastvorljivost. Što je razlika između prečnika atoma veća to je niža granica rastvorljivosti.

Neki elementi sa vrlo malim atomskim prečnicima mogu da se ugrade u međuprostore osnovne rešetke i na taj način formiraju intersticijski čvrst rastvor. Kako intersticijski atomi jako remete osnovnu kristalnu rešetku, njihova rastvorljivost je veoma mala. Kod metalnih legura prisutniji je tip supstitucijskih čvrstih rastvora.

Dva metala u čvrstom stanju formiraju neprekidan niz čvrstih rastvora kada su ispunjeni sledeći uslovi: metali se moraju u tečnom stanju potpuno rastvarati; metali moraju imati isti tip rešetke; konstante rešetke smeju se razlikovati za najviše 14 %; metali moraju imati izvesnu

hemijsku sličnost.²⁹ Ako dva metala ne ispunjavaju navedene uslove, oni se ograničeno rastvaraju jedan u drugom.

2.3.3. Legure sa međufazama

Komponente legure mogu da formiraju takve faze, koje imaju karakteristike i hemijskih jedinjenja i čvrstih rastvora. Ovi sistemi se zbog svojih prelaznih osobina zovu legure sa međufazama.

Kod čvrstih rastvora atomi rastvorenog elementa raspoređeni su haotično u rešetki rastvarača.²⁹ Ipak pod određenim uslovima atomi mogu da zauzmu određena mesta u čvorovima rešetke, odnosno da iz neuređenog rastvora pređu u uređeni. Tako npr. bakar i zlato imaju istu kristalnu rešetku i neograničenu rastvorljivost u čvrstom stanju. U običnom čvrstom rastvoru Cu-Au ne postoji stroga zakonitost u rasporedu atoma bakra i zlata u čvorovima površinski centrirane kubne rešetke. Verovatnoća da će u datom čvoru rešetke biti jedan ili drugi atom zavisi od sastava legure.

Uređeni čvrsti rastvori su međufaze, jer imaju svojstva i hemijskih jedinjenja i čvrstih rastvora. Kada su potpuno uređene, ove faze podsećaju na hemijsko jedinjenje, jer postoji određen stehiometrijski odnos koji se može izraziti odgovarajućom formulom. Međutim, ove faze se mogu smatrati i supstitucijskim čvrstim rastvorima, jer se kod njih zadržala rešetka osnovnog metala.

2.3.4. Legure sa intermetalnim jedinjenjima

Kada metali hemijski reaguju, odnosno, kada se među atomima uspostave hemijske veze, formiraju se intermetalna jedinjenja. Ovaj termin naglašava poreklo faze, ali ne i njene fizičko-hemijske karakteristike. Karakteristika intermetalnih jedinjenja je specifična kristalna rešetka (različita od rešetki metala koji čine intermetalno jedinjenje) sa uređenim rasporedom atoma.

Intermetalno jedinjenje sadrži u čvorovima rešetke pozitivno naelektrisane jone povezane elektronskim gasom, odnosno ostvarena je metalna veza. Ova veza nije jaka i zato u određenim uslovima može da bude veća ili manja nego što to odgovara stehiometrijskom odnosu elemenata po formuli datog hemijskog jedinjenja, tako da se stvaranje intermetalnih jedinjenja ne pokorava zakonu valentnosti.

Intermetalno jedinjenje je okarakterisano određenom temperaturom topljenja i skokovitim promenama osobina pri promeni sastava. To se na dijagramu stanja izražava vertikalnom linijom koja prolazi kroz tačku na apcisi koja odgovara datom odnosu komponenata u jedinjenju. Intermetalna jedinjenja karakteriše nagla promena Gibsove energije sa malom

promenom sastava legure. Međufaze se razlikuju od intermetalnih jedinjenja po tome što postoje u širem opsegu sastava i po tome što zadržavaju strukturu osnovnog metala.

2.4. Elektrohemijsko taloženje metala i legura

2.4.1. Elektrohemijsko taloženje legura

Taloženje legure je složenije od taloženja jednog metala i zahteva kontrolu velikog broja hemijskih i operativnih parametara. To su: sastav elektrolita, sadržaj kompleksirajućih komponenata, puferski kapacitet, pH, sadržaj komponenata za poravnavanje i sjaj, prisustvo nečistoća, temperatura, mešanje, karakteristike materijala podloge, proces pripreme i sl. U praksi se ovi parametri najčešće biraju empirijski. Razumevanje procesa elektrohemijskog taloženja može da posluži za poboljšanje izvođenja i pouzdanosti procesa kao i za razvoj novih procesa taloženja legura.

Metal u rastvoru odgovarajućih metalnih jona teži da uspostavi ravnotežni elektrodni potencijal. Talozenje metala je moguće kada elektrodni potencijal postane negativniji (katodni) u odnosu na odgovarajući ravnotežni potencijal. Da bi došlo do istovremenog taloženja dva metala mora biti zadovoljen uslov približne jednakosti potencijala taloženja.^{2,30} To se može prikazati jednačinom

$$E_r(A^{p+} | A) + \eta_A \cong E_r(B^{q+} | B) + \eta_B \quad (2.30)$$

gde su $E_r(A^{p+} | A)$ i $E_r(B^{q+} | B)$ ravnotežni potencijali metala A i B, a η_A i η_B odgovarajući natpotencijali reakcija redukcije. Ravnotežni potencijal se može menjati promenom aktivnosti metalnih jona u rastvoru i promenom temperature, kao što prikazuje Nernstova jednačina

$$E_r(A^{p+} | A) = E_r^\ominus(A^{p+} | A) + \frac{RT}{pF} \ln a(A^{p+}) \quad (2.31)$$

$$E_r(B^{q+} | B) = E_r^\ominus(B^{q+} | B) + \frac{RT}{qF} \ln a(B^{q+}) \quad (2.32)$$

gde su $E_r^\ominus(A^{p+} | A)$ i $E_r^\ominus(B^{q+} | B)$ standarni elektrodni potencijali metala A i B, p i q su brojevi elektrona potrebnih za redukciju metalnih jona odgovarajućih metala.

Potencijali taloženja dva metala mogu se približiti promenom aktivnosti metalnih jona u rastvoru, uvođenjem kompleksirajućih supstanci, inhibiranjem redukcije elektropozitivnijeg metala uvođenjem odgovarajuće površinski aktivne supstance ili lokalnim smanjenjem koncentracije u prielektrodnom sloju. Pri ovome mogu da se promene ne samo aktivnosti jona već i mehanizam njihovog razelektrisanja.

Brener (Brenner) ističe različite mehanizme elektrohemijskog taloženja legura zasnovane na termodinamičkim razmatranjima: pravilno, nepravilno, ravnotežno, anomalno i indukovano.² Osnova navedene podele je relacija između sastava elektrohemijski istaložene legure i odnosa koncentracija metalnih jona u rastvoru. Prema ovoj podeli, za mehanizme pravilnog, nepravilnog i ravnotežnog taloženja, karakteristično je da relativan sadržaj metala u elektrohemijski taloženoj leguri odgovara očekivanom u odnosu na ravnotežne potencijale.

U uslovima difuzione kontrole procesa, dolazi do taloženja legure po pravilnom, odnosno regularnom tipu taloženja. Sastav legure određen je koncentracijom metalnih jona u rastvoru. Sadržaj elekropozitivnijeg metala u talogu se može povećati pod uticajem parametara koji povećavaju koncentraciju jona metala u difuzionom sloju: smanjenjem gustine struje, povećanjem sadržaja tog metala u rastvoru, povećanjem temperature i mešanjem rastvora. Pravilno taloženje najčešće se javlja pri elektrohemijskom taloženju legura iz rastvora prostih soli a ređe pri taloženju iz rastvora kompleksnih soli.

Nepravilan tip taloženja legure najčešće se javlja u uslovima mešovite kontrole procesa. Nepravilan tip taloženja karakteriše istovremeni uticaj katodnog potencijala i difuzionih fenomena. Uticaj parametara taloženja na sastav legure je manji nego kod pravilnog tipa taloženja. Ovaj tip taloženja pripisuje se i sistemima koji se ne mogu jasno svrstati u preostale četiri grupe u ovoj klasifikaciji.

Kod ravnotežnog taloženja je karakteristično da su ravnotežni potencijali taloženja oba metala vrlo bliski, tako da pri promeni potencijala katode ka negativnijim vrednostima od ravnotežnog potencijala dolazi do istovremenog taloženja oba metala. Odnos sadržaja metala u leguri isti je kao odnos koncentracija metalnih jona u rastvoru.

Tip taloženja legura pri kome se prvenstveno taloži elektronegativniji metal je anomalno taloženje. Anomalno se talože metali grupe gvožđa (gvožđe, kobalt, nikal) sa cinkom ili međusobno, bez obzira da li se legure talože iz rastvora prostih ili kompleksnih soli.

Indukovani tip taloženja legure karakterističan je za metale koji se ne mogu taložiti u elementarnom obliku iz vodenih elektrolita. Primeri indukovano taloženja su taloženje molibdena, volframa i germanijuma sa metalima grupe gvožđa. Metali koji stimulišu taloženje zovu se indukujući metali.

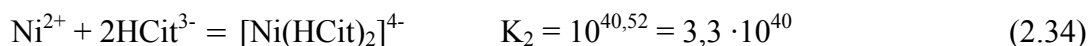
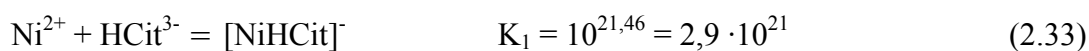
Landolt ističe da sastav elektrohemijski taložene legure zavisi i od kinetičkih i od termodinamičkih parametara taloženja metala u leguri kao i interakcija između paralelnih reakcija.³¹ Tako se mogu razlikovati tri tipa taloženja legura: taloženje metala bez interakcije, taloženje metala povezano sa prenosom naelektisanja ili sa prenosom mase. U slučaju taloženja legure bez interakcije, parcijalne struje taloženja metala su nezavisne jedna od druge u širokom opsegu. Pri taloženju legure parcijalne struje taloženja metala su često međusobno povezane.

Brzina prenosa naelektrisanja za taloženje jednog metala M_1 zavisi od taloženja metala M_2 , tako da taloženje metala M_2 može da dovede do povećanja (katalize) ili smanjenja (inhibicije) struje taloženje metala M_1 . Prema ovom autoru anomalno taloženje legure prema Brenerovoj klasifikaciji može se protumačiti kao prisustvo inhibirajućih uticaja, a indukovano taloženje kao prisustvo katalitičkih uticaja taloženja jednog metala na drugi. U nekim sistemima taloženje metala je povezano sa procesima prenosa mase, na primer pri redukciji kompleksa dolazi do otpuštanja liganda na površini katode, koji utiču na ravnotežne koncentracije kompleksa pa time i na brzinu redukcije metala.

2.4.2. Karakteristike elektrohemijskog taloženja legura volframa sa metalima grupe gvožđa

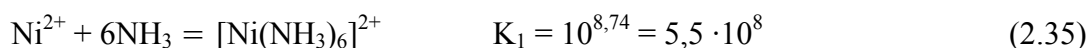
Legure volframa i molibdena sa metalima grupe gvožđa elektrohemijski se talože iz kiselih i alkalnih rastvora.^{2,32}

Organske hidrokso-kiseline, kao što su limunska, oksalna i vinska su poznati kompleksanti metala grupe gvožđa. Njihovo prisustvo u elektrolitu za taloženje legure dovodi do povećanja iskorišćenja struje taloženja i povećanja rastvorljivosti metalnih jona. Citratni joni sa jonima metala grupe gvožđa grade komplekse u odnosu 1 : 1 i 1 : 2 prema jednačinama³³



Iz citratnih elektrolita taložene su legure sa najvećim sadržajem volframa, međutim, sa povećanjem koncentracije citratnih-jona dolazi do smanjenja sadržaja volframa u leguri i smanjenja iskorišćenja struje taloženja.³⁴ Joni nikla i volframata grade veoma stabilne komplekse sa citratnim jonima što dovodi do otežane redukcije jona do metalnog stanja.

Amonijak i amonijum soli imaju višestruku ulogu u elektrolitu: povećavaju rastvorljivost soli metala grupe gvožđa i tako stabilizuju elektrolit odnosno sprečavaju taloženje metalnih volframata; povećavaju iskorišćenje struje taloženja; iz elektrolita koji sadrže amonijak talože se legure boljih korozionih i morfoloških karakteristika.² Dodatak amonijaka u višku u rastvor koji sadrži citratne i nikal(II)-jone dovodi do stvaranja i amonijačnih kompleksnih jona čija je koncentracija određena vrednostima konstanti stvaranja kompleksnih jona i koncentracijom komponenata u elektrolitu.^{35,36} Reakcija formiranja i vrednost konstante stvaranja heksaaminnikal(II)-jona prikazana je jednačinom



Prema ovim radovima, iz amonijačno-citratnih rastvora nikal se elektrohemijski redukuje prvenstveno iz kompleksnog heksaaminnikal(II)-jona. Ernst i ostali³⁷ pretpostavljaju da citratni

kompleks metala grupe gvožđa sadrži tri molekula vode u unutrašnjoj sferi kompleksa i da dodatak amonijaka dovodi do zamene molekula vode sa molekulima amonijaka. Složeni kompleksni $[\text{NiHCit}(\text{NH}_3)_3]^-$ -jon na površini elektrode disosuje na citratni jon i amonijačni komplekni jon nikla iz koga se taloži nikal. Povećanje koncentracije amonijaka u elektrolitu za taloženje dovodi do povećanja sadržaja nikla u leguri i povećanja iskorišćenja struje taloženja³⁸ što je u saglasnosti sa pretpostavljenim modelom taloženja nikla.

Molski udeo volframa u leguri je ograničen, za Fe-W i Co-W legure je maksimalno do 0,23, odnosno 0,32, a za Ni-W do 0,50 a zavisi od sastava elektrolita za taloženje i parametara taloženja. Sa povećanjem ukupne koncentracije soli u elektrolitu za taloženje, pri konstantnom odnosu koncentracija metalnih jona, molski udeo volframa u leguri se povećava a iskorišćenje struje se smanjuje. Povećanje koncentracije jona nikla povećava brzinu taloženja volframa a smanjeni molski udeo volframa u leguri ukazuje da brzina taloženja nikla raste u većoj meri.

Temperatura optimalnog taloženja legura zavisi od izabranog elektrolita i kreće se od sobne do 95°C. Za amonijačne elektrolite optimalna temperatura taloženja je 30°C, jer pri većim temperaturama dolazi do intenzivnijeg isparavanja amonijaka.² Molski udeo volframa u leguri i iskorišćenje struje taloženja legure iz amonijačno-citratnog elektrolita rastu sa povećanjem temperature taloženja.³⁹ Ako se legura taloži iz elektrolita koji ne sadrže amonijak uticaj temperature taloženja na sadržaj volframa u leguri je mali ali se sa povećanjem temperature povećava iskorišćenje struje taloženja. Pri taloženju Ni-Mo legure, povećanje temperature dovodi do disocijacije složenog amonijačno-citratnog kompleksa nikla³⁷ i povećanja koncentracije elektrohemijski aktivnog citratno-molibdatnog kompleksa.

Iskorišćenje struje taloženja legure zavisi i od sastava elektrolita. Vodonik se u alkalnim elektrolitima izdvaja iz vode ili iz citratnog jona.⁶ Pri pH vrednostima manjim od 9, citratni jon je u obliku HCit^{3-} -jona, sadrži proton u alkoholnoj grupi, pa može da bude donor vodoničnog jona tokom katodne polarizacije.^{6,34} Ernst i ostali³⁷ ukazuju da se velike vrednosti iskorišćenja struje taloženja dobijaju samo pri velikom višku amonijaka, dok dalje povećanje koncentracije amonijum-jona dovodi do smanjenja iskorišćenja struje taloženja. Prema ovim autorima amonijum-jon je donor protona za reakciju izdvajanja vodonika pri čemu nastaje i amonijak.

2.4.3. Mehanizmi taloženja legura volframa i molibdena sa metalima grupe gvožđa

Postoje različite hipoteze o mehanizmu za taloženja volframa i molibdena sa metalima grupe gvožđa.

Prema *hipotezi o specifičnim uslovima na površini elektrode*⁴⁰ smatra se da prevlaka ne pretstavlja leguru već niz jako tankih slojeva taloženih metala a objašnjava se teorijom katalitičke redukcije. Na katodi se prvo taloži tanak sloj metalnog nikla, koji zatim deluje kao katalizator redukcije volframatnog jona vodoničnim jonima prema reakciji 2.4. Kada se katalizator (nikal) pokrije tankim slojem volframa, elektrohemijsko taloženje volframa se prekida i ponovo počinje taloženje nikla. Na taj način, na katodi se naizmenično talože sloj nikla i sloj volframa. Razlozi za samoinhibiciju nisu objašnjeni. Slojevita struktura prevlake nije potvrđena a karakteristično je da se slojevita struktura može dobiti i pri taloženju čistih metala.³⁹

Legure volframa i molibdena se talože pri pozitivnijim potencijalima od potencijala taloženja metala grupe gvožđa, na osnovu čega je nastala *hipoteza o depolarizaciji taloženja volframa i molibdena usled legiranja*, odnosno, formiranja čvrstog rastvora ili intermetalnog jedinjenja.⁴¹ Ovo je objašnjeno jakom interakcijom između volframa i metala grupe gvožđa, ili je povezano sa formiranjem intermetalnih jedinjenja. Međutim, promena entalpije stvaranja Co-W legure, sa molskim udelom volframa od 0,31, praktično je jednaka nuli. Takođe, mala je vrednost promene entalpije stvaranja Ni-W legure, sa molskim udelom volframa od 0,22. Metodom određivanja parcijalnih polarizacionih krivih pri izdvajanju Ni-W legura pokazano je da ne dolazi do depolarizacije u odnosu na proces taloženja nikla.

Jedan od pretpostavljenih mehanizama zasnovan je na *hipotezi o formiranju mešovito kompleksnog jona*, koji sadrži volfram i metal grupe gvožđa, u elektrolitu za taloženje legure.⁴² Redukcija kompleksnog jona je lakša od redukcije jona pojedinačnih metala pa dolazi do depolarizacije. Polarografska ispitivanja rastvora ukazuju na postojanje kompleksa nikla sa volframatima iz kog se volfram redukuje delimično do niževalentnih oksida ili do metalnog stanja.

Jedna od pretpostavki za objašnjenje elektrohemijskog taloženja volframa u prisustvu jona nikla je formiranje ternernog kompleksnog jona tipa $[\text{Ni}_p^{2+}(\text{WO}_4^{2-})_q(\text{HCit}^{3-})_r]^{2(p-q-1,5r)}$ u rastvoru ili na površini elektrode.^{34,38,43} Tako, ovaj kompleksni jon može tokom taloženja predati p atoma nikla i q atoma volframa što određuje hemijski sastav legure. Rezultati ukazuju da je najčešći atomski odnos atoma nikla i volframa u leguri veći od 5 : 1, molski udeo volframa je ispod 0,20, što bi ukazalo da kompleksni jon sadrži pet ili više atoma nikla na jedan atom volframa. Prisustvo ovakvog kompleksa u rastvoru ne može se direktno dokazati. Prema ovim autorima slobodni WO_4^{2-} jon ili njegov kompleks sa citratom se ne može elektrohemijski redukovati. Nezavisno od redukcije volframa, nikal se taloži iz dve paralelne reakcije: iz citratnog kompleksa nikla i iz ternernog kompleksnog jona. Povećanje koncentracije amonijaka u rastvoru dovodi do smanjenja koncentracije ternernog kompleksa što dovodi do smanjenja

sadržaja volframa u taloženoj leguri. Povećanje temperature dovodi do isparavanja amonijaka, time i do povećanja koncentracije ternernog kompleksnog jona u rastvoru što dovodi do povećanja sadržaja volframa u taloženoj leguri.

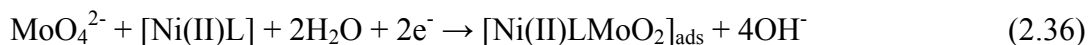
Tokom redukcije volframata i molibdata iz čistih rastvora na katodi se izdvajaju proizvodi u mešovitom oksidacionom stanju, između šestovalentnog i metalnog stanja. Tako ***hipoteza zasnovana na prisustvu oksidnog filma na katodi*** polazi od pretpostavke da se oksidni sloj delimično redukovanih oksida molibdena i volframa redukuje usled reakcije sa vodonikom adsorbovanim na sveže istaloženim metalima grupe gvožđa.^{37,42,44,45} Prema ovom, katalitičkom redukcionom mehanizmu broj atoma vodonika adsorbovanih na metalima grupe gvožđa po atomu metala jednak je broju nesparenih elektrona.

Golubkov i Jurev⁴⁶ ukazuju da tokom katodne polarizacije pri taloženju legura molibdena sa gvoždem i niklom dolazi do redukcije molibdata iz rastvora i obrazovanja sloja nerastvornih jedinjenja molibdena niže valentnosti, najverovatnije Mo(III)-oksida / hidroksida. Formirana oksidna prevlaka je slabo propustljiva za gvožđe(II)- i nikel(II)- jone i zato se redukcija tih jona odigrava pri većim natpotencijalima. Prisutni joni menjaju strukturu i sastav sloja oksida molibdena. Kao rezultat toga dolazi do smanjenja jačine veze molibden - kiseonik usled stvaranja dodatnih veza između molibdena i nikla i gvožđa sa jedne strane i kiseonika i gvožđa i nikla sa druge strane. To dovodi do redukcije molibdena do metala uz obrazovanje odgovarajuće legure. Brzina obrazovanja prevlake niževalentnih jedinjenja molibdena raste sa povećanjem koncentracije molibden(VI)-jona u rastvoru i sa povećanjem temperature, pošto se na taj način povećava brzina difuzije jona prema katodi. Brzina redukcije oksidnog sloja raste sa povećanjem koncentracije jona gvožđa i nikla i sa povećanjem gustine struje taloženja. Na katodni proces redukcije utiče odnos brzina dve paralelne reakcije: delimična redukcija molibden(VI)-jona uz obrazovanje prevlake niževalentnih jedinjenja molibdena i redukcija oksidnog sloja sa niklom i gvoždem uz taloženje legure.

Ispitivanja mehanizma indukovanog taloženja legure Ni-Mo, metodom spektroskopije elektrohemijske impedancije, pokazala su da dolazi do višestepene redukcije molibdata uz učešće metala grupe gvožđa.⁶ Redukcijom rastvora molibdata i citrata u alkalnoj sredini formira se porozni sloj molibden(IV)-oksida čija provodljivost omogućava izdvajanje vodonika. Prisustvo nikla(II)-jona dovodi do transformacije molibden(IV)-oksida u mešoviti oksidni film, prema formuli MoO_2Ni_4 , relativno male debljine 25 nm, koji inhibira reakciju izdvajanja vodonika. Do inhibiranja procesa izdvajanja vodonika dolazi i usled relativno brze ukupne reakcije taloženja legure.

Ispitivanja mehanizma taloženja molibdena sa niklom iz citratnih elektrolita dovela su do ***hipoteze o adsorpciji i katalitičkoj reakciji redukcije molibdatnih vrsta***.⁴⁷⁻⁵⁰ Prema ovom

modelu redukcija dvovalentnog kompleksa nikla je kontrolisana procesima transporta, difuzijom do elektrode a zatim dvostepenom konsektivnom reakcijom redukcije prema jednačinama (2.1) i (2.2), uključujući postojanje adsorbovanog intermedijara. Molibdat se katalitički redukuje paralelnom reakcijom preko adsorbovanog Ni-Mo intermedijara. Reakcioni mehanizam verovatno uključuje različite intermedijarne stupnjeve ali se osnovne karakteristike mogu opisati sledećim dvostepenim mehanizmom:



Prema ovom mehanizmu vrste $[\text{Ni(II)L}]$ katalizuju redukciju molibdata obrazujući adsorbovani mešoviti reakcioni intermedijar $[\text{Ni(II)LMoO}_2]_{\text{ads}}$. Redukcijom adsorbovanog intermedijara taloži se metalni molibden, a istovremeno se vrste dvovalentnog nikla regenerišu. Stehiometrija intermedijarnih vrsta u jednačinama (2.36) i (2.37) nije bitna a najznačajnije u ovom reakcionom mehanizmu je neophodno prisustvo jona nikla za redukciju molibdata dok se sam nikel taloži u skladu sa reakcijama (2.1) i (2.2). Ovaj teorijski model zasnovan je na činjenici da je taloženje molibdena moguće samo u prisustvu rastvorenih nikel(II)-jona a redukcija jona nikla i molibdena se odigrava preko dve nezavisne reakcije koje se odigravaju paralelno. Izdvajanje vodonika iz vode, u neutralnoj ili alkalnoj oblasti, odigrava se nezavisnom reakcijom. U rastvoru sa relativno velikom koncentracijom nikla i malom koncentracijom molibdena reakcija taloženja nikla je aktivaciono kontrolisana a redukcija molibdena kontrolisana transportom mase. U uslovima relativno male koncentracije nikla i velike koncentracije molibdena sadržaj molibdena raste sa povećanjem katodnog potencijala a taloženje nikla je kontrolisano transportom mase i zavisi od brzine rotiranja elektrode. Razvijeni matematički model zasnovan na opisanom modelu taloženja legure pokazao je dobru saglasnost sa dobijenim eksperimentalnim podacima.

2.4.4. Talozenje metala pulsirajućom strujom

2.4.4.1 Matematički modeli taloženja pulsirajućom strujom

Prednost primene periodično promenljive struje u odnosu na konstantnu struju taloženja je povećanje prenosa mase tokom pulsa taloženja.⁵¹ Primenom periodično promenljive struje u sistemima sa difuzionom ili mešovitom kontrolom reakcije mogu se dostići visoke trenutne struje taloženja bez uticaja na paralelnu, nepoželjnu reakciju, kao i smanjiti ograničenja u prenosu mase.

Tipovi periodično promenljive struje su pulsirajuća, reversna i sinusoidalna naizmenična struja superponirana na konstantnu struju. Na slici 2.4a je prikazana promena struje tokom vremena pri pulsirajućoj struji.⁵² Karakteristike pulsirajuće struje su periodično ponavljanje pravougaonih pulseva katodne struje, amplitude j_{ps} , tokom vremena katodnog pulsa T_p , nakon koga se sistem opušta odnosno struja je jednaka nuli, tokom vremena pauze T_o . Ukupan period taloženja je prikazan jednačinom

$$T = T_p + T_o \quad (2.38)$$

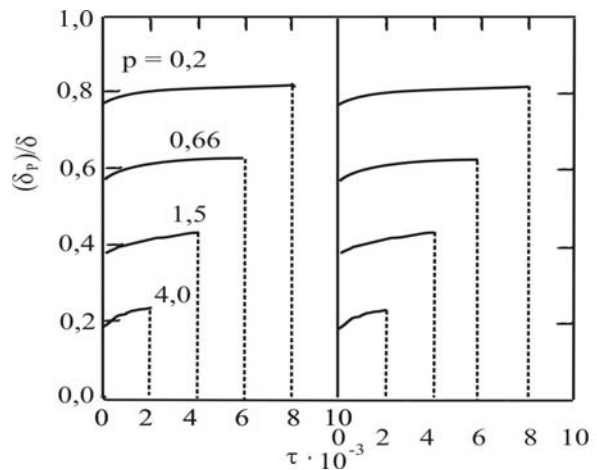
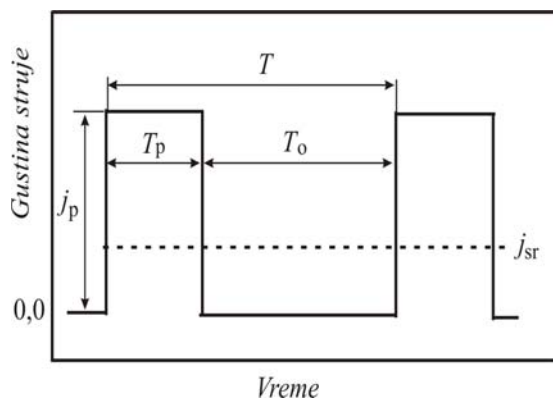
a srednja gustina struje se može prikazati jednačinama

$$j_{sr} = \frac{j_{ps} T_p}{T_p + T_o} \quad (2.39)$$

ili

$$j_{sr} = \frac{j_{ps}}{1 + p} \quad (2.40)$$

gde je p odnos vremena pauze i pulsa (T_o / T_p).



Slika 2.4. a) Promena struje tokom vremena pri režimu pulsirajuće struje;⁵² b) promena debljine pulsirajućeg difuzionog sloja tokom taloženja.⁵¹

Prenos mase ima značajnu ulogu pri taloženju metala pulsirajućom strujom. Rešenje prenosa mase i kinetike elektrohemijske reakcije na rotirajućoj disk elektrodi, pri pulsirajućim režimima, se može znatno pojednostaviti ako se pretpostave uslovi: rotirajuća disk elektroda je postavljena u veliku količinu elektrolita i rotira konstantnom brzinom; prečnik rotirajuće elektrode i rastojanje između rotirajuće i pomoćne elektrode je znatno veće od debljine Nerstovog difuzionog sloja; promena koncentracije reagujućih vrsta u masi rastvora usled odigravanja reakcije je tako mala da se može zanemariti; noseći elektrolit je prisutan u višku tako da su električna migracija i nefaradejski uticaji svedeni na minimum; rešenje Šmitovog broja je veće od jedinice tako da je difuzioni sloj tanak u upoređenju sa debljinom

hidrodinamičkog sloja. Pri ovim uslovima koncentracija jona koji se redukuju na elektrodi može prikazati jednačinom konvektivne difuzije^{51,53}

$$\frac{\partial c}{\partial t} + v_z \frac{\partial c}{\partial z} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (2.41)$$

sa sledećim graničnim uslovima:

$$c = c_\infty \quad \text{za } t = 0 \text{ i za sva } z \quad (2.42)$$

$$c = c_\infty \quad \text{za } t > 0 \text{ i za } z \rightarrow \infty \quad (2.43)$$

$$-D \frac{\partial c}{\partial z} = \frac{j}{nF} \quad \text{za } t > 0 \text{ i za } z = 0 \quad (2.44)$$

gde je c koncentracija reagujućih jona a c_∞ koncentracija u masi rastvora; D je koeficijent difuzije; z normalno rastojanje od površine electrode; F je Faradejeva konstanta; t je vreme; v_z je aksijalna komponenta brzine. Pulsirajuća gustina struje taloženja u jednačini (2.44) može se prikazati kao

$$j = j_p \quad \text{za } 0 < t \leq t_1, t_2 < t \leq t_3, \dots, t_{m-1} < t \leq t_m \quad (2.45)$$

$$j = 0 \quad \text{za } t_1 < t \leq t_2, t_3 < t \leq t_4, \dots, t_m < t \leq t_{m+1}, \quad (2.46)$$

gde je m neparan broj.

Za pogodnije rešenje problema uvedene su bezdimenzione promenljive:

$$C = \frac{c}{c_\infty}, \quad \zeta = \frac{z}{\delta}, \quad \tau_p = \frac{DT_p}{\delta^2}, \quad \tau = \frac{DT}{\delta^2}, \quad G = \frac{j_p \delta}{nF D c_\infty}, \quad K = \frac{v_z \delta^3}{z^2 D} \quad (2.47)$$

gde je C bezdimenziona koncentracija, τ_p je bezdimenziono vreme pulsa a τ bezdimenzioni period taloženja i debljina difuzionog sloja je $\delta = 1,61 \cdot D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} = 1,61 \cdot r \cdot Sc^{-1/3} Re^{-1/2}$, gde je r poluprečnik rotirajuće disk elektrode (ν je koeficijent kinematičke viskoznosti, ω je brzina rotiranja elektrode, Sc je Šmitov (Schmidt), a Re je Rejnoldsov (Reynolds) broj).

Granični uslovi taloženja se mogu prikazati bezdimenzionim jednačinama:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} + K \zeta^2 \frac{\partial C}{\partial \zeta} = \frac{\partial^2 C}{\partial \zeta^2} \quad (2.48)$$

$$C = 1 \quad \text{za } \tau = 0 \text{ i za sva } \zeta \quad (2.49)$$

$$C = 1 \quad \text{za } \tau > 0 \text{ i za } \zeta \rightarrow \infty \quad (2.50)$$

$$\frac{\partial C}{\partial \zeta} = G \quad \text{za } \zeta = 0 \text{ i } 0 < \tau \leq \tau_1, \tau_2 < \tau \leq \tau_3 \text{ itd.} \quad (2.51)$$

$$\frac{\partial C}{\partial \zeta} = 0 \quad \text{za } \zeta = 0 \text{ i } \tau_1 < \tau \leq \tau_2, \tau_3 < \tau \leq \tau_4 \text{ itd.} \quad (2.52)$$

Približna rešenja jednačina (2.48)-(2.52), za pravougaone oblike pulsa struje, pri zanemarivanju konvektionog člana u diferencijalnoj jednačini za bilans mase (aksijalna komponenta brzine, $v_z = 0$ odnosno $K = 0$) i izjednačavanju koncentracije na rastojanju od elektrode koje je jednako debljini difuzionog sloja sa onom u unutrašnjosti rastvora (granični uslov prikazan jednačinom (2.50) zamenjen sa $C = 1$ za $\tau > 0$ i za $\zeta = 1$), prikazana su kao vrednost količnika j_{pg} / j_g tokom pulsa $t_{m-1} < t \leq t_m$ jednačinom⁵¹

$$\frac{(j_{pg})_l}{(j_g)_1} = \frac{1}{1 - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\mu_n^2} \frac{[\exp(-\mu_n^2 \tau_p) - \exp(-\mu_n^2 \tau)]}{[1 - \exp(-\mu_n^2 \tau)]}} \quad (2.53)$$

gde je $\mu_n = (2n-1)\frac{\pi}{2}$. Vrednost granične difuzione gustine struje na rotirajućoj disk elektrodi, pri konstantnoj struji je prikazana jednačinom

$$j_g = 0,620 n F c D^{2/3} v^{-1/6} \omega^{1/2} \quad (2.54)$$

Granična gustina pulsirajuće struje, j_{pg} , je definisana kao vrednost granične gustine struje za koju je površinska koncentracija jednaka nuli na kraju pulsa.

Analitičko rešenje jednačine (2.48) pri graničnim uslovima (2.49 - 2.52) je veoma složeno. Međutim, ova jednačina se može rešiti numerički ako se konvektioni član u diferencijalnoj jednačini za bilans mase zameni sa vrednošću aksijalne komponente za mala rastojanja od površine disk elektrode ($z \rightarrow 0$, odnosno $\zeta \rightarrow 0$)

$$v_z = -0,510 \omega^{3/2} v^{-1/2} z^2 \quad (2.55)$$

a granični uslov (2.50) zameniti jednačinom⁵³

$$C = 1 \text{ za } \tau > 0 \text{ i za } \zeta = 2 \quad (2.56)$$

što znači da se koncentracija na rastojanju od elektrode koje je jednako dvostrujoj debljini difuzionog sloja izjednačava sa onom u unutrašnjosti rastvora. Za pravougaone oblike pulsa struje vrednost količnika j_{pg} / j_g , tokom pulsa $t_{m-1} < t \leq t_m$, prikazana je jednačinom

$$\frac{(j_{pg})_l}{(j_g)_1} = \frac{1}{1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_n}{G} \frac{[\exp(-\lambda_n^2 \tau_p) - \exp(-\lambda_n^2 \tau)]}{[1 - \exp(-\lambda_n^2 \tau)]}} \quad (2.57)$$

dok su brojne vrednosti koeficijenata C_n / G i λ_n za prvih deset članova reda prikazani u Tabeli 2.1.

Tabela. 2.1. Brojne vrednosti koeficijenata u jednačini (2.57).⁵¹

n	C_n / G	λ_n
1	0,744020	1,435674
2	0,093243	3,160804
3	0,043258	4,578392

4	0,024912	6,000823
5	0,017566	7,468973
6	0,011433	8,969811
7	0,009296	10,490975
8	0,006356	12,024936
9	0,005717	13,567368
10	0,003981	15,115674

Sloj koji se proteže od površine elektrode prema unutrašnjosti rastvora i u kome se koncentracija menja tokom vremena je definisan kao pulsirajući difuzioni sloj. Koncept pulsirajućeg sloja uveli su Ibl i saradnici.⁵⁴ Primenom jednačina konvektivne difuzije mogu se dobiti rešenja za debljinu pulsirajućeg difuzionog sloja. Na slici 2.4b prikazan je primer zavisnosti debljine pulsirajućeg difuzionog sloja od odnosa vremena pauze i pulsa, tokom vremena, za vrednost bezdimenzionog perioda 0,01. Može se primetiti da povećanje odnosa vremena pauze i pulsa dovodi do smanjenja debljine pulsirajućeg difuzionog sloja tako da je debljina pulsirajućeg sloja uvek manja od debljine difuzionog sloja pri konstantnoj struji. Debljina pulsirajućeg difuzionog sloja raste tokom pulsa, dostižući maksimalnu vrednost na kraju pulsa. Povećanje odnosa vremena pauze i pulsa dovodi do smanjenja debljine pulsirajućeg difuzionog sloja što istovremeno dovodi do povećanja bezdimenzione granične gustine pulsirajuće struje taloženja.

Poređenje teorijskih vrednosti dobijenih na osnovu rešenja teorije prenosa mase uz zanemarivanje konvektionog člana difuzije i numeričkom analizom rešenja teorije prenosa mase uz aproksimaciju da je koncentracija rastvora na rastojanju od elektrode jednakom dvostrukoj debljini difuzionog sloja jednaka koncentraciji u masi rastvora su pokazala dobru saglasnost.⁵¹ Ispitivanje kinetike reakcije redukcije u rastvoru gvožđe(III)- / gvožđe(II)-cijanida na rotirajućoj disk elektrodi primenom pulsirajućih struja pokazalo je dobru saglasnost eksperimentalno dobijenih rezultata i očekivanih prema teoriji prenosa mase.

Za objašnjenje uticaja parametara pulsirajuće struje taloženja na sastav legura postavljeni su i drugi modeli.^{55,56} Pri taloženju legure pulsirajućom strujom, kada je taloženje elektronegativnije komponente aktivaciono ili mešovito kontrolisana reakcija a taloženje elektropozitivnije komponente difuziono kontrolisana reakcija, može da dođe do odigravanja korozije elektronegativnije komponente M_2 u leguri. Korozija elektronegativnije komponente M_2 u leguri tokom pauze taloženja pulsirajućom strujom dovodi do redukcije jona elektropozitivnije komponente M_1^{n+} u blizini elektrode, prema jednačini



Pri tom je rastvaranje elektronegativnije komponente određeno transportom mase elektropozitivnije komponente. Molski udeo elektropozitivnije komponente u leguri, $x(M_1)$,

zavisi od njegove granične gustine struje taloženja, $j_g(M_1)$, gustine struje pulsa, j_p , iskorišćenja struje taloženja, η_l , kao i udela dužine pulsa u periodu pulsirajućeg taloženja $T_p / (T_p + T_o) = 1 / (1 + p)$ prema jednačini

$$x(M_1) = \frac{(1 + p) \cdot j_g(M_1)}{\eta_l \cdot j_p} \quad (2.59)$$

Selektivno rastvaranje elektronegativnije komponente u leguri tokom pauze dovodi do povećanja sadržaja elektropozitivnije komponente na površini elektrode. Povećanje udela elektropozitivnije komponente na površini tokom početnih trenutaka pauze taloženja dovodi do suzbijanja reakcije rastvaranja elektronegativnije komponente i istovremene redukcije elektropozitivnije komponente u leguri. Tako, pri dugim pauzama taloženja elektronegativnija komponenta se taloži nepovratno i ne dolazi do rastvaranja tokom pauze taloženja a sastav legure je definisan jednačinom

$$x(M_1) = \frac{j_g(M_1)}{\eta_l \cdot j_p} \quad (2.60)$$

Postoje i druge pretpostavke za objašnjenje karakterističnog uticaja pulsirajuće struje na taloženja legura volframa i molibdena. Prema analizi taloženja legure Co-W, tokom prvih desetina milisekundi pauze dolazi do rastvaranja kobalta sa površine legure uz istovremeno izdvajanje vodonika.⁵⁷ Tokom pauze dolazi do hemijske redukcije volframata izdvojenim vodonikom što dovodi do povećanja sadržaja volframa u leguri.

2.4.4.2. Morfologija metala taloženih pulsirajućom strujom

Primenom periodično promenljivih struja taloženja dolazi do poboljšanja kvaliteta elektrohemijski taložene prevlake, odnosno, dobijaju se prevlake sa smanjenom veličinom zrna, povećanom pokrivenošću, smanjenom poroznošću, povećanom gustinom prevlake, smanjenjem unutrašnjim naprežanjem i povećanom duktilnošću i tvrdoćom.⁵²

Neravnine na površini podloge za elektrohemijsko taloženje metala mogu se definisati kao razlika u debljini metala na višim i nižim tačkama u odnosu na proizvoljno izabranu referentnu ravan u odnosu na rastvor. Brzina povećanja površinskih neravnina je proporcionalana razlici u difuzionim fluksevima jona koji se talože na tim tačkama. Za elektrohemijsko taloženje pulsirajućom strujom, površinska koncentracija komponente koja se taloži difuzionom ili mešovitom kontrolom, ne zavisi od vremena tokom perioda taloženja i određena je srednjom gustinom struje taloženja. Neravnina se povećava samo tokom pulsa struje a visina neravnina, u zavisnosti od odnosa dužine trajanja pauze i pulsa kao i vremena, za slučaj čiste difuzione kontrole procesa, može se prikazati jednačinom

$$h = h_o \exp\left[\frac{V j_{sr} t}{z F \delta (p + 1)}\right] \quad (2.61)$$

gde je V je molarna zapremina metala i t vreme taloženja. Visina neravnina ne zavisi od primenjene gustine struje taloženja već samo od srednje vrednosti gustine struje taloženja i odnosa vremena pauze i pulsa. S obzirom da je u slučaju pulsirajuće struje uvek $(p + 1) > 1$, ravnije prevlake se očekuju pri taloženju pulsirajućom strujom nego pri konstantnoj struji iste prosečne vrednosti. Isto tako povećanje p dovodi do smanjenja površinskih neravnina prevlake za istu količinu istaloženog metala.

Pri dovoljno dugim vremenima pauze dolazi do rasta centara ili rekristalizacije (npr. pri taloženju bakra pulsirajućom strujom) pa se stvaraju krupnija zrna, koja su termodinamički stabilnija. Proces kristalizacije zavisi od adsorpcionih i desorpcionih fenomena pa u nekim sistemima veličina kristala ili mikrostruktura zavisi od dužine pauze uz odstupanje od jednačine (2.61).⁵⁸ U sistemima u kojima se tokom pauze odigravaju procesi adsorpcije i desorpcije vreme pauze može imati veliki uticaj i na osobine koje nisu vezane za morfologiju, npr. na unošenje uključaka (inkorporiranje) u prevlaku i iskorišćenje struje.

2.5. Karakterizacija legura

2.5.1. Neelektrohemijske metode karakterizacije sastava legura

Elektronska spektroskopija X-zracima - XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) je jedna od najzastupljenijih metoda za karakterizaciju sastava površine.⁵⁹ Elektronska spektroskopija X-zracima se zasniva na analizi emisije elektrona atoma površine nastale usled ekscitacije upadnim zračenjem.

Dejstvo X-zraka na površinu ispitivanog materijala izaziva ekscitaciju elektrona (u vidu fotoelektrona) sa spoljnih elektronskih orbitala, a kinetička energija je određena vezujućom energijom orbitale E_{BE} prema jednačini

$$E = h\nu - E_{BE} - \phi \quad (2.62)$$

gde je $h\nu$ energija upadnih X-zraka a ϕ rad izlaska elektrona iz analizatora. S obzirom da je energija E_{BE} poznata karakteristika elementa, analizom fotoelektronske emisije moguće je izvršiti identifikaciju datog elementa. Primena elektronske spektroskopije X-zracima omogućava kako kvalitativnu analizu na osnovu položaja energetske vrha fotoelektrona, tako i kvantitativnu analizu. Broj fotoelektrona u jedinici vremena, I (koji je nosilac informacija o ispitivanom elementu) je prikazan jednačinom

$$I = N F \sigma \theta P \lambda A \varepsilon \quad (2.63)$$

gde je N / cm^{-3} - broj atoma elementa u uzorku; $F / \text{foton cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ - fluks protona upadnih X-zraka; σ / cm^2 - fotoelektrični poprečni presek atomske orbitale od interesa; θ - faktor efikasnosti analizatora (razlika uglova upadnih i emitovanih zraka); P - verovatnoća formiranja fotoelektrona u fotoelektričnom procesu; λ / m - slobodni put fotoelektrona u uzorku; A / m^2 - površina uzorka sa kojih su fotoelektroni detektovani; ε - efikasnost detekcije emitovanih fotoelektrona. Većina navedenih članova je složena funkcija, kako ispitivanih materijala tako i karakteristika analizatora, a njihov proizvod se može izraziti kao konstantna vrednost - atomski faktor osetljivosti S , (atomic sensitivity factor) pa je broj atoma u cm^3 ispitivanog uzorka proporcionalan intenzitetu fotoelektrona, I :

$$N = \frac{I}{S} \quad (2.64)$$

Ukoliko se u cm^3 uzorka nalaze dve različite vrste atoma, njihov odnos je dat odnosom intenziteta fotoelektrona

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A / S_A}{I_B / S_B} \quad (2.65)$$

Molski udeo pojedinih komponentata u ispitivanom materijalu se određuje prema jednačini:

$$x_i = \frac{N_i}{\sum_{i,n} N_i} = \frac{I_i / S_i}{\sum_{i,n} I_i / S_i} \quad (2.66)$$

pri čemu je faktor atomske osetljivosti, S_i , određen na bazi površine najizraženijih energetskih linija čistih materijala. Atomski faktori osetljivosti praktično svih elemenata periodnog sistema su dati u priručnicima. Primenom elektronska spektroskopije X-zracima moguće je odrediti valentno stanje pojedinih komponenti ispitivanog uzorka. U zavisnosti od valentnosti atoma položaji energije maksimuma pojedinih orbitala mogu se razlikovati za 0,2 do 0,3 pa i više eV u odnosu na čiste elemente (hemijski pomeraj). Ukoliko na površini nije detektovan kiseonik, uzrok pomeraja može biti i postojanje intermetalne veze pojedinih komponenti legure, što pruža jedinstvenu mogućnost ispitivanja uzajamnog delovanja atoma u leguri.

Prodiranje X-zraka u ispitivani materijal tokom karakterizacije površine je od 1 – 10 nm, tako da se određeni hemijski sastav odnosi na prosečan sastav nekoliko desetina slojeva uz površinu. Literaturni podaci energije veze (binding energies, E_{BE} / eV) za atome nikla, volframa, kiseonika i ugljenika u različitim oksidacionim stanjima biće prikazani u delu 4.1.4.1.

Jedna od analitičkih metoda površinske karakterizacije hemijskog sastava površine je **energetska disperziona atomska analiza** (energy dispersive spectrometry – EDS, a negde se pominje kao X-ray fluorescence spectrometry). Interakcija atoma i X-zraka visoke energije može

da dovede do pobuđivanja elektrona uz unutrašnjih elektronskih traka i do njegovog napuštanja atoma. Nastalo upražnjeno mesto se popunjava elektronima iz spoljašnjih elektronskih traka. Prelazak elektrona sa spoljašnjih na unutrašnje elektronske trake dovodi do oslobađanja energije u obliku elektromagnetnog zračenja. Analiza spektara energije fotona X-zraka u zavisnosti od talasne dužine dovodi do kvalitativnog i kvantitativnog sadržaja elementa. Na spektru su prisutni maksimumu na određenim talasnim dužinama, koje su jedinstvena karakteristika elementa a površina ispod maksimuma je proporcionalna sadržaju prisutnog elementa.

Najzastupljenija metoda za određivanje kristalne strukture materijala je **difrakcija X-zraka**. Pravilan geometrijski raspored atoma u kristalnim supstancama definisan je oblikom i veličinom elementarne ćelije kao i rasporedom atoma unutar elementarne ćelije. Određeni tip kristalne ravni se definiše tzv. Milerovim indeksima (h k l), koji predstavljaju recipročne vrednosti odsečaka koje ravan daje sa kristalografskim osama. Kao jedinična vrednost odsečka na određenoj osi uzima se dužina odgovarajuće ivice jedinične ćelije. Rastojanje između susednih ravni za ortogonalne sisteme (kubne, tetragonalne i ortorombične) u zavisnosti od parametara elementarne kristalne ćelije i Milerovih indeksa prikazano je jednačinom

$$d = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (2.67)$$

Interakcija rendgenskih zraka (talasne dužine λ) i kristala u kome je rastojanje između kristalnih ravni atoma jednako talasnoj dužini zračenja dovodi do rasipanja X-zraka. Kristal se ponaša kao trodimenzionalna difrakciona rešetka. Specifičan mehanizam rasipanja je posledica interakcije fotona elektromagnetnog zračenja sa orbitalnim elektronima u atomu. Svaki atom na kojem dolazi do rasipanja postaje izvor sfernog talasa zračenja a inteferencija talasa sa susednih atoma dovodi do poništavanja ili pojačavanja. Rezultat rasipanja X-zraka na kristalu može se predstaviti kao refleksija od strane skupova paralelnih ravni kristalne rešetke. Reflektovani zraci od strane atoma jedne ravni su pod istim uglom kao i upadni i nalaze se u fazi. Odbijeni talasi sa susednih odnosno paralelnih ravni su u fazi kada je razlika njihovih puteva jednaka celobrojnom umnošku talasnih dužina ($n\lambda$). Veza između položaja maksimuma na difraktogramu, ugla 2θ i vrednost rastojanja između paralelnih odnosno susednih ravni, d , prikazana je jednačinom

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.68)$$

Talasna dužina X-zraka, λ , iznosi $1,5418 \cdot 10^{-10}$ m. Kristalna struktura ispitivanog materijala, ukoliko se ne radi o sitnozrnim materijalima, može se odrediti na osnovu parametara kristalne rešetke, određenih difrakcijom X-zraka. U tabeli 4.2. (deo 4.1.4.1.) prikazane su literaturne vrednosti parametara kristalne rešetke nikla, volframa i Ni-W legura različitog hemijskog sastava.

Veličina kristalnog zrna može se odrediti na osnovu difraktograma X-zraka ispitivanog materijala i formule poznate kao Šererova (Scherrer) formula

$$L = \frac{0,9 \lambda}{B(2\theta) \cos \theta_{\max}} \quad (2.69)$$

gde je θ_{\max} je položaj maksimuma a $B(2\theta)$ je širina maksimuma na jednoj polovini visine. Ispitivanjem faznog sastava elektrohemijski formiranih legura difrakcijom X-zraka pokazala su da je veličina zrna najčešće od 0,1 μm do 100 μm .⁶⁰ Kod izvesnog broja legura određivanje faznog sastava je otežano, posebno kada su dobijeni veoma sitnozrni talozi. Ispitivanja prevlaka difrakcijom X-zraka ukazuju na amorfnu strukturu, što ukazuje da su verovatno dobijeni čvrsti rastvori sa veoma malom brzinom kristalizacije.³⁰

Tehnike *skenujuća tunelska mikroskopija* (STM) i *mikroskopija međuatomskih sila* (AFM) su pogodne za ispitivanje topografije elektrohemijski taloženih prevlaka. Prednost ovih tehnika je u visokoj rezoluciji, kao i mogućnosti analize digitalne slike odgovarajućim programom. Takođe je moguće ispitivati prethodnike kristala kao i promene u mikrostrukturi.⁷⁶

2.5.2. Elektrohemijska karakterizacija faznog sastava legura

Metalografska karakterizacija faznog sastava je otežana ukoliko je legura sitnozrna i ukoliko je neka faza prisutna u nedovoljnoj količini. Da bi se dobila što potpunija informacija o faznom sastavu legura, pored standardnih metalografskih ispitivanja koriste se i analitička i elektrohemijska ispitivanja.

Određivanjem vremenske zavisnosti promene potencijala pri elektrohemijskom rastvaranju legura konstantnom strujom (galvanostatskim režimom) i primenom anodne linearne promene potencijala (anodic linear sweep voltammetry - ALSV) može se odrediti fazni sastav legura.⁶⁰ Na primer, višeslojne zaštitne prevlake Zn-Ni legure rastvarane su metodom galvanostatskog pulsa i anodnom linearnom promenom potencijala da bi se odredio fazni sastav. Usled postojanja različitih energetske stanja cinka i nikla, na voltamogramu rastvaranja pojavljuju se strujni talasi koji ukazuju na fazni sastav. Količina prisutnih faza može se odrediti na osnovu dužine platoa na vremenskoj zavisnosti potencijala tokom trajanja galvanostatskog pulsa.

Prema literaturnim podacima metoda anodne linearne promene potencijala se može upotrebiti za kvalitativno i kvantitativno određivanje faznog sastava legura.^{30,61,62} Legure se obično sastoje od određenog broja faza različitog hemijskog sastava. Ukoliko se površina legure dovede u kontakt sa rastvorom elektrolita, koji sadrži jona metala od kojih se sastoji legura, svaka faza uspostavlja određenu potencijalnu razliku u odnosu na rastvor i teži da uspostavi svoj

ravnotežni potencijal. Na pozitivnijim potencijalima od ravnotežnog faza se rastvara, a na negativnijim potencijalima taloži legura, u prisustvu jona metala od kojih se sastoji legura.

Ravnotežni potencijal faze se razmatra preko promene Gibbsove energije formiranja faze. Ravnotežni potencijal faze legure A_xB_{1-x} , u saglasnosti sa jednačinama (2.31) i (2.32) prikazan je jednačinom

$$E_r(A_xB_{1-x}) = \frac{xp}{xp + (1-x)q} \left[E^\ominus(A^{p+}|A) + \frac{RT}{F} \ln a(A^{p+}) \right] + \frac{(1-x)q}{xp + (1-x)q} \left[E^\ominus(B^{q+}|B) + \frac{RT}{F} \ln a(B^{q+}) \right] + \frac{\mu^\ominus(A_xB_{1-x})}{(xp + (1-x)q)F} \quad (2.70)$$

Uslov stabilnosti faze u rastvoru jona oba metala je da ravnotežni potencijal faze, $E_r(A_xB_{1-x})$, mora biti jednak ili pozitivniji od potencijala čistih metala. Ako ovaj uslov nije zadovoljen dolazi do pojave cementacije, taloženje čistog elektro pozitivnijeg metala i rastvaranje legure.

Mehanizam elektrohemijskog rastvaranja legura se u suštini ne razlikuje od mehanizma rastvaranja metala, sa tim što može biti komplikovaniji zbog prisustva dva ili više metala. Kada se metalna dvokomponentna legura rastvara metodom anodne linearne promene potencijala od izabrane negativne granice u pozitivnom smeru, brzina rastvaranja faza raste. Ako se zanemari katodna komponenta odgovarajuće struje, gustina struje rastvaranja jedne faze prikazana je jednačinom

$$j(A_xB_{1-x}) = zF\bar{k}(A_xB_{1-x})\theta \exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT}(E - E_r(A_xB_{1-x}))\right) \quad (2.71)$$

gde je $\bar{k}(A_xB_{1-x})$ konstanta brzine rastvaranja faze A_xB_{1-x} , θ deo površine pokriven fazom A_xB_{1-x} . Iz jednačine se vidi da anodno rastvaranje postaje značajno tek kada potencijal postane pozitivniji od $E_r(A_xB_{1-x})$. Kako se standardni potencijali faza, $E^\ominus(A_xB_{1-x})$, razlikuju za različita hemijska jedinjenja, a pretpostavljajući da su im slične vrednosti konstanti brzina rastvaranja, očigledno da gustina struje rastvaranja faze sa najnegativnijom vrednošću $E_r(A_xB_{1-x})$ postaje značajna, dok ostale vrednosti ostaju zanemarljive sve dok se ne dostignu vrednosti ravnotežnih potencijala tih faza.

Pri rastvaranju legure zapažaju se dva fenomena:

a) ako se rastvaraju zajedno elektro pozitivniji i elektronegativniji metal dolazi do lokalnog povećanja koncentracije jona obe komponente u rastvoru. Postignuti potencijal pri anodnoj linearnoj promeni potencijala je elektronegativniji u odnosu na ravnotežni potencijal elektro pozitivnije komponente, tako da se ona mora taložiti ili u obliku druge faze legure sa elektro pozitivnijim standardnim potencijalom ili u obliku čistih kristala metala. Količina

naelektrisanja strujnog talasa rastvaranja odgovara rastvaranju samo elektronegativnije komponente.

b) rastvaranje jedne faze iz smeše drugih faza uz eventualno ponovno taloženje elektropozitivnije komponente može naići na teškoće u transportu. Struja rastvaranja postaje kontrolisana difuzijom faze kroz masu legure. Čim se dostigne potencijal rastvaranja jedne faze iz legure, struja rastvaranja prvo počinje da raste. Kako se aktivnost komponente iz legure smanjuje, struja rastvaranja opada, a kada se aktivnost komponente iz legure smanji na nulu struja naglo pada. Pri tom se na voltamogramu rastvaranja formira strujni talas. Prema teoriji anodne linearne promene potencijala, postoji veza između potencijala strujnog talasa rastvaranja i ravnotežnog potencijala faze koja se rastvara. Da bi karakterizacija legura bila potpuno uspešna potrebno je da se faza rastvori u celini pre nego što započne rastvaranje sledeće faze. Količina naelektrisanja ispod strujnog talasa rastvaranja odgovara količini prisutne faze u leguri.

Rastvaranje legure zavisi od tipa legure.

Na primer, bakar i olovo grade leguru eutektičkog tipa, odnosno ova dva metala se ne mešaju u čvrstom stanju (poglavlje 2.1.1). Na voltamogramu rastvaranja legure prisutna su dva strujna maksimuma, što ukazuje da količina naelektrisanja rastvaranja legure odgovara zbiru količina naelektrisanja rastvaranja čistih metala i na odsustvo interakcije dva metala u čvrstom stanju. Na osnovu količina naelektrisanja čistih metala moguće je odrediti udeo metala u leguri.

Kada se dva metala mešaju u svim odnosima u čvrstom stanju, kao bakar i nikel, nastaje idealan čvrst rastvor Cu-Ni (poglavlje 2.1.2). Voltamogram rastvaranja legure ukazuje da strujni talasi rastvaranja komponentata iz legure nisu razdvojeni, kao što je to slučaj kod legura eutektičkog tipa. Oba metala se istovremeno rastvaraju iz legure tipa čvrstih rastvora. Integracijom voltamograma rastvaranja nije moguće odrediti procentni sastav legure.

Voltamogrami legura sa međufazama kao i voltamogrami legura sa intermetalnim jedinjenjima, npr. Cu-Cd, sadrže onoliko strujnih vrhova koliko je faza prisutno u leguri. Količinu prisutnih faza moguće je odrediti integracijom strujnih talasa.

Pokazano je da su elektrohemijske metode veoma osetljive na faznu strukturu legura i da se mogu upotrebiti i onda kada konvencionalne metalografske metode neopravdano ukazuju na amorfnu strukturu. Metoda anodne linearne promene potencijala je preciznija za identifikaciju faznog sastava kada se određuje fazna struktura veoma tankih filmova legura. Pri ovakvim eksperimentalnim uslovima rastvara se faza po faza.

Da bi se metoda anodne linearne promene potencijala primenila za identifikaciju faznog sastava legura potrebno je da budu zadovoljena dva uslova:

1. Da standardni potencijali metala, koji sačinjavaju leguru, kao i potencijali jedinjenja ili međufaza koje ovi metali grade, budu dovoljno različiti, tako da anodni strujni talasi rastvaranja budu dovoljno razdvojeni.
2. Rastvor u kome se legura rastvara treba da omogući brzo rastvaranje legura bez pratećih pasivacionih fenomena. Rastvori prostih soli (Na_2SO_4 , NaCl) u opsegu $4 < \text{pH} < 6$ su najpogodniji.

Metoda anodne linearne promene potencijala može se koristiti za praćenje faznih transformacija u čvrstoj fazi i u veoma kratkim vremenima posle formiranja legura, a i posle dužeg stajanja legura.⁶¹

2.5.3. Mikrostrukturne karakteristike i tvrdoća metala i legura

Posebno mesto metala u izradi mašina i metalnih konstrukcija uslovljeno je karakterističnim osobinama kao što su elastičnost, plastičnost, čvrstoća i tvrdoća kao i sposobnost povećanja tvrdoće na visokim temperaturama.² Ova svojstva se zasnivaju na karakteristikama metalne veze.

Tehnički metali i legure su uglavnom polikristalinični, odnosno izgrađeni su od velikog broja sasvim malih zrna, kristala.²⁹ Kristali čistog metala imaju pravilan raspored atoma, a sudaraju se duž dodirnih površina, granica zrna, koje predstavljaju oblasti poremećene građe kristala. Veća razlika u orijentaciji kristalnih zrna dovodi do izraženijih poremećaja kristalne strukture. Oblasti granice zrna u odnosu na ostalu zapreminu kristala imaju veći broj praznina i usled poremećenosti rešetke imaju povećanu energiju rešetke. Zbog toga se nečistoće skoro uvek izdvajaju na granicama zrna. Karakteristike krupnozrnih metala su određene prvenstveno karakteristikama kristalnih zrna pošto imaju mali broj granica zrna. Nasuprot tome, kod sitnozrnih metala izražen je uticaj karakteristika granica zrna. Kod sitnozrnih metala anizotropna svojstva kristala manje dolaze do izražaja a raspodela nečistoća je ravnomernija.

Odnos pravilne rešetke u unutrašnjosti zrna prema nepravilnim i poremećenim područjima granice zrna zavisi od veličine kristala. Ovaj odnos je od velikog značaja za mnogobrojne tehničko-fizičke karakteristike metala, kao na primer, za tvrdoću, čvrstoću, izduženje, udarnu žilavost, magnetne karakteristike, sposobnost za duboko izvlačenje, mašinsku obradu, proces otvrdnjavanja, dinamičku čvrstoću i dr.

Veličina zrna metala se definiše kao veličina površine preseka kristala u vidnom polju, najčešće srednja vrednost površine ili srednji prečnik kristala. Smanjenje zrna dovodi do povećanja područja nepravilne i poremećene kristalne rešetke u odnosu na područje pravilne kristalne rešetke. Što je materijal sitnozrniji to je ravnomernija raspodela nečistoća i anizotropne

osobine kristala manje dolaze do izražaja. Različita struktura zrna i granica zrna utiču na formiranje pukotina pri dejstvu sile, odnosno prelom može da prolazi duž granica zrna (interkristalno) ili kroz zrna duž ravni cepanja (transkristalno). Smanjenje zrna dovodi do znatnog smanjenja interkristalnog cepanja, odnosno dolazi do povećanja otpornosti prema deformaciji i tvrdoće metala.

Atomi susednih kristala deluju svojim silama na atome koji se nalaze na granicama zrna i ne zauzimaju regularna mesta u kristalnoj rešetki i teže da ih uklope u sastav svog kristala. Pri relativno niskim temperaturama u odnosu na tačku topljenja, pokretljivost atoma je mala tako da sile koje deluju ne dovode do pomeranja atoma. Povećanje temperature dovodi do povećanja pokretljivosti atoma, pa se ugrađuju u sastav najstabilnijeg susednog kristala koji ima najveće privlačne sile. Na taj način, stabilnije kristalno zrno se povećava na račun svog nestabilnog suseda koji mora da odaje atome u mesta na granici zrna koja su ostala slobodna, pri čemu se smanjuje.

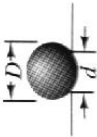
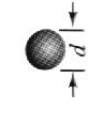

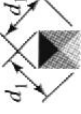
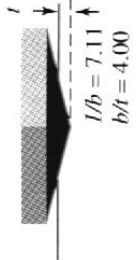
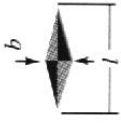
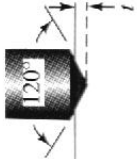

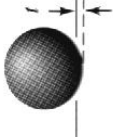

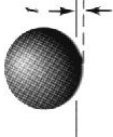

Fizičke i tehnološke karakteristike legura koje sadrže smešu kristala zavise u velikoj meri od osobina pojedinih faza prisutnih u kristalnoj smeši, od količinskih udela pojedinih faza, od veličine zrna, raspodele oblika i međusobnog rasporeda faza. Ako su pojedine faze ravnomerno raspoređene u heterogenim legurama, tvrdoća se menja proporcionalno sastavu legure. U čvrstim rastvorima rastvoreni atomi izazivaju naprezanje kristalne rešetke što dovodi do povećanja tvrdoće. Strukturna rešetka intermetalnih jedinjenja je znatno komplikovanija od jednostavnih, gusto složenih struktura čistih metala pa je i gustina slaganja zbog toga znatno manja. Komplikovana građa kristalne rešetke, pravilan raspored atoma i pojava homopolarnih i heteropolarnih veza dovodi do specifičnih osobina intermetalnih jedinjenja, između tipičnih metala i tipičnih nemetala. Karakteristike intermetalnih jedinjenja zavise delom i od vrste elemenata koji grade jedinjenje, jer postoje elementi sa metalnom i nemetalnom prirodom. Tako se u legurama mogu naći intermetalna jedinjenja izgrađena od tipičnih metala i tipičnih nemetala, kao što su Fe_3C , Fe_4N , WC itd. Za intermetalna jedinjenja je karakteristična visoka tvrdoća i krtošć.

Povećanje temperature dovodi do povećane difuzije atoma u čvrstom stanju. Difuzija atoma je dovoljno brza da dovede do promene strukture čvrstog rastvora, posebno presičenih čvrstih rastvora koji su metastabilne faze. Na pogodnim mestima rešetke dolazi do sakupljanja rastvorenih atoma koji se tokom vremena uređuju u neku vrstu lokalne superstrukture. Građa ovih međustanja zavisi od sastava čvrstih rastvora. U početnom stadijumu superstrukture su povezane sa okolnom osnovnom rešetkom. Povećanje temperature dovodi do povećanja veličine i izmene građe superstrukture. Formirana superstruktura je ravnomerno dispergovana i predstavlja prepreke kretanju dislokacija što dovodi do značajnog otvrdnjavanja legure.

Kada se postigne određena granična temperatura oblast superstrukture se odvaja od osnovne rešetke, nastaje sićušno kristalno zrno nove faze. Na temperaturama približno od trećine do polovine vrednosti temperature topljenja, T_f , pokretljivost atoma je dovoljno velika da utiče na mehaničke karakteristike materijala. Spontano nastala mikrostruktura na takvim temperaturama je označena kao rekristalisana. Povećanje temperature dovodi do povećanja veličine izdvojenih kristala nove faze pa rekristalisana mikrostruktura ima smanjenu koncentraciju granica zrna. Kako su granice zrna visoko energetske faze njihovo smanjenje dovodi do stabilizacije strukture. Grubo odvajanje i rast nove faze kao i koagulacija pod uticajem površinskog napona dovodi do formiranja okruglih čestica. Fazno izdvajanje od osnovne rešetke dovodi do opadanja napona u rešetci i rast zrna dovodi do smanjenja tvrdoće.

Ispitivanje tvrdoće materijala je jedna od jednostavnijih metoda koja se koristi kao zamena za test ispitivanja čvrstoće zatezanjem ili pritiskom. U tabeli 2.2. su prikazani poznati modeli testa tvrdoće sa karakterističnim geometrijama glave utiskivača, koji je izgrađen od tvrdih materijala, na primer tvrdi čelik, volfram-karbid ili dijamant. Empirijska vrednost tvrdoće se izračunava iz odgovarajućih formula koristeći vrednosti primenjenog opterećenja i geometrijske veličine otiska nakon dejstva opterećenja.

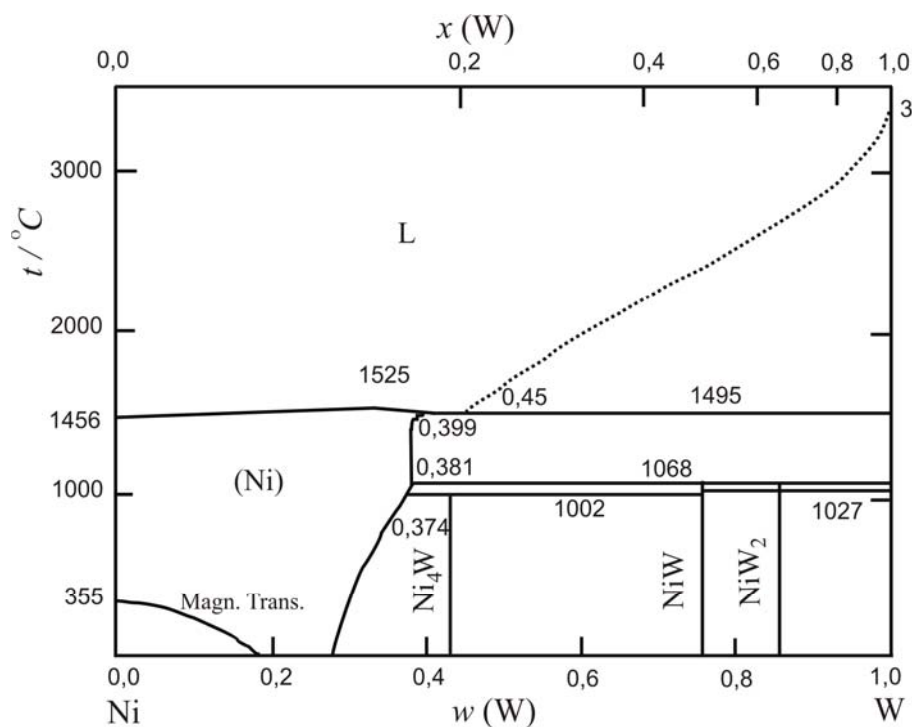
Tabela 2.5. Metode određivanja tvrdoće materijala, oblici utiskivača, odgovarajuće merene veličine i izražavanje tvrdoće materijala.⁶³

Metoda određivanja	Utiskivač	Pogled sa strane	Oblik utiskivača	Pogled odozgo	Opterećenje	Formula za određivanje vrednosti tvrdoće	Oznaka (opterećenje izraženo u kg)
Brinell	Sfera od čelika ili WC ($d = 10 \text{ mm}$)				P	$\frac{2P}{\pi D \left(D - \sqrt{D^2 - d^2} \right)}$	HB _P
Vickers (Vickers)	Dijamantska piramida				P	$1,72 P / d_1^2$	HV _P
Krup (Knoop)	Dijamantska piramida				P	$14,2 P / t^2$	HK _P
Rokvel (Rockwell=)	Dijamantski konus				60 kg 150 kg 100 kg	100 – 500t	HR _P
	Čelična sfera ($d = 10 \text{ mm}$)				100 kg 60 kg 150 kg	130 – 500t	
	Čelična sfera ($d = 10 \text{ mm}$)				100 kg 60 kg		

2.5.4. Karakterizacija elektrohemijski taloženih legura Ni-W

2.5.4.1. Hemijski i fazni sastav elektrohemijski taloženih legura Ni-W

Dijagram stanja legure Ni-W prikazan je na slici 2.3.⁶⁴ Prema faznom dijagramu pored čvrstog rastvora postoje i intermetalna jedinjenja Ni_4W , NiW i NiW_2 .



Slika 2.6. Fazni dijagram legure Ni-W.⁶⁴

Uslovi elektrohemijskog taloženja veoma utiču na kristalnu strukturu prevlaka Ni-W⁶⁵, ali samo na indirektan način⁴³, tako što utiču na molni udeo volframa u leguri. Struktura Ni-W je slična visoko deformisanoj strukturi nikla, što ukazuje da se volfram nalazi na ivicama zrna ili u šupljinama površinski centrirane kubne rešetke nikla.⁶⁶ Difraktogram X-zraka legure sa molskim udelom volframa do 0,10⁴³, odnosno 0,22 ukazuje na kubnu površinski centriranu rešetku, karakterističnu za nikal, sa maksimumom na položaju 2θ oko 44° .⁶⁷ Legure sa molskim udelom volframa od 0,40 do 0,50, ukazuju na prisustvo ortorombične faze NiW , a maksimum na difraktogramu X-zraka je na položaju 2θ oko 60° .⁴³ Prevlake legure sa sadržajem volframa od 0,22 do 0,37 su amorfne i na difraktogramu X-zraka legure prisutan je širok maksimum na položaju 2θ približno 43° . Legura sa molskim udelom volframa 0,275 je smeša kristalnih i amorfni zrna. Legure dobijene pri temperaturama nižim od 90°C , neposredno posle elektrolize su veoma sitnozrne, a nakon termičkog tretmana legura difraktogrami X-zraka legure ukazuju na prisustvo presičenog rastvora. Prisustvo slabo izraženog maksimuma na difraktogramu X-zraka

legure na 96° odgovara prisustvu sitnokristalinične faze Ni_4W .⁶⁸ Nakon dugotrajnog termičkog tretmana i / ili na višim temperaturama legure maksimum difraktogramu na 96° postaje veći i izraženiji ukazujući na prisustvo γ faze (Ni_4W). Posle opuštanja legure moguće je prisustvo i čistog volframa. Nema podataka o prisustvu NiW_2 u elektrohemijski taloženim legurama.

2.5.4.2. Morfologija i tvrdoća prevlaka legura Ni-W

Ispitivanje morfologije elektrohemijski taloženih legura Ni-W iz sulfamatno-citratnih elektrolita ukazuje da sa povećanjem sadržaja volframa dolazi do smanjenja veličina kristalnog zrna.^{69,70}

Mikrotvrdoća prevlaka nikla, $\text{HV}_{0,05}$, je od 500 do 515 N mm^{-2} i ne zavisi od termičke obrade.²⁰ Za povećanje tvrdoće prevlaka nikla u elektrolit za taloženje se dodaju organski dodaci, najčešće saharin, ili neorganske soli, kao npr. jedinjenja volframa i molibdena.⁷¹ Organski dodaci su nestabilni tokom elektrohemijskog taloženja pa je otežana kontrola sastava elektrolita. Tvrdoća prevlaka, dobijenih u prisustvu organskih dodataka u elektrolitu za taloženje, se smanjuje tokom termičkog tretmana. Povećanje molskog udela volframa u leguri od 0,003 do 0,016 dovodi do povećanja tvrdoće prevlake.

Termičkim tretmanom metalurški dobijenih legura Ni-W i Ni-Mo sa molskim udelom volframa i molibdena 0,20 odnosno 0,25 na temperaturama od 700 do 940°C dolazi do znatnog povećanja tvrdoće.⁷² Maksimalna vrednost mikrotvrdoće, HV, legure Ni-W sa molskim udelom volframa 0,20 je 645 i 620 N mm^{-2} , postignuta nakon 4 h i 30 min, na temperaturama 820 odnosno 950°C . Termičkim tretmanom legure na 820°C tokom 2 h dolazi do reakcije na granici zrna i izdvajanja sferoidnih zrna γ faze – Ni_4W . Veličina zrna raste sa povećanjem vremena termičkog tretmana. Kontinualnim termičkim tretmanom legure na 940°C , tokom 100 h, u strukturi se pojavljuju dvojnički kristali, veličine približno 1 μm , što ukazuje na heterogenu nukleaciju na datoj temperaturi. Kristali Ni_4W su prisutni u obliku resa (Moiré fringes), prosečne veličine 0,12 μm .

Povećanje tvrdoće u novouređenoj strukturi legure je posledica delovanja jednog ili više činilaca: povećanja stepena uređenosti, povećanja veličine zrna, prožetosti i / ili povezanosti naprezanja, prisustva međufaznih dislokacija, nastalih usled gubitka povezanosti naprezanja.⁷² Pri daljem povećanju stepena uređenosti dolazi do gubitka naprezanja što je praćeno smanjenjem tvrdoće legura. Gubitak naprezanja pripisuje se povećanju veličine zrna, pojavi preloma na granicama zrna i procesa koji su srodni rekristalizaciji. Na primer, veličina zrna ima glavnu

ulogu u povećanju tvrdoće metalurški dobijene legure Ni-W, molskog udela volframa od 0,20 a povećanje i srastanje zrna u kasnijim stupnjevima dovodi do smanjenja tvrdoće.

Tvrdoća elektrohemijski taložene prevlake legure nikla iz sulfosalicilnog elektrolita, sa molskim udelom volframa i molibdena do 0,08, zavisi od sadržaja volframa i molibdena, a ne zavisi od veličine zrna.⁷³ Međutim, u literaturi⁶⁵ je prisutno i suprotno mišljenje, da je tvrdoća prevlake proporcionalna veličini zrna. Sa povećanjem molskog udela volframa u leguri Ni-W od 0,177 do 0,225 tvrdoća prevlake, $HV_{0,10}$, neposredno nakon taloženja raste od 558 do 685 $N\ mm^{-2}$ a termički tretman legura na 450°C tokom 24 h dovodi do povećanja tvrdoće od 919 do 997 $N\ mm^{-2}$.⁶⁵ Pri većim temperaturama, dolazi do smanjenja tvrdoće. U literaturi je prisutno i mišljenje²¹ da je povećanje tvrdoće legura Ni-W tokom termičkog tretmana posledica koncentrisanja nemetalnih uključaka (npr. vodonika, bora, ugljenika) na granicama zrna prevlake i sprečavanja kretanja dislokacija.

Primenom pulsirajućih struja taloženja dobijaju se glatke i kompaktne prevlake sa povećanim sadržajem volframa.^{57,74} Molski udeo volframa u Co-W leguri raste sa povećanjem frekvencije taloženja i postiže maksimum od 0,35 pri frekvenciji od 50 Hz. Tvrdoća prevlake raste sa povećanjem debljine: tako za Ni-W leguru (sa udelom volframa od 0,19) raste od 810 do 910 $N\ mm^{-2}$, za Fe-W (sa molskim udelom volframa od 0,31) od 1140 do 1380 $N\ mm^{-2}$. Tvrdoća legure Fe-Ni-W raste od 820 do 1070 $N\ mm^{-2}$ sa povećanjem sadržaja volframa i smanjenjem sadržaja nikla.

Povećanje tvrdoće elektrohemijski taloženih legura tokom termičkog tretmana na 450°C pripisuje se izdvajanju fino granulisanog intermetalnog jedinjenja Ni_4W .⁶⁸ Elektrohemijski taložene prevlake legura Ni-W sadrže nemetalne uključke a kretanje nemetalnih uključaka tokom termičkog tretmana doprinosi povećanju zrna i povećanju praznina odnosno grešaka u strukturi. To povećanje praznina u strukturi sprečava kretanje dislokacija i doprinosi povećanju tvrdoće prevlake.²¹

U cilju suzbijanja deformacija u prevlaci veoma je bitna kontrola unutrašnjeg naprezanja u elektrohemijski taloženoj leguri Ni-W.⁷⁵ Elektrohemijski taložene prevlake sa niskim unutrašnjim naprezanjem imaju uniformnu (jednorodnu) površinu bez pukotina a morfologija se ne menja tokom termičkog odgrevanja. Povećanju napona u prevlaci doprinosi uključivanje vodonika, najčešće pri taloženju na sobnoj temperaturi, pa su u prevlaci приметni mikroskopski krateri. Unutrašnje naprezanje u legurama taloženim iz citratno-sulfamatnog elektrolita raste sa povećanjem gustine struje taloženja iznad 50 $mA\ cm^{-2}$. Elektrohemijski taložene legure sa velikim sadržajem volframa često imaju visoko unutrašnje naprezanje. Legure sa molskim

udelom volframa od 0,40 i većim imaju orijentisane trake po površini, koje podsećaju na ogrebotine, a ukazuju na veliki napon u prevlaci. Napon u prevlaci može biti posledica plastične deformacije zrna, koja nastaje usled povećanja količine rastvorenog volframa u rešetci nikla.⁷⁶ Orijentacija traka najčešće sledi raspodelu napona. Taloženjem legura pri nižim gustinama struje u prisustvu organskih dodataka kao što su imidi, bis(bezen-sulfonil)imid ili orto-benzosulimid dobijaju se prevlake sa veoma malim unutrašnjim naprezanjem.

Prema teorijama pritiska, formiranje pora u elektrohemijski taloženoj prevlaci nastaje kao posledica visokih pritisaka na mestima sakupljanja protona i njihove rekombinacije u molekul.¹⁰ Druge teorije posmatraju pore kao mesta sa unutrašnjim naprezanjima, nastalim usled lokalnog povećanja sadržaja uključenog vodonika u prevlaci. Kada naprezanje u prevlaci postane veće od granične čvrstoće dolazi do pucanja prevlake i obrazovanja finih prslina. Prisustvo zaostalih naprezanja u prevlaci može da bude posledica formiranja i transformacije hidrida tokom elektrohemijskog taloženja, kao što je karakteristično za taloženje hroma. Transformacija hidrida je praćena smanjenjem zapremine kristala usled čega dolazi do skupljanja prevlake i pojave naprezanja.

2.5.4.3. Koroziona stabilnost prevlaka legure Ni-W

Elektrohemijsko taloženje prevlaka nikla je jedan od načina zaštite čelika od korozije. Elektrohemijski taložena prevlaka nikla ima relativno dobru korozionu stabilnost, posebno u alkalnoj sredini, ali lako tamni u atmosferi sumpor(IV)-oksida. Koroziona stabilnost se postiže formiranjem barijernog oksidnog sloja na površini prevlake. Smanjenje poroznosti i povećanje korozione stabilnosti može se postići taloženjem pulsirajućom strujom⁷⁷ ili legiranjem sa drugim elementima. Povećana koroziona stabilnost prevlake taložene pulsirajućom strujom je posledica ravnomernijeg sastava i smanjenog naprezanja.

Elektrohemijski taložene prevlake metala grupe gvožđa sa volframom su često amorfne i imaju znatno povećanu korozionu stabilnost u kiseloj sredini u odnosu na prevlake čistih metala.⁷⁸ Prisustvo fosfora i volframa u prevlaci nikla dovode do pomeranja korozionog potencijala prema pozitivnijim potencijalima a struje rastvaranja se smanjuju sa povećanjem sadržaja volframa u prevlaci. Amorfna legura Ni-W se pasivira u sumpornoj, hlorovodoničnoj, fosfornoj, azotnoj i hromnoj kiselini.¹⁷ Nakon pasiviranja korozioni potencijal u 3 mas % rastvoru NaCl se pomera za oko 0,350 V prema pozitivnijim potencijalima.

Gustina struje korozije prevlake legure Ni-W, sa molskim udelom volframa 0,18, u 0,5 mol dm⁻³ H₂SO₄, određena kao gubitak mase tokom određenog vremena, na 30°C je

$0,33 \mu\text{A cm}^{-2}$, a na 60°C iznosi $2,8 \mu\text{A cm}^{-2}$.⁷⁸ Gustina struje korozije prevlake legure raste sa povećanjem temperature, ali je to znatno manje izraženo u poređenju sa povećanjem gustine struje korozije koroziono stabilnog čelika (oznake UNS S30400). Tokom stajanja u korozionoj sredini gustina struje korozije prevlake Ni-W se ne menja ili se smanjuje. Povećanje molskog udela volframa u leguri od 0,10 do 0,20 dovodi do smanjenja gustine struje korozije. Dalje povećanje molskog udela volframa dovodi do povećanja gustine struje korozije. Legura taložena pulsirajućom strujom, sa molskim udelom volframa 0,28 ima još bolju korozionu stabilnost.⁷⁹

Sloj oksida volframa, spontano formiran na leguri W-Cr, u 12 mol dm^{-2} HCl, nastaje prvenstvenim rastvaranjem volframa, a sastoji se od homogenog dvojnog sloja oksida / hidroksida volframa i hroma.⁸⁰ Raspodela različitih oksidacionih stanja volframa (IV), (V) i (VI), u pasivnom filmu može imati značajnu ulogu u korozionom ponašanju legure. U pasivnom filmu, formiranom na potencijalu otvorenog kola, udeo volfram(VI)-oksida se smanjuje tokom vremena a udeo volfram(IV)-oksida raste što dovodi do smanjenja gustine struje korozije. Na pozitivnijim potencijalima raste udeo volfram(VI)-oksida i postaje dominantan pošto je oksid relativno stabilan na visokim anodnim potencijalima. U transpasivnoj oblasti dolazi do oksidacije volfram(IV)-oksida do volfram(VI)-oksida što dovodi do značajnog smanjenja debljine, pošto pasivni film u transpasivnoj oblasti postaje nestabilan iako ne dolazi do rastvaranja volfram(VI)-oksida.

2.6. Primena elektrohemijski taloženih legura Ni-W

Legure volframa su interesantne sa aspekta primene s obzirom na veliku tvrdoću i otpornost habanje, na specifične tribološke, magnetne, električne i korozione karakteristike kao i veliku termičku stabilnost.

Prevlake Ni-W legura se najčešće pominju kao potencijalna zamena za prevlake hroma. Elektrohemijski taložene prevlake hroma imaju dobre korozione karakteristike, visok sjaj, veliku tvrdoću i abrazionu otpornost, međutim, kupatila za taloženje hroma koja sadrže hrom(VI)-soli su kancerogena i visoke toksičnosti. Veliki broj radova posvećen je ispitivanju prevlaka koje su adekvatna zamena prevlaka hroma, ali ekološki prihvatljiva. Potencijalne prevlake za zamenu prevlaka hroma su: elektrohemijski taložene legure metala grupe gvožđa (gvožđa, nikla i kobalta) sa refraktornim metalima (molibdenom i volframom), elektrohemijski taložena prevlaka hroma iz elektrolita Cr(III)-soli, Ni-W-B legure, Ni-W-P legure, Ni-W- SiC kompozitne prevlake, hemijski taložene prevlake Ni-P i Ni-B itd.⁸¹

U cilju dobijanja amorfnih prevlaka legura koje su stabilne na visokim temperaturama, taložene su ternerne legure Ni-W-B (sadržaj bora je do 1 mas %),⁸² Ni-W-P (pri povećanju masenog udela volframa od 0,0 do 0,20 maseni udela fosfora se smanjuje od 0,140 do 0,062),⁸³ Fe-Ni-W⁷⁴ i dr.

Elektrohemijski taložene prevlake Ni-W legura imaju potencijalnu mogućnost upotrebe kao materijali u mikroelektronskim mašinskim sistema (Micro Electronic Mechanical Systems – MEMS). Nova tehnologija mikroelektronskih mašinskih sistema koristi mikroelektronske komponente za proizvodnju kompleksnih mašina mikronske veličine i brojnih funkcija. Elektrohemijski taloženi nikal je jedan od najčešće korišćenih materijala u proizvodnji delova mikromašina, kao što su mikrozapčani, mikronosači itd. Kada se zahtevaju posebna svojstva prevlaka kao velika tvrdoća, otpornost na habanje, termička i koroziona stabilnost nikal može biti zamenjen legurama Ni-W. U cilju dobijanja minijaturnih komponenata legure Ni-W se mogu taložiti pulsirajućom strujom u mestima dubokim i do 500 μm .⁸⁴

Legure volframa sa elementima grupe gvožđa su intresantne za naučnu i industrijsku primenu kao kompozitni slojeviti materijali.⁷⁰ Kompozitni slojeviti materijali pripadaju novim materijalima sa veštačkom mikrostrukturom i u osnovi sadrže veliki broj tankih slojeva dva različita materijala poređana naizmenično. S obzirom da prevlake legura volframa imaju magnetna svojstva, jedna od mogućih primena je u magnetnim glavama, ležajevima, magnetnim relejima itd.

Elektrohemijski taložene legure Ni-W i Ni-Mo iz alkalnih citratnih rastvora imaju katalitička svojstva za reakciju izdvajanja vodonika u alkalnoj sredini.⁸⁵ Katalitički efekat je više izražen za leguru Ni-Mo nego za leguru Ni-W. Karakteristike adsorpcije vodonika na ovim legurama se znatno razlikuju od adsorpcije na metalima od kojih se sastoje.

2.7. Elektronska absorpciona spektrofotometrijska analiza sastava elektrolita

Spektroskopske metode se zasnivaju na sposobnosti materijala da apsorbuje ili emituje energiju. Obično se koristi elektromagnetno zračenje koje obuhvata širok opseg energija (od 0,01 do 10^9 J mol⁻¹), odnosno talasnih dužina (od 10 do 10^{-10} m). Veza između apsorbirane ili emitovane energije i talasne dužine, odnosno frekvencije, prikazana je jednačinom

$$E = h \nu = h c / \lambda \quad (4.72)$$

gde je h Plankova konstanta ($6,6 \cdot 10^{-34}$ J s), c brzina svetlosti u vakuumu ($2,998 \cdot 10^8$ m s⁻¹), ν frekvencija u Hz, a λ talasna dužina u m.

Spektroskopske metode se razlikuju po oblasti spektra koji koriste, odnosno po energetskim promenama koje registruju. Na primer, nuklearna magnetna rezonanca koristi radiofrekventni oblast spektra, koji odgovara malim promenama u energiji $< 1 \text{ J mol}^{-1}$, odnosno velikim talasnim dužinama, čijom apsorpcijom dolazi do promene u spinovima jezgra ili elektrona. Apsorpcijom ili emisijom zračenja u infracrvenoj oblasti spektra dolazi do promena u vibracijama atoma u molekulu, što odgovara većim energijama, odnosno manjim talasnim dužinama. Spektrofotometrija koristi oblast bliskog ultraljubičastog dela spektra (od 200 do 400 nm) i vidljivog (od 400 do 800 nm), što dovodi do elektronskih prelaza iz osnovnih stanja (p , d i π orbitala) u pobuđena stanja (antivezujuće orbitale). S obzirom da ultraljubičasto i vidljivo zračenje apsorbuju elektroni, ova metoda se često pominje kao elektronska spektroskopija.

Intenzitet apsorpcije je proporcionalan verovatnoći elektronskog prelaza, tako da od dozvoljenih prelaza potiču najintenzivniji apsorpcioni maksimumi, kao i dužini putanje zraka kroz uzorak, prema jednačini

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (4.73)$$

gde je: I_0 intenzitet upadnog zraka; I intenzitet zraka posle prolaska kroz uzorak; c koncentracija vrste u elektrolitu koja apsorbuje; d dužina putanje zraka kroz uzorak; ε koeficijent molarne apsorpcije.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

Legure Ni-W su elektrohemijski taložene iz amonijačno-citratnog elektrolita a legura sa malim molskim udelom volframa je taložena iz citratno-boratomog rastvora. Ispitivan je sastav kompleksnih jonskih vrsta u elektrolitu za taloženje legure kao i njihova redukcija i / ili uticaj na reakcije na elektrodi pri katodnoj polarizaciji. Ispitivan je uticaj sastava elektrolita za taloženje i parametara taloženja na sastav i strukturu legure. Sastav elektrolita i primenjeni parametri taloženja legure su bili u oblasti bliskoj uslovima taloženja korišćenim u praksi. Morfologija, tvrdoća i korozione karakteristike taloženih prevlaka legura su ispitivani u zavisnosti od parametara taloženja i sastava legure.

3.1. Elektroda

Radna elektroda za taloženje legura je bila rotirajuća disk elektroda (RDE), "Tacusell Controvit" sa izmenjivim diskom od zlata. Radni disk, prečnika 4,5 mm, je aralditom zatopljen u teflonski nosač, koji je preko navoja pričvršćen za osovinu motora. Za karakterizaciju metodom difrakcije X zraka, legure su taložene na izmenjivom disku od čelika, prečnika 6 mm, oznake F32, čiji je hemijski sastav prikazan u Tabeli 3.1.

Tabela 3.1. Hemijski sastav čelika na kome su taložene legure i ispitivan fazni sastav XRD metodom.

Maseni udeo elemenata u čeliku / mas %					
Si	Mn	V	C	S	P
0,4	0,35	0,005	0,2	0,045	0,035

Za određivanje tvrdoće legure su taložene na izmenjivom disku od čelika, prečnika 6 mm, koji pripada grupi čelika za posebne namene, čiji je hemijski sastav prikazan u Tabeli 3.2. Izabrani čelik ima visoku tvrdoću, oko 980 N mm^{-2} , tako da je eliminisan uticaj podloge na tvrdoću prevlake.

Tabela 3.2. Hemijski sastav čelika na kome su taložene legure i ispitivana njihova tvrdoća.

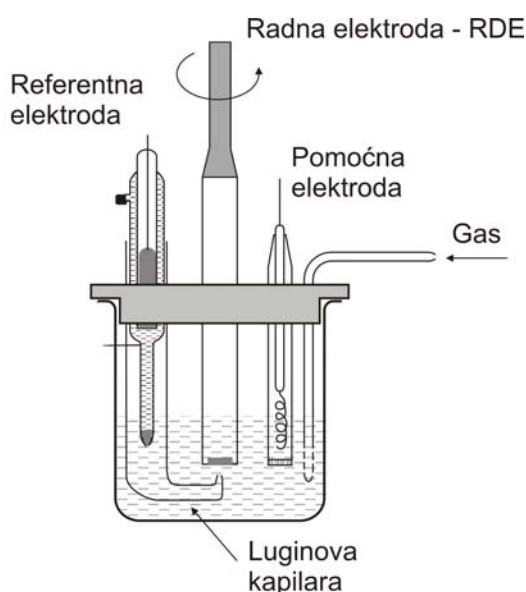
Maseni udeo elemenata u čeliku / mas %								
C	Si	Mn	Cr	Ni	V	Mo	P	S
0,26-0,31	0,05-0,15	0,35-0,50	2,80-3,20	0,90-3,20	0,05-0,15	0,35-0,50	< 0,015	< 0,007

Pre eksperimenta disk elektroda je polirana brusnim papirima finoće 400, 600, 0, 4/0. Elektroda je odmašćivana u zasićenom rastvoru NaOH u etanolu, tokom 1 min. Nakon ispiranja u ultrazvučnom kupatilu elektroda je polirana vodenom suspenzijom Al_2O_3 veličine zrna 0,3 i 0,05 μm a zatim ispirana u vodi visoke čistoće u ultrazvučnom kupatilu. Čelične disk elektrode su pre taloženja legure hemijski nagrizane u rastvoru H_2SO_4 masenog udela 0,20, tokom 2 min.

Tokom taloženja nikla i izdvajanja vodonika kao i tokom korozionih merenja brzina rotiranja elektrode je bila 1000 o min^{-1} . Uticaj brzine rotiranja elektrode tokom taloženja na sastav legure ispitivan je u oblasti od 0 (elektroda postavljena u vertikalni položaj tako da izdvojeni mehurići vodonika mešaju elektrolit) do 1000 o min^{-1} . Na osnovu eksperimentalnih merenja izabrano je da elektroda ne rotira tokom karakterizacije faznog sastava legure metodom anodne linearne promene potencijala.

3.2. Čelija

Elektrohemijsko taloženje legure, karakterizacija legure metodom anodne linearne promene potencijala i koroziona merenja izvedeni su u standardnoj elektrohemijskoj ćeliji sa plaštom za termostatanje. U centru poklopca bio je otvor sa šlifovanim završetkom za radnu elektrodu, a sa strane su se nalazili otvori za pomoćnu elektrodu, Luginovu kapilaru i cevčicu za uvođenje gasa. Pomoćna elektroda je bila platinska žica u obliku spirale (površine oko 2 cm^2) zatopljena u staklenu cev. Odeljak za pomoćnu elektrodu je odvojen od ostalog dela ćelije staklenom fritom. U slučaju taloženja debljih prevlaka legure (iznad $1 \mu\text{m}$) kao pomoćna elektroda korišćena je žica nikla. Kao referentna elektroda korišćena je zasićena kalomelska elektroda (ZKE). Kalomelska elektroda se nalazila u posebnom odeljku koji je povezan sa Luginovom kapilarom.



Slika 3.1. Čelija za elektrohemijško taloženje i elektrohemijšku karakterizaciju legura.

3.3. Rastvori

Korišćeni elektroliti za taloženje i karakterizaciju legura su:

1. Amonijačno-citratni elektrolit je najčešće korišćen za taloženje legure i standardni sastav ovog elektrolita³² je označen kao elektrolit 1. u Tabeli 3.3. Isti elektrolit je korišćen za ispitivanje uticaja sastava elektrolita na koncentraciju prisutih kompleksnih vrsta i njihovu redukciju i / ili uticaj na proces taloženja legure. On je takođe korišćen za ispitivanje uticaja sastava elektrolita na sastav taložene legure. U tim eksperimentima varirani su: koncentracija soli nikla i pH vrednost elektrolita (temperature taloženja su 25 i 35°C):

- koncentracija soli nikla od 0,000 do 0,110 mol dm⁻³, dok su koncentracije svih ostalih komponenata bile kao u standardnom elektrolitu
- pH vrednost od 7,7 do 9,0, koja je podešavana dodatkom rastvora amonijaka.

2. Amonijačno-citratno-boradni elektrolit je označen kao elektrolit 2. u Tabeli 3.3. On je korišćen za taloženje legure sa malim sadržajem volframa³² ($j = 70 \text{ mA cm}^{-2}$; elektroda u vertikalnom položaju bez rotiranja; $t_t = 55^\circ\text{C}$).

Tabela 3.3. Sastav korišćenih elektrolita za taloženje nikla, volframa i legura Ni-W.

	$c / \text{mol dm}^{-3}$			
	elektrolit 1. ³² (Ni/W)	elektrolit 2. ³²	elektrolit 3.	elektrolit 4. ⁸⁵
NiSO ₄	0,075	0,93	0,855	
NiCl ₂		0,088	0,126	
Na ₂ WO ₄	0,20	0,060		3,11
H ₃ C ₆ H ₈ O ₇ (H ₄ Cit)	0,314			
Na ₃ C ₆ H ₈ O ₇		0,68		
NH ₃	≈1,3			
NH ₄ Cl	(pH = 8,15)	0,93		
H ₃ BO ₃		0,50	0,485	
KCl		0,27		
Na ₂ CO ₃		0,27		0,54

3. Vatov (Watt) elektrolit je označen kao elektrolit 3. u Tabeli 3.3. Korišćen je za taloženje čistog nikla ($j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$; $\omega_t = 1000 \text{ o min}^{-1}$; $t_t = 25^\circ\text{C}$). Čist nikal je taložen i iz amonijačno-citratnog elektrolita, istih koncentracija soli kao elektrolit 1 ali bez prisustva natrijum-volframata.

4. Volframatno-karbonatni elektrolit je označen kao elektrolit 4. u Tabeli 3.3. Korišćen je za taloženje prevlaka volframa ($j = 100 \text{ mA cm}^{-2}$; $\omega_t = 1000 \text{ o min}^{-1}$; $t_t = 95^\circ\text{C}$).⁸⁶

5. Za rastvaranje legura metodom anodne linearne promene potencijala korišćen je rastvor koji je sadržao $1,00 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ i $0,01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$.

6. Korozione karakteristike nikla i legura Ni-W su ispitivane u rastvoru $0,50 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$. Uticaj pH na kinetiku korozionih reakcija je ispitivan u rastvorima H_2SO_4 i Na_2SO_4 , pH vrednosti od 3 do 12, zatim $1,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$ i u boratnom puferu pH vrednosti 8,35 ($0,075 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ i $0,300 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_3\text{BO}_4$).⁸⁷

Rastvori za rastvaranje legure i ispitivanje korozionih karakteristika legura su pre svakog merenja deaerisani uvođenjem azota. Primećeno je da uvođenje azota u elektrolit za taloženje legure nije uticalo na voltamogram rastvaranja legure. Literaturni podaci ukazuju da je u volframatnim rastvorima povećana rastvorljivost azota.¹⁷ Da bi se izbegle promene rastvora ali i približili industrijskim procesima, elektrolit za taloženje legura nije deaerisan.

Svi elektroliti su pripremani od hemikalija p.a. čistoće i vode koja je prečišćena pomoću "Millipore" kolona (otpornost $18 \text{ M}\Omega$).

3.4. Metode merenja

Za određivanje sastava kompleksnih jona u elektrolitu za taloženje legure korišćena je elektronska apsorpciona spektrofotometrijska analiza (UV-VIS spektrofotometar Hewlett Packard HP 8452, u opsegu talasnih dužina od 190 do 820 nm).

Legure su taložene potenciostatskom i galvanostatskom metodom. Uticaj potencijala taloženja na sastav legure ispitivan je u oblasti od $-1,15$ do $-1,70 \text{ V}$ (ZKE). Ista oblast potencijala je izabrana i za ispitivanje reakcije taloženja čistog nikla i izdvajanja vodonika. Legure su taložene konstantnom (od 35 do 100 mA cm^{-2}) i pulsirajućom strujom, u oblasti frekvencija od $2,5$ do 25 Hz i pri odnosu pauze i pulsa od $0,2$ do 5 . Za galvanostatsko taloženje legura i polarizaciona merenja korišćen je potenciostat / galvanostat (PAR-M 273A) sa ugrađenim generatorom funkcija, a za taloženje legura pulsirajućom strujom Stonehart BC 1200 potentiostat / galvanostat sa generatorom funkcija PAR 175.

Hemijski sastav legura određivan je energetsom disperzionom atomskom analizom (EDS) prevlake legure kao i atomskom apsorpcionom analizom elektrolita u kome je legura rastvorena metodom anodne linearne promene potencijala. Koncentracija jona nikla u elektrolitu u kome je legura rastvorena metodom anodne linearne promene potencijala, određena metodom atomske apsorpcione analize, odgovara količini naelektrisanja rastvaranja nikla. Molski udeo volframa u leguri je određivan iz količine naelektrisanja rastvaranja legure i nikla, uzimajući u obzir da se pri rastvaranju nikla i volframa otpuštaju dva odnosno šest elektrona.

Površinski sastav legure određivan je i metodom elektronske spektroskopije X-zracima. Za snimanje XPS spektra korišćen je VG Scientific ESCA-3 fotoelektronski spektrofotometar koristeći Al K $\alpha_{1,2}$ zračenje (1486,6 eV) iz izvora X-zraka, koji radi na 13 kV i 10 mA.

Fazni sastav legura karakterisan je metodama anodne linearne promene potencijala i metodom difrakcije X-zraka:

- Legure su rastvarane linearnom promenom potencijala pri brzini promene potencijala od 0,1 i 0,5 mV s⁻¹. Debljina prevlaka legura, koje su rastvarane metodom anodne linearne promene potencijala, bila je oko 1 μm jer kod debljih prevlaka sa većim sadržajem volframa može da dođe do pasiviranja kada ovu metodu nije moguće primeniti. Integracijom površina ispod strujnih vrhova sa voltamograma rastvaranja izračunata je količina naelektrisanja rastvaranja, odnosno količina prisutnih faza u leguri. Iz podatka o količini naelektrisanja rastvaranja računato je iskorišćenje struje taloženja, stvarna gustina struje taloženja kao i gustina struje izdvajanja vodonika tokom taloženja.
- Za karakterizaciju faznog sastava legura metodom difrakcije X-zraka taložene su prevlake debljine oko 15 μm . Spektar je snimljen na difraktometru za prah SIEMENS D500 sa Ni-filtrovanim CuK α rentgenskim zračenjem, u opsegu uglova 2 θ od 10 do 100° kontinualnim brzinom od 0,02° 2 θ / s. Identifikacija kristalnih faza je izvršena poređenjem položaja i intenziteta refleksija na difraktogramu sa JCP bazom podataka.⁸⁸

Za ispitivanje morfologije površine legura korišćen je optički mikroskop (Metaloplan Leitz sa uvećanjem 640 puta) i skenujući elektronski mikroskop (SEM, JEOL T-20). Strukturne karakteristike površine legura su ispitivane metodom mikroskopije atomskih sila (atomic force microscope – AFM) korišćenjem instrumenta Nanoscope E (Digital Instrument) sa silikon-nitridnim NanoProbes polugom (konstantnom silom 0,12 N m⁻¹) i odgovarajućim programom.

Za određivanje tvrdoće dobijenih prevlaka legura korišćena je metoda po Vickersu (Vickers), pomoću aparata za merenje mikrotvrdoće Durimet, uz opterećenje 0,490 i 0,981 N (0,050 i 0,100 kg). Merenje tvrdoće prevlaka je izvedeno u saglasnosti sa standardom za ispitivanje tvrdoće prevlaka.⁸⁹ Merenja su vršena između oboda i centra elektrode a prikazane su srednje aritmetičke vrednosti dobijenih merenja. Standardna devijacija je određena prema formuli

$$SD = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum (X_i - \bar{X})^2} \quad (3.1)$$

gde X_i predstavlja merenu veličinu, \bar{X} srednju aritmetičku vrednost iz n merenja. Termički tretman legura sastojao se u zagrevanju legure u atmosferi azota od sobne do 450°C, brzinom promene temperature od oko 20°C min⁻¹, a zatim održavanjem temperature na 450°C tokom 2 h.

Korozione karakteristike legura Ni-W u kiseloj sredini ispitivane su u zavisnosti od sadržaja volframa u leguri. Odigravanje korozivnih reakcija u zavisnosti od pH vrednosti je ispitivana na leguri sa najmanjom korozivnom strujom u kiseloj sredini. Za ova ispitivanja prevlaka legure je uronjena u ispitivani rastvor i ostavljena na potencijalu otvorenog kola do uspostavljanja stacionarnog potencijala, odnosno oko 20 min. Zatim je polarizovana katodno, oko 0,15 V u odnosu na potencijal otvorenog kola brzinom promene potencijala $0,3 \text{ mV s}^{-1}$. Anodna polarizaciona kriva je snimljena nakon katodne polarizacije i postizanja stacionarnog stanja.

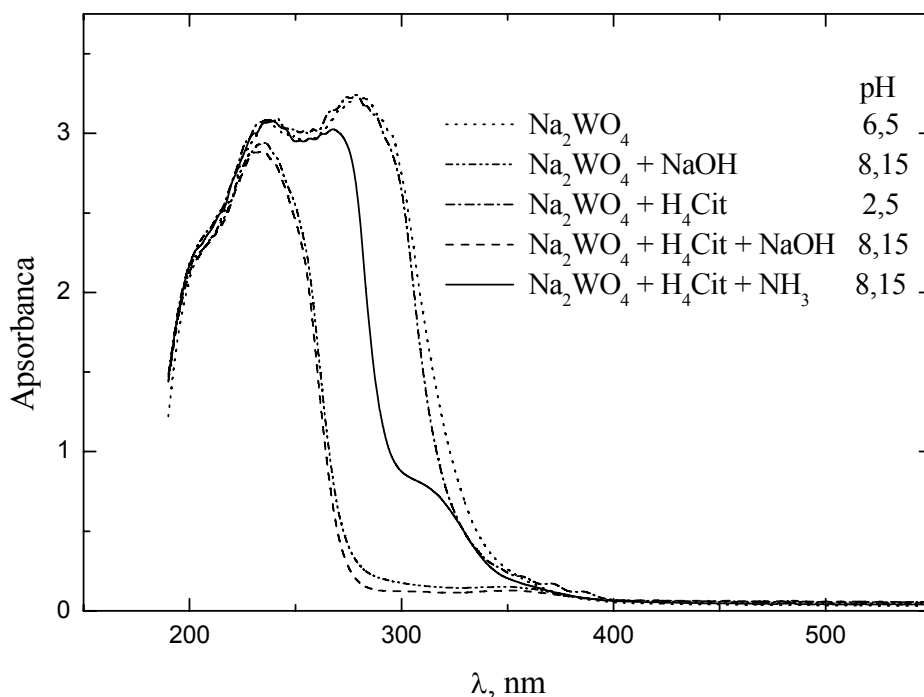
Za ispitivanje reakcija, koje se odigravaju tokom početnih trenutaka katodne polarizacije, kao i za određivanje pseudoomske otpornosti elektrolita korišćen je osciloskop "Hewlett Packard" 54501A.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Ispitivanje mehanizma indukovano taloženja legura

4.1.1. Elektronska apsorpciona spektrofotometrijska analiza sastava elektrolita za taloženje legure Ni-W

Na slici 4.1 su prikazani elektronski apsorpcioni spektri rastvora volframata kao i rastvora koji sadrže volframatne i citratne jone pri različitim pH vrednostima. Elektroliti za taloženje metala i legura su složenog sastava pa je veoma važno identifikovati prisutne vrste kompleksnih jona i utvrditi koje su od njih elektrohemijski aktivne u procesima na površini elektrode. Metodom elektronske apsorpcione spektrofotometrije u ultraljubičastom i vidljivom delu spektra ispitivano je prisustvo kompleksnih jona u amonijačno-citratnom elektrolitu za taloženje Ni-W legure (Elektrolit 1.) i rastvorima istih koncentracija pojedinih soli kao u elektrolitu za taloženje legure.

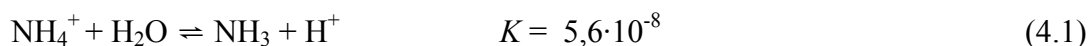


Slika 4.1. Elektronski apsorpcioni spektri rastvora volframatnih jona (različitim pH) i rastvora volframatnih i citratnih jona, iste koncentracije kao amonijačno-citratni elektrolit (elektrolit 1 -Tabela 3.3), pri različitim pH vrednostima; $c(\text{Na}_2\text{WO}_4) = 0,200 \text{ mol dm}^{-3}$; $c(\text{H}_4\text{Cit}) = 0,314 \text{ mol dm}^{-3}$.

Na apsorpcionom spektru rastvora volframatnih jona, pri pH vrednosti 8,15 prisutan je jedan maksimum na talasnoj dužini oko 230 nm. Način podešavanja pH vrednosti, dodatkom rastvora amonijaka ili NaOH, ne utiče na izgled spektra. Literaturni podaci ukazuju da se pri pH vrednostima rastvora većim od 8,0 volframatni joni nalaze u monovolframatnom obliku, WO_4^{2-} .²⁴ Na spektru rastvora volframata, pH vrednosti 6,5, primećuje se dodatni maksimum na 277 nm a prema slici 2.2 u rastvoru su dominantni polivolframatni joni - $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$ i $[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$.²⁴

Na apsorpcionom spektru rastvora volframatnih i citratnih jona, pri pH vrednosti 2,5, prisutna su dva maksimuma na talasnoj dužini 230 i 275 nm. Odnos koncentracija volframatnih i citratnih jona u elektrolitu za taloženje legure je približno isti kao u rastvoru čija je raspodela kompleksnih jona prikazana na slici 2.3b²⁵ pa je pretpostavljeno da raspodela kompleksnih jona u ovim rastvorima odgovara prikazanoj raspodeli. U rastvoru je dominantan kompleks $[\text{WO}_4\text{HCitH}_3]^{2-}$. Ako se pH vrednost koriguje dodatkom natrijum-hidroksida do 8,15, dominantan kompleks u rastvoru je $[\text{WO}_4\text{HCitH}]^{4-}$, a dobijeni spektar se ne razlikuje od spektra rastvora monovolframatnih jona. To ukazuje da apsorpcioni maksimum na talasnoj dužini 275 nm odgovara prisustvu protonovanih kompleksnih vrsta citrata i volframata, sa više od jednog protona i / ili polivolframatnih jona. Pomeranje ka većim talasnim dužinama ukazuje na veću koncentraciju kompleksnih jona sa većim brojem protona.

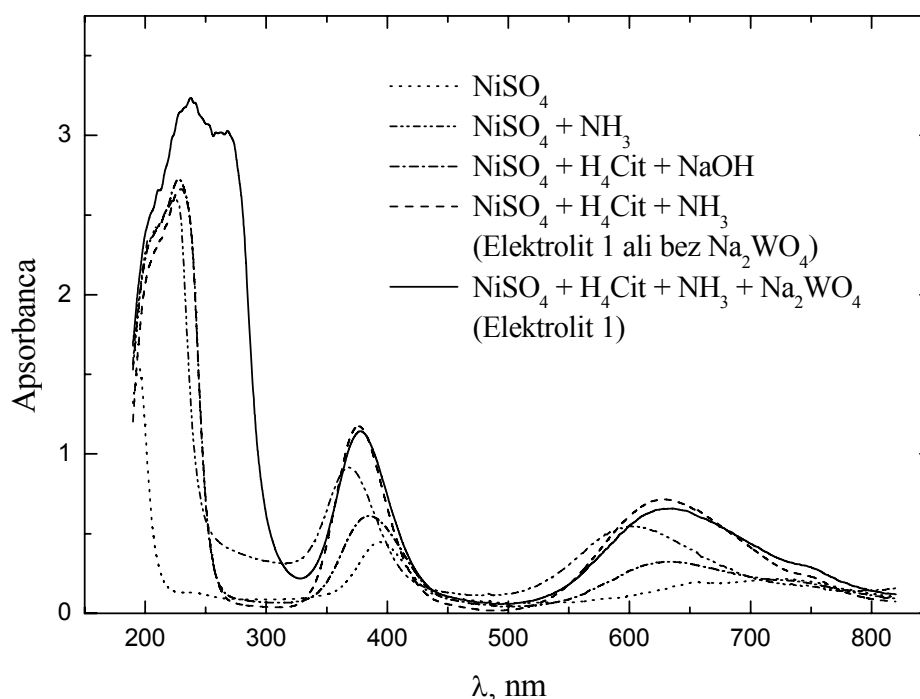
Kada se pH vrednosti rastvora volframatnih i citratnih jona koriguje dodatkom amonijaka, na apsorpcionom spektru rastvora prisutan je maksimum na talasnoj dužini 265 nm što ukazuje da su u rastvoru prisutni protonovani kompleksi volframata i citrata sa više od jednog protona, iako se prema pH vrednosti očekuje razgradnja ovih kompleksa. To ukazuje da prisutni amonijum-joni, ukupne koncentracije u rastvoru oko $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$, utiču na ravnotežu protonovanih kompleksa volframata i citrate, analogno reakciji protonovanju kompleksa molibdata i citrata prikazanoj jednačinom (2.28). S obzirom da su protonovani volframatno-citratni joni, prema vrednostima ravnotežnih konstanti, znatno stabilniji od amonijum-jona sledi da je amonijum-jon donor protona u skladu sa jednačinom



Elektronski apsorpcioni spektri rastvora, koji sadrže jone nikla, amonijačne i citratne kompleksne jone nikla, odnosno komponente Elektrolita 1, ali bez prisustva natrijum-volframata, prikazani su na slici 4.2. Na spektrima rastvora primećuju se tri apsorpciona maksimuma od kojih poslednja dva odgovaraju kompleksima nikla. Položaj apsorpcionih maksimuma zavisi od vrste liganda prisutnog u rastvoru: akva kompleks nikal(II)-jona ima apsorpcione maksimume na talasnim dužinama 395 i 720 nm; citratni kompleks nikal(II)-jona na 384 i 635; amonijačni

kompleks nikal(II)-jona na 367 i 603 nm. Zamena molekula vode citratnim jonima odnosno molekulima amonijaka dovodi do pomeranja apsorpcionih maksimuma prema nižim talasnim dužinama, što je u skladu sa porastom jačine ligandnog polja usled zamene liganada, u nizu $H_2O < Cit^{3-} < NH_3$.⁹⁰

Na apsorpcionom spektru rastvora nikla koji sadrži amonijak i citratne jone primećuju se apsorpcioni maksimumi na talasnim dužinama 375 i 633 nm. Apсорpcioni maksimumi se nalaze na talasnim dužinama između apсорpcionih maksimuma rastvora koji sadrži amonijačni ili citratni kompleks nikla. Vrednost apsorbance rastvora nikla koji sadrži oba liganda je veća od vrednosti apsorbaneci samih amonijačnih ili citratnih kompleksnih jona nikla kao i zbira parcijalnih apsorbaneci ova dva kompleksa. To ukazuje da u rastvoru nikla, koji sadrži amonijak i citratne jone nisu prisutne međusobno nezavisne dve vrste kompleksa, odnosno amonijačni i citratni kompleksni joni nikla, već kompleks nikla sa amonijakom i citratnim jonom kao ligandima. U literaturi je prisutno i suprotno mišljenje, da se stvaraju pojedinačni kompleksni joni nikla^{33,36} a oštro povećanje intenziteta apсорpcionog maksimuma na spektru rastvora koji sadrži amonijačne i citratne komplekse nikla objašnjava se međusobnom interakcijom između pojedinačnih kompleksa, odnosno, postoji mogućnosti obrazovanja novog složenog jedinjenja, sastava npr. $[Ni(NH_3)_6][NiHCit]$.³⁶



Slika 4.2. Elektronski apsorpcioni spektri rastvora koji sadrže: jone nikla; citratne ili amonijačne komplekse nikla; kao i spektri amonijačno-citratnog elektrolita sa i bez prisustva Na_2WO_4 ; $c(NiSO_4) = 0,075 \text{ mol dm}^{-3}$; $c(H_4Cit) = 0,314 \text{ mol dm}^{-3}$; $c(Na_2WO_4) = 0,200 \text{ mol dm}^{-3}$; $c(NH_3) \approx 1,30 \text{ mol dm}^{-3}$.

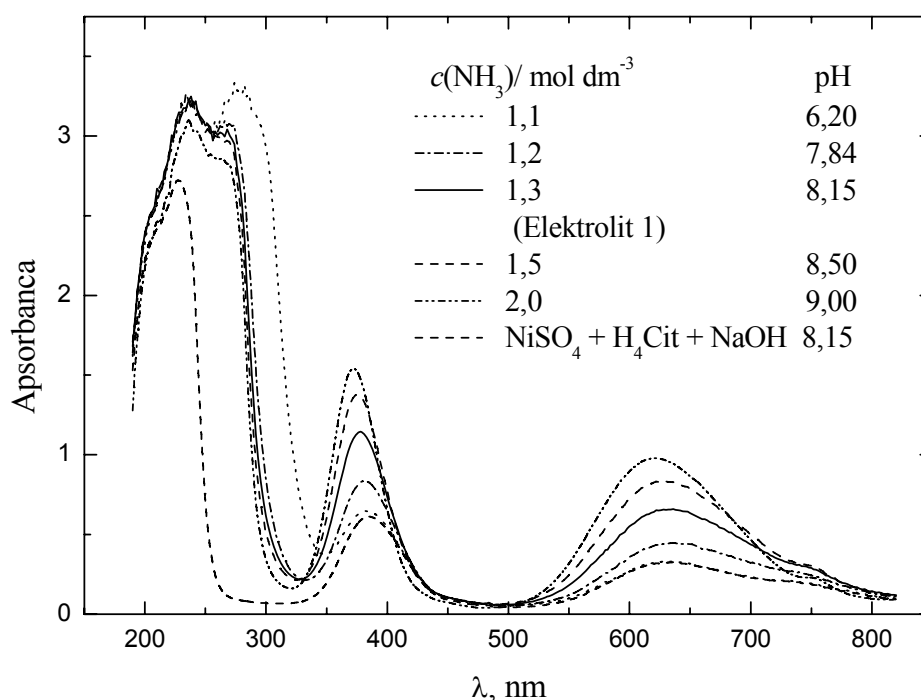
U saglasnosti sa većom stabilnošću citratnih kompleksa nikla u odnosu na amonijačne komplekse, što je prikazano jednačinama (2.33-35), malo je verovatno da će slobodni amonijak istisnuti citrat iz kompleksa sa niklom. Mogućnost zamene molekula vode u monocitratnom kompleksu nikla amonijakom je znatno veća. Od koncentracije NH_3 u rastvoru zavisi broj zamenjenih molekula vode u kompleksnom jonu molekulom amonijaka. To je u saglasnosti sa rezultatima Holt-a,⁴⁰ prema kojima dodatak NH_3 u rastvor jona metala grupe gvožđa i citratnih jona dovodi do stvaranja složenog kompleksnog jona opšte formule $[\text{M}(\text{HCit})(\text{NH}_3)_3]^-$. U prilog ove pretpostavke su i literaturni podaci koji ukazuju da brzina reakcije formiranja kompleksnih metalnih kobalt(II)- i nikal(II)-jona većeg reda zavisi od prisutnih liganda. Prisustvo drugih liganada, izuzimajući vodu u unutrašnjoj sferi kompleksa, utiče na labilnost preostalih molekula vode.⁹¹

Na slici 4.2 prikazan je i spektar amonijačno-citratnog elektrolita za taloženje legure pH vrednosti 8,15. Prisustvo volframatnih jona ne utiče na položaj i vrednost maksimuma karakterističnih za komplekse nikla u prisustvu amonijačnih i citratnih jona iste pH vrednosti. To ukazuje da su u rastvoru prisutni amonijačno-citratni kompleksi nikla nezavisno od kompleksa volframatnih i citratnih jona. Vrednosti apsorbanaci na apsorpcionim spektrima rastvora za taloženje legure i rastvora koji sadrži amonijak, citratne i jone nikla, pri istoj pH vrednosti, su približno jednake što ukazuje da su koncentracije amonijačno-citratnog kompleksa nikla iste u ova dva rastvora. Na apsorpcionom spektru citratnih kompleksa kobalta u prisustvu volframatnih jona primećuje se pomeranje apsorpcionog maksimuma za 12 nm u odnosu na rastvor koji sadrži samo citratne komplekse, što ukazuje na formiranje kobalt-volframat kompleksa.⁴² Nema literaturnih podataka o postojanju ternarnih kompleksa nikla sa volframatnim i citratnim jonom u rastvoru, mada prema nekim radovima^{34,38,43,47-49}, indirektno metode ukazuju na njihovo prisustvo u rastvoru ili na površini electrode (opisano u delu 2.4.3).

Na slici 4.3 prikazani su spektri amonijačno-citratnog elektrolita za taloženje legure pri različitim koncentracijama amonijaka odnosno pri različitim pH vrednostima elektrolita. Radi poređenja prikazan je spektar elektrolita koji sadrži citratne komplekse nikla, amonijačno-citratni elektrolit bez prisustva Na_2WO_4 i NH_3 . Rastvor za taloženje legure, pH vrednosti 6,20, ima apsorpcione maksimume karakteristične za jone nikla na istim talasnim dužinama i iste vrednosti apsorbanace kao rastvor koji sadrži citratne kompleksne jone nikla. To ukazuje da je pri datoj pH vrednosti prisutan samo citratni kompleks nikla, da prisutni amonijak neutrališe limunsku kiselinu i da ne dolazi do formiranja amonijačno-citratnog kompleksa nikla. Prisutni apsorpcioni maksimum na talasnoj dužini 278 nm ukazuje na prisustvo protonovanih volframatno-citratnih kompleksnih jona sa više od jednog protona. Povećanje pH vrednosti rastvora dovodi do pomeranja apsorpcionog maksimuma prema manjim talasnim dužinama, sa

278 nm na 265 nm, odnosno dovodi do smanjenja koncentracije i razgradnje protonovanih citratno-volframatnih kompleksnih jona sa više od jednog protona. Ovi rezultati su u saglasnosti sa literaturnim podacima²⁵, ali je pomenjena oblast pH vrednosti u kojoj su oni prisutni u rastvoru zbog prisustva amonijum-jona i njegovog uticaja na reakciju protonovanja volframatno-citratnih jona. Uloga amonijum-jona u povećavanju koncentracije protonovanih kompleksa volframata i citrata sa više od jednog protona je značajna, s obzirom da su ovi kompleksni joni elektrohemijski aktivni odnosno lakše se redukuju u odnosu na komplekse sa jednim protonom i na monovolframatni jon.²⁷

Povećanje koncentracije amonijaka (pH vrednosti) dovodi do povećanja vrednosti apsorbanca maksimuma koji odgovaraju kompleksima nikla i njihovog pomeranja prema manjim talasnim dužinama. To ukazuje da sa povećanjem koncentracije amonijaka dolazi do povećanja koncentracije amonijačno-citratnog kompleksa nikla u rastvoru i da je sve veći broj molekula vode zamenjen sa molekulima NH_3 kao ligandima.

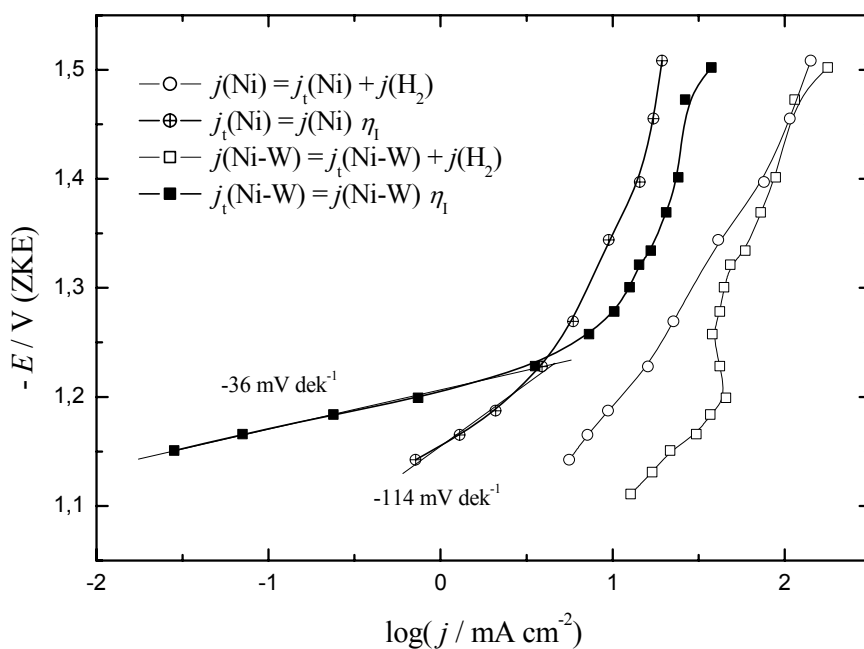


Slika 4.3. Elektronski apsorpcioni spektri amonijačno-citratnog elektrolita pri različitim pH vrednostima i istog elektrolita ali bez prisustva Na_2WO_4 i NH_3 (pH = 8,15); $c(\text{NiSO}_4) = 0,075 \text{ mol dm}^{-3}$; $c(\text{H}_4\text{Cit}) = 0,314 \text{ mol dm}^{-3}$; $c(\text{Na}_2\text{WO}_4) = 0,200 \text{ mol dm}^{-3}$.

4.1.2. Procesi na elektrodi tokom katodne polarizacije

Polarizacione krive taloženja nikla i legura Ni-W iz amonijačno-citratnog elektrolita prikazane su na slici 4.4. Nikal odnosno legure su taloženi potenciostatski stacionarnom metodom na rotirajućoj disk elektrodi od zlata pri brzini rotiranja 1000 o min^{-1} , na temperaturi 25°C . Na svakom od potencijala taloženje je vršeno do količine naelektrisanja od 4 C cm^{-2} .

Vrednosti katodnih struja su dobijene kao prosečne vrednosti gustina struja tokom katodnog pulsa potencijala, do količine naelektrisanja redukcije 4 C cm^{-2} . Za crtanje polarizacione krive uzimana je srednja aritmetička vrednost katodne struje tokom potenciostatskog pulsa. S obzirom da se istovremeno sa taloženjem nikla i legure Ni-W izdvaja i vodonik, katodne gustine struja na pomenutim polarizacionim krivama predstavljaju zbirne gustine struja obe reakcije. Da bi se došlo do gustina struja taloženja, nakon završenog taloženja na svakom od potencijala prevlaka je elektrohemijski rastvarana u $1,00 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ i $0,01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ rastvoru linearnom promenom potencijala, brzine $0,1 \text{ mV s}^{-1}$. Integracijom odgovarajućih strujnih talasa rastvaranja nikla i legura, koji će biti prikazani u poglavlju 4.1.3 i 4.1.4.2.1, izračunavana je količina naelektrisanja rastvaranja, pa je poređenjem sa količinom naelektrisanja taloženja određivano iskorišćenje struje. Polarizacione krive kao zavisnost gustina struja taloženja nikla i Ni-W legura od potencijala taloženja prikazane su na slici 4.4. Gustine struje taloženja izračunate su množenjem katodnih gustina struja i odgovarajućih koeficijenata iskorišćenja struje taloženja. Vrednosti potencijala su korigovane za pseudoohmsku polarizaciju.



Slika 4.4. Polarizacione krive taloženja nikla i legure Ni-W iz amonijačno-citratnog elektrolita, snimljene potenciostatskom stacionarnom metodom, prikazane u obliku Tafelovih zavisnosti: katodne vrednosti struja, j ; vrednosti struja taloženja, j_t ; $t_t = 25^\circ\text{C}$; $\omega_t = 1000 \text{ o min}^{-1}$.

Na polarizacionoj krivoj taloženja nikla primećuje se linearna zavisnost, nagiba približno -120 mV dek^{-1} , što ukazuje na dvostepenu, aktivaciono kontrolisanu redukciju, sa adsorbovanim intermedijarom, što je karakteristično za metale grupe gvožđa.³⁻⁸ U datoj oblasti potencijala koeficijent iskorišćenja struje taloženja raste od 0,13, postizući maksimum od 0,26 na

-1,27 V (ZKE), iznad oblasti potencijala u kojoj je linearna zavisnost $E - \log j$. Nakon oblasti aktivacione kontrole procesa primećuje se nelinearna zavisnost $E - \log j$.

Pri istoj vrednosti potencijala katodne vrednosti struja u amonijačno-citratnom elektrolitu su znatno veće nego u istom elektrolitu, ali bez prisustva Na_2WO_4 . Pri negativnijim vrednostima potencijala razlika se smanjuje. Pri potencijalima pozitivnijim od -1,175 V (ZKE), iz amonijačno-citratnog elektrolita dobijene prevlake ne pokazuju merljive vrednosti naelektrisanja rastvaranja na voltamogramima rastvaranja.

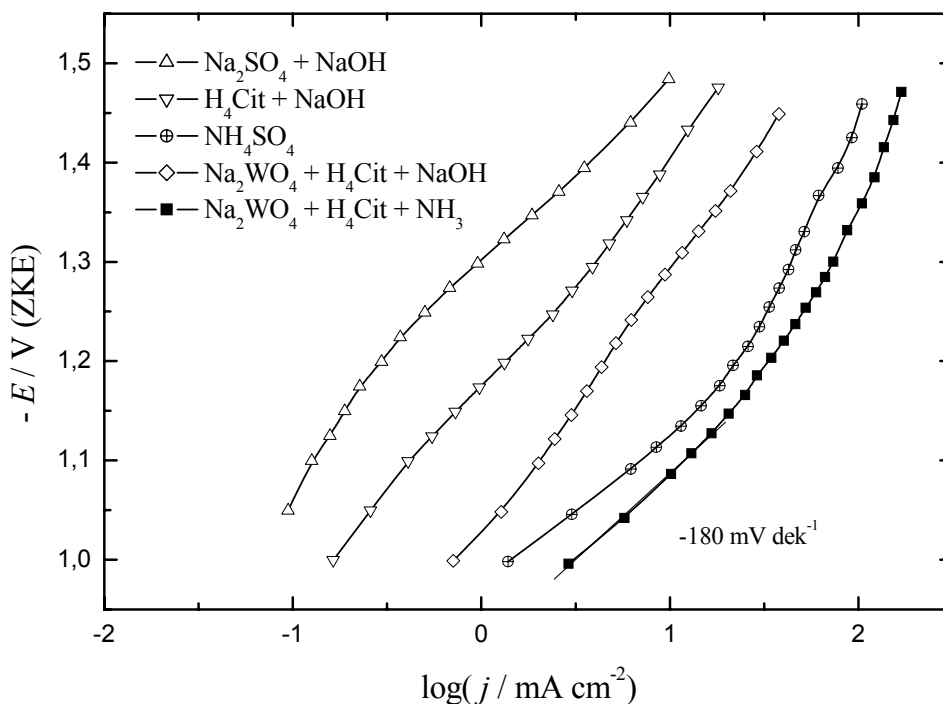
Na polarizacionoj krivoj redukcije u amonijačno-citratnom elektrolitu primećuje se strujni maksimum. U oblasti potencijala taloženja od -1,15 do -1,20 V (ZKE), odnosno na pozitivnijim potencijalima od potencijala strujnog maksimuma, stvarna vrednost struja taloženja legure je znatno niža od vrednosti struja taloženja čistog nikla. Vrednost nagiba linearne zavisnosti je -36 mV dek^{-1} . Dobijene prevlake su nekompaktne i nemetalnog izgleda a koeficijent iskorišćenja struje taloženja je manji od 0,02. Prema XPS-analizi (deo 4.1.4.1), dobijene prevlake sadrže slabo vezane volfram(VI)- i nikal(II)-okside na metalnom niklu. Taložene prevlake ne sadrže metalni volfram.

Pri potencijalima negativnijim od potencijala strujnog maksimuma, na polarizacionoj krivoj redukcije, iz amonijačno-citratnog elektrolita se talože kompaktne prevlake legura. Polarizacione krive taloženja nikla i legure se seku pri potencijalu -1,23 V (ZKE), neposredno iznad strujnog maksimuma. Pri negativnijim vrednostima potencijala struja taloženja legura je veća od struje taloženja nikla.

U cilju ispitivanja pojedinačnih procesa na elektrodi snimljene su katodne polarizacione krive iz rastvora pojedinih soli, iste koncentracije kao u elektrolitu za taloženje legure, ali bez prisustva soli nikla. Polarizacione krive prikazane na slici 4.5 snimljene su potenciostatskom stacionarnom metodom idući od negativnijih ka pozitivnijim potencijalima, na elektrodi od zlata.

U rastvorima koji ne sadrže volframatne jone polarizacione krive odgovaraju reakciji izdvajanja vodonika. U rastvorima koji sadrže volframatne jone, tokom katodne polarizacije pored reakcije izdvajanja vodonika dolazi i do delimične redukcije volframata pa je na elektrodi prisutan sloj oksida / hidroksida volframa.¹²

Pored ovoga snimljena je i polarizaciona kriva izdvajanja vodonika iz boratnog pufera iste pH vrednosti i ona se gotovo poklapa sa krivom snimljenoj u rastvoru Na_2SO_4 . Znatno veće vrednosti struja izdvajanja vodonika iz rastvora koji sadrže citratne i / ili amonijum-jone pri istim pH vrednostima u odnosu na pomenuta dva rastvora ukazuje da je doprinos reakcije izdvajanja vodonika iz molekula vode tokom taloženja legure zanemarljivo mali.



Slika 4.5. Polarizacione krive izdvajanja vodonika, u obliku Tafelovih zavisnosti, snimljene potencioštatski iz rastvora: Na_2SO_4 ($0,50 \text{ mol dm}^{-3}$); H_3Cit ($0,314 \text{ mol dm}^{-3}$); $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($0,50 \text{ mol dm}^{-3}$); Na_2WO_4 ($0,20 \text{ mol dm}^{-3}$) i H_3Cit ($0,314 \text{ mol dm}^{-3}$); pH vrednost rastvora podešana dodatkom rastvora NaOH ili NH_3 (pH = 8,15); $\omega = 1000 \text{ o min}^{-1}$.

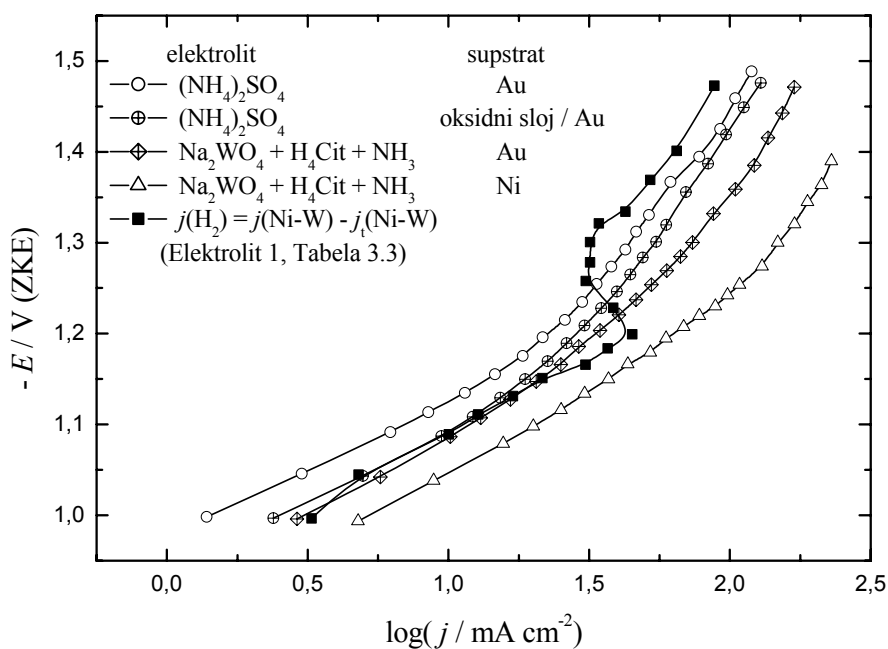
Struje izdvajanja vodonika iz citratnog rastvora su veće nego struje izdvajanja vodonika iz sulfatnog rastvora, što ukazuje da u procesu izdvajanja vodonika učestvuju citratni joni. Limunska kiselina je trikarboksilna kiselina koja sadrži i četvrti manje aktivni vodonični jon u alkoholnoj grupi.³⁴ Odgovarajuće vrednosti negativnog logaritma konstanti jonizacije, pK, su 2,96, 4,38, 5,68 i 10,82. Matematička analiza vrednosti konstanti jonizacije limunske kiseline i raspodela jonskih vrsta u zavisnosti od pH vrednosti rastvora ukazuje da je pri pH vrednosti 8,15 dominantan oblik citratnog jona HCit^{3-} .³⁴ S obzirom na to može da se zaključi da je tokom katodne polarizacije donor protona za reakciju izdvajanja vodonika citratni jon, odnosno alkoholna grupa u citratnom jonu.

Procenjena koncentracija amonijum-jona u elektrolitu za taloženje legure je oko 1 mol dm^{-3} , pa je koncentracija amonijum-sulfata u ispitivanom rastvoru $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$. Na slici 4.5 se primećuje da je pri konstantnom potencijalu vrednost struje izdvajanja vodonika znatno veća u rastvorima koji sadrže amonijum jone. Amonijum jon je u tom slučaju donor vodoničnog jona koji učestvuje u procesu redukcije.

Na slici 4.5. prikazane su i polarizacione krive izdvajanja vodonika iz rastvora koji sadrže volframatne i citratne jone, pri čemu je u jednom slučaju pH vrednost podešana dodavanjem rastvora NaOH, a u drugom slučaju NH_3 . Prisustvo volframatnih jona u elektrolitu

dovodi do formiranja delimično redukovanog oksidnog/hidroksidnog sloja volframata na površini electrode što utiče na povećanje vrednosti struja izdvajanja vodonika. Struje izdvajanja vodonika iz rastvora koji pored volframatnih- i citratnih-jona sadrži i amonijum-jone su veće, za oko red veličine, u odnosu na rastvor iste pH vrednosti, koji ne sadrži amonijum-jone (pH vrednost podešena dodavanjem rastvora NaOH).

Na slici 4.6 prikazane su polarizacione krive izdvajanja vodonika iz rastvora natrijum-sulfata i amonijum-sulfata na „modifikovanoj” površini zlata. „Modifikovanje” površine je podrazumevalo formiranje delimično redukovanog oksidnog/hidroksidnog sloja volframata, odnosno katodnu polarizaciju elektrode od zlata u amonijačno-citratnom elektrolitu bez prisustva NiSO_4 , pri 50 mA cm^{-2} i brzini rotiranja elektrode od 1000 o min^{-1} . Vrednosti struja izdvajanja vodonika iz rastvora natrijum-sulfata i amonijum-sulfata na „modifikovanim” površinama su veće nego na čistom zlatu. Povećanje struja je potvrda formiranja delimično redukovanog sloja oksida i / ili hidroksida volframa na površini elektrode s obzirom da je poznato da oksidi volframa, oksidacionog stanja volframa između (V) i (VI)²⁰, kao i volframove bronzes⁹² imaju katalitička svojstva za reakciju izdvajanja vodonika.



Slika 4.6. Polarizacione krive izdvajanja vodonika, u obliku Tafelovih zavisnosti, snimljene potenciostatski iz rastvora: Na_2SO_4 ($0,50 \text{ mol dm}^{-3}$); $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($0,50 \text{ mol dm}^{-3}$) pH vrednosti 8,15; amonijačno-citratnog elektrolita, ali bez prisustva soli nikla; tokom taloženja legure iz amonijačno-citratnog elektrolita (Tabela 3.3); $\omega = 1000 \text{ o min}^{-1}$. Elektrode: zlato, prevlaka nikla taložena iz amonijačno-citratnog elektrolita, ali bez prisustva volframata i „modifikovana” površina zlata (katodna polarizaciju elektrode u amonijačno-citratnom elektrolitu, ali bez soli nikla: H_4Cit ($0,314 \text{ mol dm}^{-3}$); Na_2WO_4 ($0,20 \text{ mol dm}^{-3}$) i pH = 8,15 pri 50 mA cm^{-2} , $Q = 4 \text{ C cm}^{-2}$ i $\omega = 1000 \text{ o min}^{-1}$.

Struje izdvajanja vodonika iz amonijačno-citratnog rastvora, ali bez prisustva NiSO_4 su veće u odnosu na struje dobijene na „modifikovanoj” površini iz rastvora amonijum-sulfata. Povećanje struja izdvajanja vodonika je izraženije pri potencijalima negativnijim od $-1,15$ V (ZKE) što ukazuje da su u elektrolitu prisutne i druge jonske vrste koje mogu biti donori vodoničnog jona ili da su struktura i stepen redukcije formiranog oksidnog filma na površini elektrode promenjeni.

Struje izdvajanja vodonika iz rastvora koji sadrži volframatne, citratne i amonijum-jone na podlozi od sveže istaložene prevlake nikla su veće nego na zlatu. Razlika u vrednostima izdvajanja vodonika u zavisnosti od podloge može biti posledica razlike u strukturi formiranog oksidnog sloja na zlatu i sveže istaloženoj prevlaci nikla.

Na slici 4.6. prikazana je i polarizaciona kriva izdvajanja vodonika tokom taloženja legure. Struje izdvajanja vodonika tokom taloženja legure, pri potencijalima pozitivnijim od $-1,15$ V (ZKE), su jednake strujama izdvajanja vodonika iz rastvora volframata, citrata i amonijum-jona odnosno iz rastvora amonijum-jona na „modifikovanoj” površini zlata. U ovoj oblasti potencijala struja redukcije je jednaka struji izdvajanja vodonika. U oblasti potencijala od $-1,15$ do $-1,20$ V (ZKE) struja izdvajanja vodonika tokom taloženja legure je veća od struje izdvajanja vodonika iz rastvora volframata, citrata i amonijum-jona. U datoj oblasti potencijala tokom taloženja dolazi do redukcije jona nikla i formiranja odvojenih kristalnih zrna, koja su prekrivena velikom količinom volfram(VI)- i nikal(II)-oksida. Nakon strujnog maksimuma struja izdvajanja vodonika tokom taloženja legure se smanjuje i na potencijalima negativnijim od $-1,30$ V (ZKE) ima manju vrednost od struje izdvajanja vodonika iz amonijačnih rastvora. Analiza površina XPS metodom ukazuje da je odnos količine oksida volframa i nikla i količine metala na površini znatno veći na prevlakama dobijenim pri pozitivnijim potencijalima od strujnog maksimuma nego na površini prevlaka dobijenim pri negativnijim potencijalima. Smanjenje struje izdvajanja vodonika tokom taloženja legure u odnosu na struje izdvajanja vodonika iz amonijačnih rastvora je verovatno posledica narušene strukture oksidnog sloja i smanjene površinske koncentracije oksida volframa i nikla, kao i odigravanja paralelne reakcije taloženja legure.

4.1.3. Taloženje čistog nikla iz amonijačno-citratnog elektrolita i voltamogrami rastvaranja

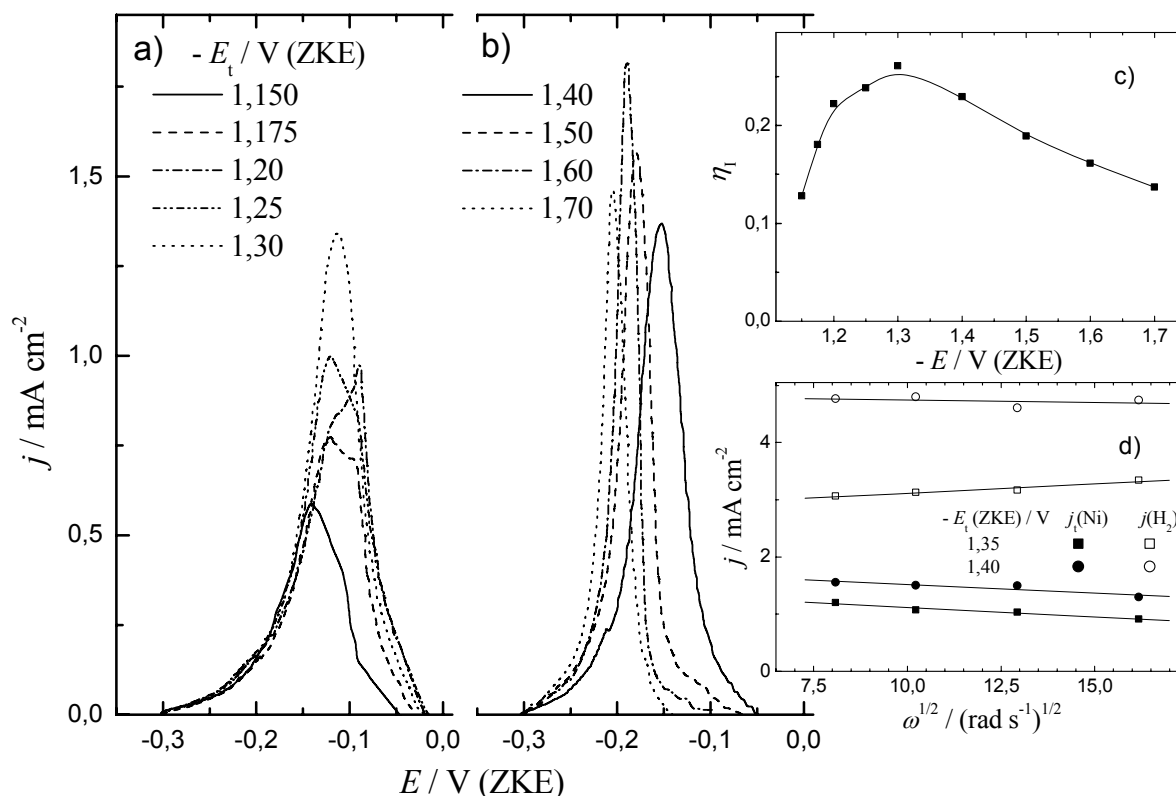
Na slici 4.7a-b prikazani su voltamogrami rastvaranja nikla taloženog iz amonijačno-citratnog rastvora, istih koncentracija soli kao u elektrolitu za taloženje legure, ali bez volframatnih soli. Nikal je taložen pri različitim potencijalima, u oblasti taloženja legure, do

količine naelektrisanja redukcije 4 C cm^{-2} . Integraljenjem dobijenih voltamograma rastvaranja dobija se količina naelektrisanja rastvaranja, koja podeljena sa naelektrisanjem redukcije daje koeficijent iskorišćenja struje taloženja. Na slici 4.7c prikazani su koeficijenti iskorišćenja struje taloženja u zavisnosti od potencijala taloženja koji je korigovan za pseudooskopsku polarizaciju. Polarizaciona kriva taloženja nikla je prikazana na slici 4.4.

Prevlake nikla dobijene u oblasti potencijala od $-1,0$ do $-1,25 \text{ V}$ na voltamogramima rastvaranja imaju strujni maksimum sa manje ili više izraženim pregibom u oblasti potencijala od $-0,14$ do $-0,09 \text{ V}$ (ZKE). U ovoj oblasti potencijala proces taloženja je dvostepen, aktivaciono kontrolisan (prema slici 4.4), a iskorišćenje struje raste od $0,13$ do $0,26$. Povećanje iskorišćenja struje taloženja nikla pri pomeranju potencijala taloženja prema negativnijim vrednostima ukazuje na favorizovanje drugog stupnja redukcije prema jednačini (2.2). Prema literaturnim podacima⁸ reakcija intermedijara sa molekulima vode uz izdvajanje vodonika (jednačini 2.6) se smanjuje sa pomeranjem potencijala taloženja prema negativnijim vrednostima što može biti odgovorno za povećanje iskorišćenja struje taloženja. Relativno male vrednosti iskorišćenja struje taloženja ukazuju na veliki sadržaj adsorbovanih vrsta na površini elektrode, koje sprečavaju redukciju metalnih jona i favorizuju reakciju izdvajanja vodonika.

Na voltamogramima rastvaranja prevlaka nikla, taloženih pri negativnijim potencijalima od $-1,27 \text{ V}$ (ZKE), prisutan je jedan strujni maksimum. Pomeranjem potencijala taloženja prema negativnijim vrednostima maksimum se pomera prema negativnijim potencijalima rastvaranja a iskorišćenje struje počinje da se smanjuje. Uticaj brzine rotiranja elektrode na taloženje nikla i izdvajanje vodonika tokom taloženja, pri konstantnom potencijalu, prikazan je na slici 4.7d, kao zavisnost $j - \omega^{1/2}$, odnosno Levičeva zavisnost. Povećanje brzine rotiranja elektrode dovodi do malog smanjenja struje taloženja nikla kao i malog povećanja struje reakcije izdvajanja vodonika.

S obzirom da je amonijum-jon donor protona za reakciju izdvajanja vodonika, oslobođeni amonijak verovatno reaguje sa citratnim kompleksom nikla pa dolazi do lokalnog povećanja koncentracije amonijačno-citratnog kompleksa nikla u prielektrodnoj površini. Lokalno povećanje koncentracije je veće pri maloj brzini rotiranja elektrode pa dolazi do brže redukcije i većih struja taloženja nikla. Koncentracija amonijačno-citratnog kompleksa nikla u pomenutom elektrolitu kao i u elektrolitu za taloženje legure je relativno mala što potvrđuje i povećanje vrednosti nagiba na polarizacionoj krivoj taloženja nikla, slika 4.4. S obzirom na sve pomenuto reakcija redukcije ovog jona je reakciono-difuziono kontrolisana.



Slika 4.7. a-b) Voltamogrami anodnog rastvaranja čistog nikla, taloženog iz amonijačno-citratnog elektrolita, ali bez prisustva volframata, pri različitim potencijalima taloženja; $Q = 4 \text{ C cm}^{-2}$; $\omega_t = 1000 \text{ o min}^{-1}$; $t = 25^\circ\text{C}$; Parametri rastvaranja: $v_r = 0,1 \text{ mV s}^{-1}$; $\omega_r = 0 \text{ o min}^{-1}$; c) Koefficienti iskorišćenja struje taloženja nikla u zavisnosti od potencijala taloženja, dobijeni integracijom voltamograma rastvaranja a-b); d) struje taloženja nikla i struja izdvajanja vodonika u zavisnosti od kvadratnog korena brzine rotiranja electrode i primenjenog potencijala u amonijačno-citratnom elektrolitu, ali bez prisustva volframata.

Pomeranje potencijala taloženja prema negativnijim vrednostima dovodi do povećanja i brzine reakcije taloženja i brzine reakcije izdvajanja vodonika. S obzirom da se iskorišćenje struje taloženja smanjuje pri negativijim potencijalima od $-1,27 \text{ V (ZKE)}$ uticaj potencijala na brzinu izdvajanja vodonika je veći. Pomeranje potencijala taloženja prema negativnijim vrednostima dovodi do odigravanja reakcija: izdvajanja vodonika (prema jednačini 2.4), reakcije $\text{Ni(I)}_{\text{ads}}$ sa molekulima vode uz izdvajanje vodonika (prema jednačini (2.6)), disproporcionisanja intermedijara $\text{Ni(I)}_{\text{ads}}$ (prema jednačini (2.3)), i reakcije između adsorbovanih intermedijara $\text{Ni(I)}_{\text{ads}}$ i H_{ads} (prema jednačini (2.8)). Prema literaturi⁸, prisustvo intermedijara i favorizovanje ovih reakcija dovodi do formiranja poroznih prevlaka sa malim kristalnim zrnom i velikim sadržajem vodonika.

Prisutni pregib i različiti položaji strujnog maksimuma na voltamogramima rastvaranja odgovaraju različitim kristalnim strukturama nikla što ukazuje da struktura čistog nikla zavisi od potencijala taloženja. U saglasnosti sa literaturnim podacima⁶ da različite strukture elektrohemijski taloženog nikla imaju različite potencijale rastvaranja na voltamogramima rastvaranja, pregib, odnosno maksimum na potencijalu $-0,09 \text{ V (ZKE)}$ na voltamogramima

rastvaranja nikla verovatno odgovara kompaktnoj strukturi nikla, sa malim sadržajem uključenog vodonika (α -struktura). Strujni maksimum na negativnijim potencijalima odgovara rastvaranju manje stabilne porozne strukture sa sitnijim kristalnim zrnima i sa većim sadržajem vodonika (β -struktura). Istovremeno, povećanje sadržaja uključenog vodonika dovodi do povećanja napona u prevlaci pa je pomeranje strujnog maksimuma prema negativnijim potencijalima posledica ubrzanog anodnog rastvaranja.¹

4.1.4. Uticaj parametara taloženja na hemijski i fazni sastav legura

Ispitivanja hemijskog i faznog sastava legura Ni-W u zavisnosti od parametara taloženja skoncentrisana su na: potencijal i gustinu struje taloženja, parametre pulsirajuće struje taloženja, sastav elektrolita za taloženje legure, količinu naelektrisanja taloženja, temperaturu i brzinu rotiranja elektrode tokom taloženja legure. Fazni sastav legura određivan je metodom anodne linearne promene potencijala za koju je ranije pokazano da je osetljiva na faznu strukturu tankih slojeva nekih legura.^{30,60-62}

4.1.4.1. Hemijski i fazni sastav legure

Voltamogrami anodnog rastvaranja elektrohemijski taložene legure Ni-W su složeniji odnosu na voltamograme rastvaranja čistog nikla i prikazani su na slici 4.8a-b. Na slici 4.8a prikazan je voltamogram rastvaranja legure, taložene galvanostatski iz amonijačno-citratnog elektrolita, sa molskim udelom volframa 0,19, a na slici 4.8b voltamogram rastvaranja legure sa molskim udelom volframa 0,14. Voltamogram rastvaranja legure taložene galvanostatski iz amonijačno-citratno-boratnog elektrolita sa molskim udelom volframa 0,03 prikazan je na slici 4.8c.

Na slici 4.8c prikazan je i voltamogram rastvaranja čistog nikla, taloženog iz amonijačno-citratnog elektrolita bez prisustva volframatnih jona. U insertu slike 4.8c, prikazana je anodna polarizacija volframa, elektrohemijski taloženog iz elektrolita 4 (tabela 3.3) na podlozi od zlata, u rastvoru za rastvaranje legure. Anodne struje rastvaranja čistog volframa su veoma male i ne dolazi do potpunog rastvaranja već do njegovog pasiviranja. Međutim, kada je volfram u sastavu legure Ni-W dolazi do potpunog rastvaranja.

Razdvajanjem strujnih vrhova, odnosno dekonvolucijom voltamograma rastvaranja legura različitog hemijskog sastava, dobijaju se do četiri strujna vrha. Dobijeni strujni vrhovi se nalaze na potencijalima pozitivnijim od potencijala rastvaranja čistog nikla i ukazuju na prisustvo različitih faza u leguri. Sa povećanjem sadržaja volframa u leguri strujni vrhovi se

pomeraju prema pozitivnijim potencijalima, što ukazuje da se faze sa većim sadržajem volframa rastvaraju na pozitivnijim potencijalima.

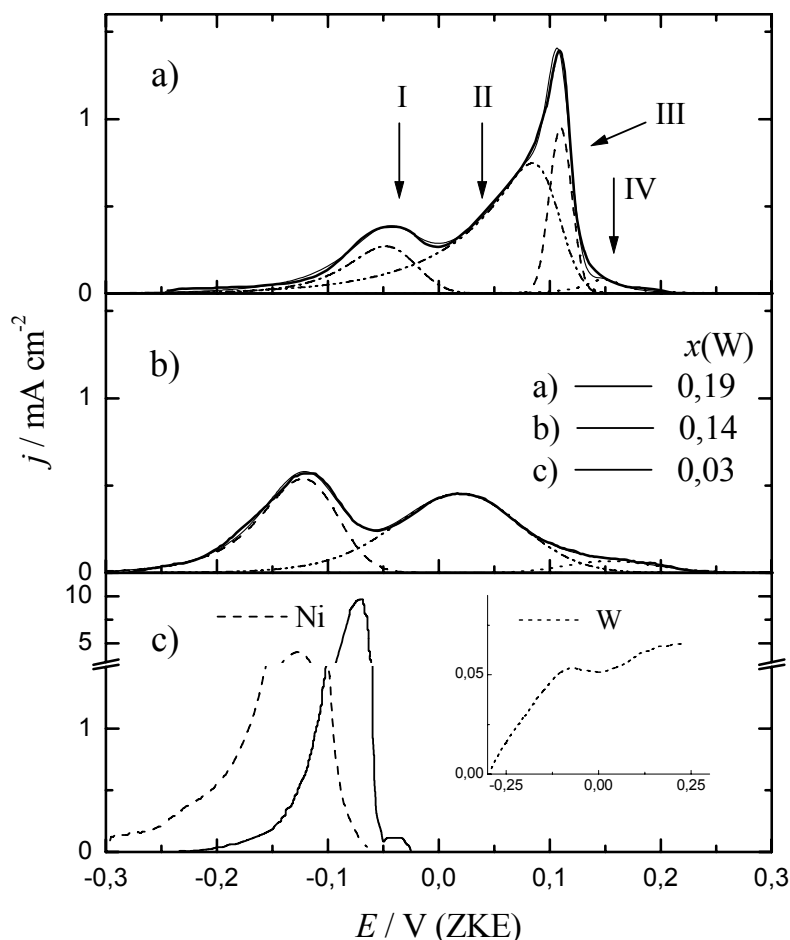


Tabela 4.1. Parametri taloženja legura.

	$t_t / ^\circ\text{C}$	$\omega_t / \text{o min}^{-1}$	$c(\text{Ni}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$
a	25	1000	0,075
b	35	0,0	0,075
c	55	0,0	0,93

Slika 4.8. Voltamogrami anodnog rastvaranja čistog nikla, volframa i Ni-W legura različitog hemijskog sastava; $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$; $Q = 4 \text{ C cm}^{-2}$; ostali parametri taloženja prikazani su u tabeli 4.1; $v_r = 0,1 \text{ mV s}^{-1}$; $\omega_r = 0 \text{ o min}^{-1}$.

Rezultati određivanja hemijskog sastava legura metodama energetske disperzije atomske analize prevlake legure i atomske apsorpcione analize rastvora u kome je legura rastvorena su pokazali dobru saglasnost.

Ispitivanje legure Ni-W sa moljskim udelom volframa 0,19, taloženoj na podlozi od zlata, debljine $1 \mu\text{m}$, metodom difrakcije X-zraka ukazuje na slabu kristaliničnost ili amorfnu strukturu legure. Prisutni vrhovi na difraktogramu X-zraka, snimljenom pod uglom od 3° , odgovaraju vrednostima za zlato, što ukazuje da metodom difrakcije X-zraka nije mogla da se utvrdi kristalna struktura ove prevlake.

Molski udeo volframa u legurama taloženim na podlozi od čelika, debljine $15 \mu\text{m}$, prikazan je u tabeli 4.2. Difraktogrami X-zraka istih legura, prikazani su na slici 4.9a i c, a taložene su pri istim uslovima kao legure čiji su voltamogrami rastvaranja prikazani na slici 4.8a

i b. Poređenjem položaja maksimuma na difraktogramu legura i čelika primećeno je da podloga nema uticaj na difraktogram legura. U tabeli 4.2 prikazani su literaturni podaci parametara kristalne rešetke nikla⁸⁸, volframa¹⁷ različite orijentacije, kao i parametri kristalne rešetke legura Ni-W⁸⁸. α -modifikacija volframa ima površinski centriranu kubnu rešetku do 600 - 650°C, a β -modifikacija je postojana iznad 650°C i ima istu kristalnu strukturu, ali različite parametare kristalne rešetke. Legure su dobijene topljenjem pod vakuumom i livenjem ili redukcijom smeše prahova oksida u struji vodonika na temperaturama od 950 do 1000°C, a zatim opuštanjem na visokim temperaturama u struji vodonika.

U tabeli 4.2. su prikazane i vrednosti parametara rešetke prevlaka legura, izračunate na osnovu položaja maksimuma na dobijenim difraktogramima koristeći jednačine (2.67) i (2.68) kao i procenjene vrednosti hemijskog sastava na osnovu navedenih literaturnih podataka.⁸⁸ Na difraktogramu legure, u kojoj je molski udeo volframa, prema hemijskoj analizi 0,19, prisutan je maksimum koji prema položaju odgovara čvrstom rastvoru volframa u niklu sa udelom volframa 0,115. Na difraktogramu se primećuju i manje izraženi maksimumi, koji ukazuju na prisustvo oksida volframa, $WO_3 \cdot 1/3 H_2O$. Veoma slabo izražen i razvučen maksimum na 96° , koji je prisutan na difraktogramu prema literaturi⁶⁸, odgovara prisustvu intermetalnog jedinjenja Ni_4W , male kristaliničnosti. Na difraktogramu legure, u kojoj je molski udeo volframa, prema hemijskoj analizi 0,14, prisutan je razvučen maksimum, relativno malog intenziteta što ukazuje na malu kristaliničnost legure, odnosno prisustvo čvrstog rastvora volframa u niklu sa udelom volframa 0,108.

U literaturi se elektrohemijski taložene legure volframa sa metalima grupe gvožđa često pominju kao veoma sitnozrne, dok je kristaliničnost otkrivena tek nakon termičkog tretmana na povišenim temperaturama. Difraktogrami snimljeni posle termičkog tretmana legura na 450°C tokom 2 h prikazani su na slici 4.9b i d. Iz prikazanih difraktograma se primećuje da su nakon termičkog tretmana maksimumi bolje definisani i oštrij, a fon, osnovna linija, ima manji intenzitet, odnosno postiže se veća kristaliničnost legura. Na difraktogramu legure, sa udelom volframa 0,14, prisutni maksimum se pomera nakon odgrevanja prema manjim vrednostima 2θ i ima znatno veći intenzitet. Ovo pomeranje ukazuje da je tokom termičkog tretmana došlo do prividnog povećanja udela volframa sa 0,108 na 0,130, odnosno na prisustvo i sitnozrnih faza bogatijih volframom. Povećanje intenziteta ukazuje da je tokom termičkog tretmana došlo do povećanja veličine kristala čvrstog rastvora volframa u niklu. Mala razlika u hemijskom sastavu i procenjenoj vrednosti sastava na osnovu difraktograma legure ukazuje da kristalna zrna prisutna u leguri nemaju veliku razliku u sadržaju volframa, odnosno legura je prilično homogenog sastava. Na difraktogramu legure nakon termičkog tretmana primećuje se i veoma

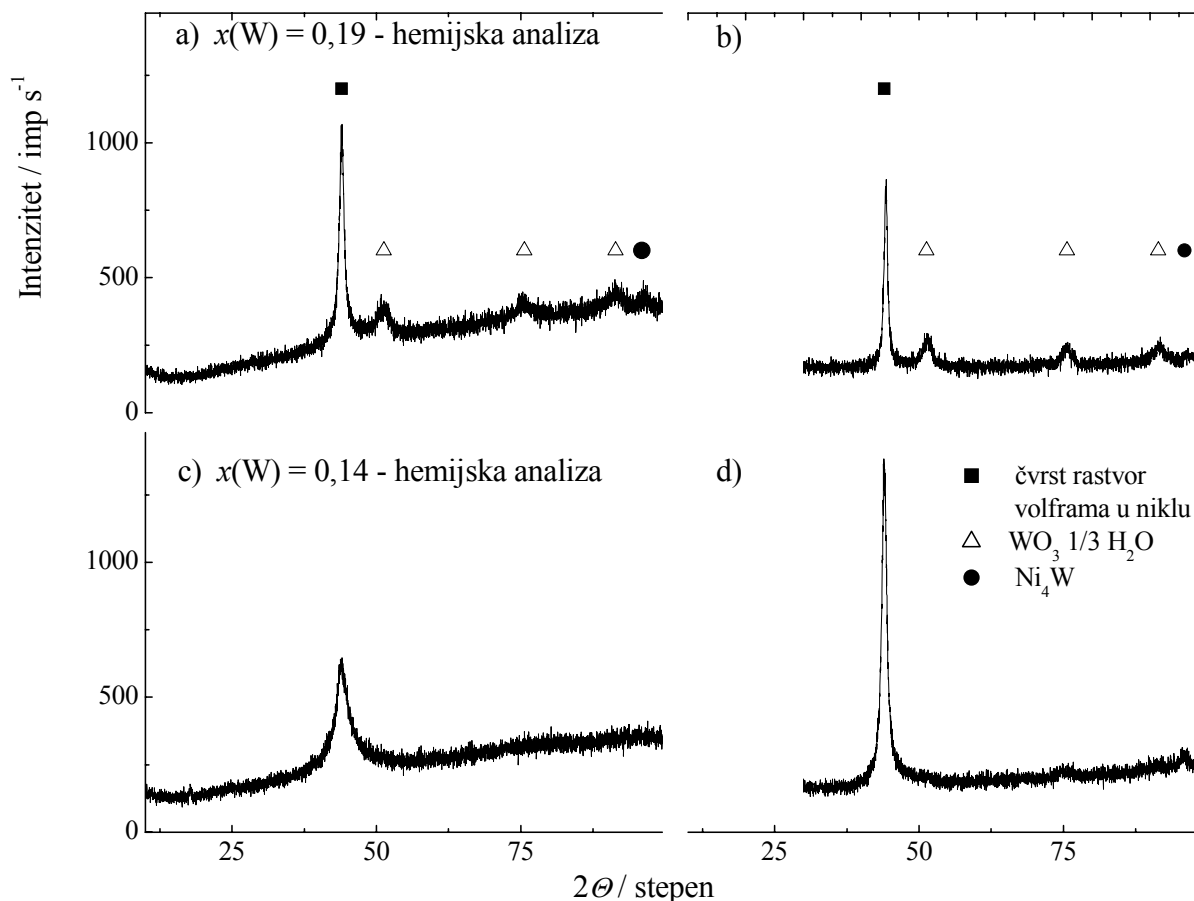
slabo izražen razvučen maksimum na 96° , koji prema literaturi⁶⁸ odgovara prisustvu veoma sitnozrnog intermetalnog jedinjenja Ni_4W .

Tabela 4.2. Literaturne^{17,88} i eksperimentalne vrednosti parametara kristalne rešetke nikla, volframa i legura Ni-W u zavisnosti od molskog udela volframa i procenjene vrednosti sadržaja volframa u elektrohemijski taloženim legurama, $x(W)^*$, na osnovu vrednosti parametara rešetke i literaturnih podataka (p.c.k.-površinski centritana kubna, p.c.t.-površinski centritana tetragonalna, z.c.t.-zapreminski centritana tetragonalna rešetka).

Literaturne vrednosti ^{17,88}					
$x(W)$	t (odgrevanja) / °C	τ (odgrevanja) / h	$a \cdot 10^{10} / m$	Faza	$x(W)^*$
0,00	-	-	3,523	(p.c.k.)	
0,0289	900	19	3,5501	α (p.c.k.)	
0,0792	900	19	3,5501	α	
0,1266	900	10	3,5700	α	
0,141	1150	17	3,584	α	
zasićen rastvor volframa u niklu	1400		3,65	α	
0,198	950	65	5,730 $c = 3,553$	$\alpha + \gamma$ (z.c.t.)	
Ni_4W			3,6248 $c = 3,553$	γ (p.c.t.)	
Ni_4W			12,785	γ (p.c.k.)	
1			3,165	α (p.c.k.)	
1			5,04	β (p.c.k.)	
Eksperimentalne vrednosti					
0,19	-	-	3,5652	$\alpha + (\gamma)$ (p.c.k.)	0,115
0,19	450	2	3,5529	$\alpha + (\gamma)$ (p.c.k.)	0,086
0,14	-	-	3,5621	α (p.c.k.)	0,108
0,14	450	2	3,5714	α (p.c.k.)	0,130

Na difraktogramu X-zraka legure sa molskim udelom volframa 0,19, maksimum koji ukazuje na prisustvo čvrstog rastvora volframa u niklu, se pomera nakon termičkog tretmana prema većim vrednostima 2θ . Pomeranje maksimuma ukazuje da tokom termičkog tretmana došlo do prividnog smanjenja sadržaja volframa u čvrstom rastvoru, od 0,115 na 0,086, odnosno da je došlo do prelaska volframa iz čvrstog rastvora u fazu bogatiju volframom. Prisustvo intermetalnog jedinjenja koje se očekuje na osnovu hemijskog sastava i voltamograma

rastvaranja, potvrđuje prisustvo veoma slabo izraženog razvučenog maksimuma na difraktogramu legure, na 96° . Intermetalno jedinjenje je sitnozrno i nakon termičkog tretmana. Izdvajanje intermetalnog jedinjenja, Ni_4W , na granicama zrna, tokom termičke obrade je primećeno za legure sličnog sastava i u drugim radovima.⁷²



Slika 4.9. Difraktogrami X-zraka legura Ni-W taloženih iz amonijačno-citratnog elektrolita na podlozi od čelika: a) i b) $x(\text{W}) = 0,19$, pre i nakon termičkog odgreivanja; c) i d) $x(\text{W}) = 0,14$, pre i nakon termičkog tretmana. Parametri taloženja legura su isti kao za legure čiji su voltamogrami rastvaranja prikazani na slici 4.8a i b, a debljina prevlaka je oko $15 \mu\text{m}$; termički tretman na 450°C , tokom 2 h u atmosferi azota.

Veličina zrna kristalinične faze u legurama Ni-W je izračunata na osnovu difraktograma X zraka legura (slika 4.9a-d) i jednačine (2.69). Legura sa molskim udelom volframa 0,19 ima malu prosečnu veličinu zrna, $3,0 \text{ nm}$, a tokom termičkog tretmana zrno raste do $8,1 \text{ nm}$. Legura sa molskim udelom volframa 0,14 ima veće zrno u odnosu na leguru taloženu na sobnoj temperaturi, $7,5 \text{ nm}$, a tokom termičkog tretmana zrno raste do $9,2 \text{ nm}$. Povećanje sadržaja volframa u leguri dovodi do smanjenja veličine zrna kristala, što je u saglasnosti sa literaturnim podacima^{65,68}. Tako povećanje molskog udela volframa u leguri dovodi do formiranja smeše kristalnih zrna čvrstog rastvora volframa u niklu reda veličine nanometra i veoma sitnozrnog intermetalnog jedinjenja Ni_4W .

U tabeli 4.3 prikazani su maksimumi energije veze dobijeni XPS analizom površine legura i odgovarajući literaturni podaci.⁵⁹

Tabela 4.3. Eksperimentalni i literaturni podaci maksimuma energije veze atoma ugljenika, nikla i volframa.

Eksperimentalni podaci		Literaturni podaci	
maksimum	Energija veze / eV	Energija veze / eV	odgovarajuća vrsta
C1s	284,8	284,3	grafit C
	286,7	286,1	CH ₃ CH ₂ OH
		286,4	CH ₃ CH ₂ OCH ₂ CH ₃
		289,1	CH ₃ COOH
	288,5	288,6	CH ₃ COONa
		289,0	CH ₃ COOCH ₂ CH ₃
283,0		282,8	WC
Nip2	852,8	852,3	Ni
	856,2	856,3	Ni(OH) ₂
	859,9	857,5	NiWO ₄
W4f	31,5	31,0 i 31,5	W
	35,6	35,8	WO ₃
	34,8	34,3	WO _{2,72}

Na površini legure sa molskim udjelom volframa 0,19 prema XPS analizi nikal je prisutan u metalnom obliku i kao hidroksid Ni(OH)₂, a volfram kao metal i kao oksid WO₃. Nakon uklanjanja delimično vezanih oksida sa površine, bombardovanjem jonima argona (ion etching), prisutan je samo delimično redukovan oksid volframa WO_{2,72} dok WO₃ nestaje, što ukazuje na njegovu slabu vezanost za površinu. Količina prisutnog oksida WO₃ se znatno smanjuje sa smanjenjem sadržaja volframa u leguri i povećanjem temperature taloženja. Na površini prevlaka dobijenih na pozitivnijim potencijalima taloženja od strujnog maksimuma (slika 4.4) količina prisutnog oksida WO₃ je znatno veća nego na površini metalnih legura, dobijenih na negativnijim potencijalima taloženja od potencijala strujnog maksimuma. Molski udeo volframa u leguri određen hemijskom analizom je u saglasnosti sa vrednosti dobijenom na osnovu XPS analize.

Značajna količina ugljenika koja je prisutna prema energiji veze odgovara atomu ugljenika vezanom za alkoholnu grupu, atomu ugljenika u karboksilnoj grupi, kao i uobičajeno prisutnom ugljeniku u obliku grafita. Znatno prisustvo ovih vrsta ugljenika na površini i nakon bombardovanja jonima argona ukazuje na adsorpciju verovatno citratnih vrsta tokom taloženja.

Primećuje se i prisustvo malog sadržaja ugljenika u obliku karbida, verovatno WC. Mogućnost ugradnje karbida u prevlaku tokom elektrohemijskog taloženja iz rastvora primećena je i u drugim radovima, posebno iz oksalatnih elektrolita (molski udeo ugljenika je od 0,07 do 0,10).⁶⁶

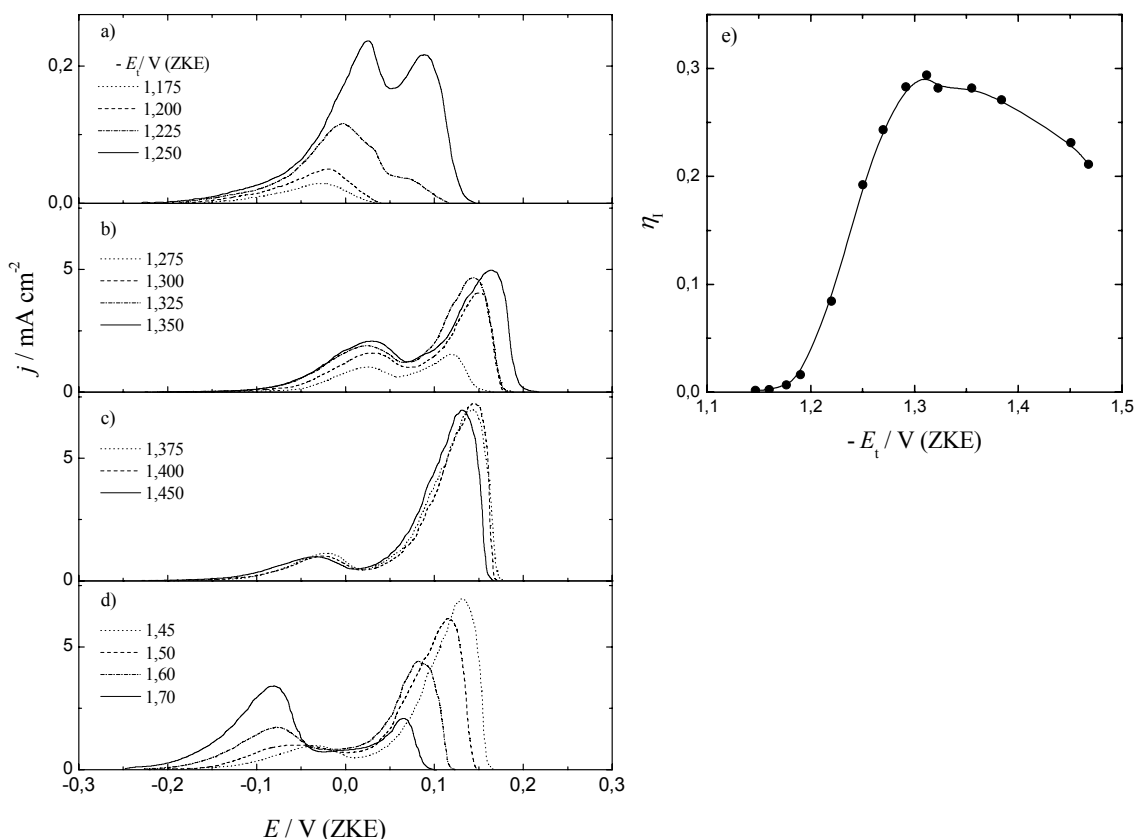
Različiti strujni vrhovi prisutni na voltamogramima rastvaranja legure, dobijeni metodom anodne linearne promene potencijala, hemijski i fazni sastav ukazuju na različitu strukturu legura. Prvi strujni vrh (I), koji se nalazi u oblasti potencijala od -0,13 do -0,05 V (ZKE), verovatno odgovara oksidaciji površinske faze delimično redukovano oksida volframa, npr. $WO_{2,72}$, u niklu i kristala na površini legure sa malim sadržajem volframa. Količina oksidne faze je zanemarljivo mala u poređenju sa količinom naelektrisanja rastvaranja legure. Strujni vrh II na voltamogramu rastvaranja odgovara rastvaranju čvrstog rastvora volframa u niklu. Prisustvo volframa u leguri, molskog udela samo 0,03 dovodi do pomeranja potencijala na kome počinje rastvaranje legure u odnosu na potencijal rastvaranja nikla, kao i do pomeranja maksimuma strujnog vrha rastvaranja za 0,055 V u odnosu na čist nikal. Veći sadržaj volframa u čvrstom rastvoru dovodi do pomeranja strujnog maksimuma prema pozitivnijim potencijalima kao i do većeg sadržaja oksida volframa u oksidnoj fazi pa dolazi do pomeranja potencijala rastvaranja prvog strujnog vrha prema pozitivnijim vrednostima. Oštar strujni vrh (III) sa maksimumom na potencijalu oko 0,11 V (ZKE) po svome karakteru odgovara rastvaranju intermetalnog jedinjenja. Prema hemijskom sastavu legure i faznom dijagramu legure Ni-W u leguri je prisutno intermetalno jedinjenje Ni_4W . Mali strujni vrh (IV) koji se primećuje na potencijalima oko 0,150 V (ZKE) verovatno odgovara rastvaranju čvrstog rastvora volframa u niklu sa većim molskim udelom volframa od 0,20.

4.1.4.2. Uticaj potencijala i gustine struje taloženja na sastav legure

4.1.4.2.1. Uticaj potencijala taloženja na sastav legure

Voltamogrami anodnog rastvaranja prevlaka taloženih u oblasti potencijala od -1,175 do -1,700 V (ZKE), pri količini naelektrisanja redukcije od 4 C cm^{-2} i brzini rotiranja elektrode 1000 o min^{-1} , prikazani su na slici 4.10a - d. Polarizaciona kriva taloženja legure Ni-W, dobijena potenciostatskim pulsevima u opsegu potencijala od -1,175 do -1,70 V (ZKE), brzini rotiranja elektrode 1000 o min^{-1} , iz standardnog amonijačno-citratnog elektrolita prikazana je u obliku zavisnosti $E - \log j$ na slici 4.4.

Na potencijalima pozitivnijim od -1,175 V (ZKE) ne dolazi do taloženja prevlake, odnosno na voltamogramima rastvaranja ne primećuju se anodne struje. Iz amonijačno-citratnih rastvora, istih koncentracija soli kao u elektrolitu za taloženje legure, koji ne sadrži volframatne jone, taloži se metalni nikal i pri pozitivnijim potencijalima od potencijala taloženja legure.



Slika 4.10. a - d). Voltamogrami anodnog rastvaranja legura Ni-W taloženih iz amonijačno-citratnog elektrolita ($\text{pH} = 8,15$) pri različitim potencijalima taloženja; $Q = 4 \text{ C cm}^{-2}$; $\omega_t = 1000 \text{ o min}^{-1}$; $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $v_r = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$; $\omega_r = 0 \text{ o min}^{-1}$; e) koeficijenti iskorišćenja struje taloženja u zavisnosti od potencijala taloženja su dobijeni integracijom voltamograma rastvaranja legura (a-d).

U opsegu potencijala taloženja od -1,175 do -1,225 V (ZKE) dobijaju se nekompaktne prevlake nemetalnog izgleda. Na voltamogramu rastvaranja dobijenih prevlaka prisutan je samo jedan strujni maksimum u oblasti potencijala od -0,025 do 0,025 V (ZKE). Količine naelektrisanja rastvaranja legura odnosno koeficijenti iskorišćenja struje taloženja legure u zavisnosti od potencijala taloženja prikazani su na slici 4.10e. Nekompaktnost prevlake ukazuje na odvojeni rast kristalnih zrna, a veoma mala vrednost iskorišćenja struje taloženja ukazuju na veliki uticaj adsorbovanih vrsta na taloženje metalnog nikla. Minimalna količina naelektrisanja strujnog vrha, koji odgovara oksidnoj fazi - rastvoru oksida volframa u niklu je oko $5,2 \text{ mC cm}^{-2}$. Ako se usvoji da je količina naelektrisanja rastvaranja monosloja nikla $650 \text{ } \mu\text{C cm}^{-2}$,⁷ ova količina naelektrisanja rastvaranja odgovara količini naelektrisanja osam monoslojeva nikla. Na voltamogramu rastvaranja legure, taložene pri potencijalu -1,225 V (ZKE), primećuje se pojava drugog strujnog vrha a količina naelektrisanja ispod prvog strujnog vrha, je oko 23 mC cm^{-2} .

Na potencijalima taloženja negativnijim od -1,275 V (ZKE) dobijaju se kompaktne prevlake legura, koje na voltamogramu rastvaranja imaju dva strujna vrha. Na slici 4.10b primećuje se da na potencijalima taloženja negativnijim od -1,225 V (ZKE) dolazi do oštrog

povećanja količine naelektrisanja taloženja. Debljina dobijenih legura je od 0,1 do 0,35 μm . U oblasti potencijala taloženja legura do -1,35 V (ZKE) raste količina naelektrisanja oba strujna vrha a maksimumi strujnih vrhova se pomeraju prema pozitivnijim potencijalima.

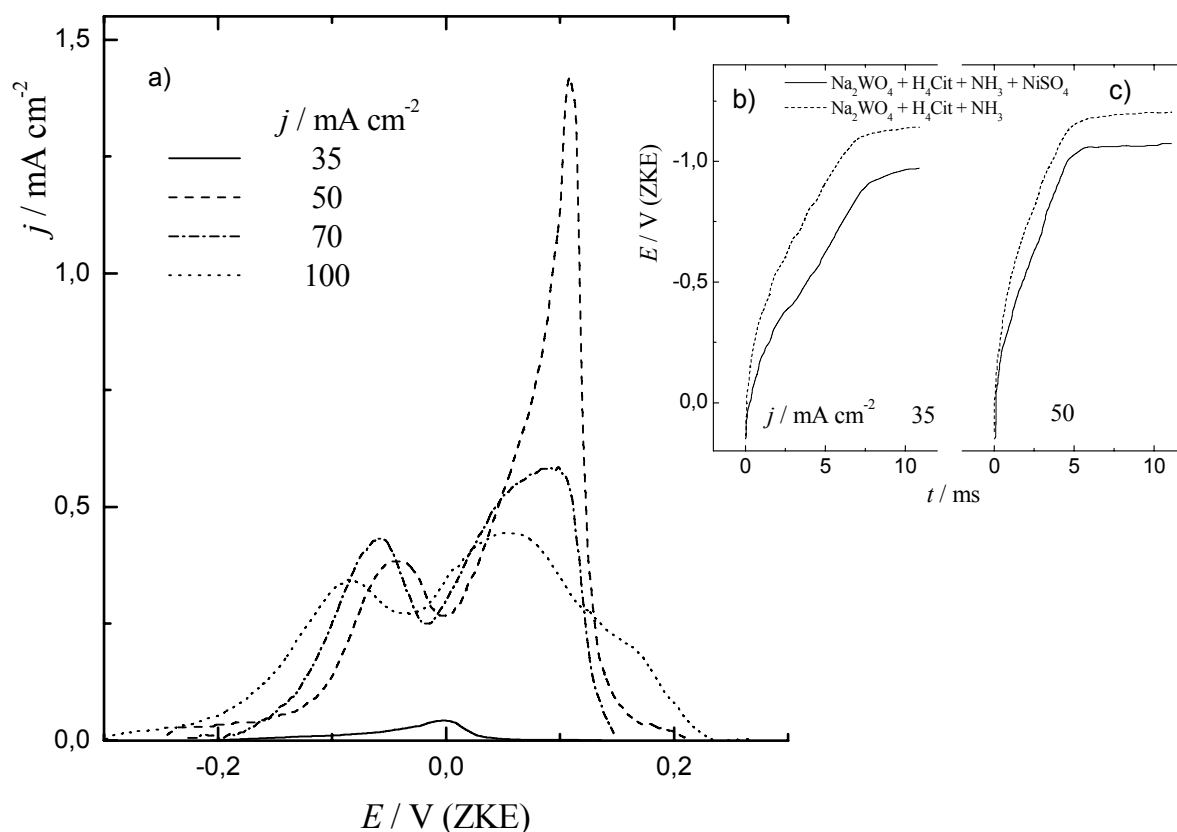
U oblasti potencijala taloženja od -1,375 do -1,450 V (ZKE) količina naelektrisanja ispod prvog strujnog vrha je minimalna što ukazuje da se pri datim uslovima taloži legura sa najvećim sadržajem volframa i homogenog sastava. Količina oksidne faze i kristala sa malim udelom volframa je minimalna. Na negativnijim potencijalima taloženja od -1,45 V (ZKE) dolazi do smanjenja udela volframa u leguri što je praćeno smanjenjem količine naelektrisanja ispod drugog strujnog vrha i povećanjem ispod prvog, pri čemu se strujni maksimumi pomeraju prema negativnijim potencijalima. Ovo pomeranje prvog strujnog vrha je posledica povećanja sadržaja kristala čvrstog rastvora sa malim udelom volframa kao i prilično nehomogenog sastava legure. Nije isključena ni mogućnost olakšanog rastvaranja prevlake usled znatne poroznosti zbog intenzivnijeg izdvajanja vodonika.

Iskorišćenje struje taloženja legura raste pri pomeranju potencijala taloženja prema negativnijim vrednostima do -1,30 V (ZKE), a zatim lagano opada. Iskorišćenje struje taloženja nikla iz amonijačno-citratnog elektrolita, iste koncentracije kao elektrolit za taloženje legure ali bez volframatnih soli, u zavisnosti od potencijala taloženja ima maksimum na istom potencijalu (slika 4.7).

4.1.4.2.2. Uticaj gustine struje taloženja na sastav legure

Voltamogrami anodnog rastvaranja prevlaka taloženih galvanostatskim pulsevima, pri količini naelektrisanja redukcije od 4 C cm^{-2} i brzini rotiranja elektrode 1000 o min^{-1} , prikazani na slici 4.11a. Uticaj gustine struje taloženja je sličan uticaju potencijala taloženja legure.

Pri gustinama struje manjim od 50 mA cm^{-2} dobijaju se nekompaktne prevlake nemetalnog izgleda, a na voltamogramu rastvaranja prevlake je prisutan jedan strujni maksimum. Koeficijent iskorišćenja struje taloženja je manji od 0,01. Pri većoj količini naelektrisanja redukcije (100 C cm^{-2}) i gustini struje 35 mA cm^{-2} , dobija se prevlaka nemetalnog izgleda, od ljubičaste do tamno plave boje. Analizom prevlake XPS metodom (deo 4.1.4.1.) primećeno je da je na površini prisutna velika količina oksida WO_3 , Ni(OH)_2 i metalni nikel. Uklanjanjem slabo vezanih oksida, bombardovanjem površine jonima argona, dobija se površina koja ne sadrži volfram ni u obliku oksida ni u metalnom obliku. To ukazuje da pri niskim vrednostima gustine struje, kao i pri niskim potencijalima taloženja, ne dolazi do redukcije volframa do metalnog stanja a istaložene, delimično redukovane okside volframa je teško detektovati zbog male količine i oksidacije tokom stajanja na vazduhu.¹⁷



Slika 4.11. a) Voltamogrami anodnog rastvaranja Ni-W legura, taloženih iz standardnog amonijačno-citratnog elektrolita (Elektrolit 1 – Tabela 3.3) pri različitim gustinama struje; $Q = 4 \text{ C cm}^{-2}$; $\omega_t = 1000 \text{ o min}^{-1}$; $t = 25^\circ\text{C}$; $v_r = 0,1 \text{ mV s}^{-1}$; $\omega_r = 0 \text{ o min}^{-1}$; b i c) potencijali taloženja u zavisnosti od vremena pri galvanostatskim pulsevima različitih gustina struja u standardnom amonijačno-citratnom elektrolitu i elektrolitu iste koncentracija bez prisustva soli nikla.

Pri gustinama struja 50 mA cm^{-2} i većim dobijaju se legure metalnog izgleda, sa koeficijentom iskorišćenja struje taloženja od oko 0,28. Molski udeo volframa u legurama taloženim pri 50 i 100 mA cm^{-2} je 0,19 odnosno 0,16, što ukazuje da povećanje gustine struje, kao i taloženje na negativnijim potencijalima, dovodi do smanjenja udela volframa u leguri. Na voltamogramu rastvaranja se primećuje nestanak strujnog maksimuma koji odgovara rastvaranju intermetalnog jedinjenja i pomeranje maksimuma rastvaranja čvrstih rastvora prema negativnijim potencijalima. To ukazuje na smanjenje sadržaja oksida volframa i metalnog volframa u leguri. Ispitivanje morfologije površine ukazuje da dolazi i do prisustva krupnijih granula sa smanjenim sadržajem volframa odnosno do povećanja nehomogenosti legure (deo 4.1.5).

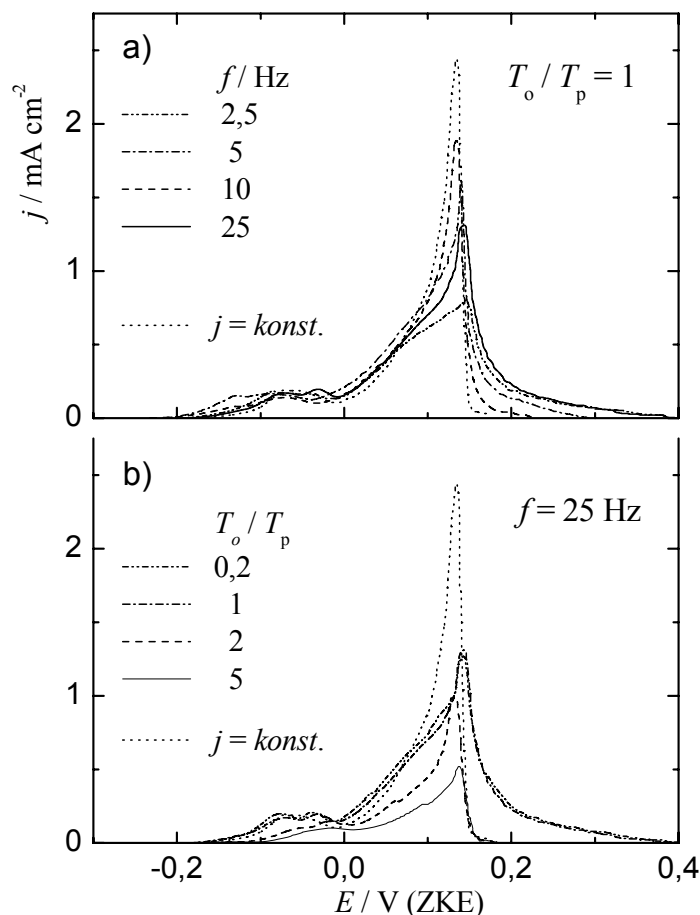
Odigravanje reakcija na površini elektrode tokom početnih trenutaka taloženja Ni-W legura ispitivano je zadavanjem galvanostatskih pulseva i analizom dobijene zavisnosti potencijala od vremena. Izabrane su dve vrednosti gustine struje; jedna odgovara taloženju oksidne faze (35 mA cm^{-2}), a druga taloženju metalne legure (50 mA cm^{-2}). Dobijeni rezultati su prikazani na slici 4.11b i c. Pri galvanostatskim pulsevima u elektrolitu za taloženje legure

vrednosti potencijala su pozitivnije u odnosu na iste vrednosti u elektrolitu iste koncentracije ali bez prisustva soli nikla. Pri strujnom puls u elektrolitu za taloženje legure primećuju se dva prelaza što ukazuje na odigravanje dva procesa. Pri galvanostatskom puls dolazi do delimične redukcije volframatnih jona i formiranja sloja oksida / hidroksida volframa na površini electrode, zatim izdvajanja vodonika a kada su u elektrolitu prisutne soli nikla dolazi i do taloženja nikla. Smanjenje vrednosti potencijala pri galvanostatskim pulsevima u elektrolitu za taloženje legure u odnosu na iste vrednosti u elektrolitu iste koncentracije ali bez prisustva soli nikla ukazuju na smanjenje otpornosti formiranog sloja. Tako taloženje nikla znatno menja strukturu sloja oksida / hidroksida volframa, dovodi do povećanja provodnosti sloja i utiče na dalji tok reakcija. Pri gustini struje 35 mA cm^{-2} struktura sloja oksida / hidroksida volframa je prilično kompaktna što sprečava taloženje nikla, tako da je parcijalna struja taloženja nikla mala i smanjuje se tokom vremena, a reakcija izdvajanja vodonika je dominantna reakcija. Pri gustini struje 50 mA cm^{-2} struktura sloja oksida / hidroksida volframa je prilično narušena, dolazi do smanjenja površinske koncentracije oksida što dovodi do smanjenja uticaja na parcijalnu struju taloženja nikla kao i znatnog smanjenja parcijalne struje reakcije izdvajanja vodonika.

4.1.4.2.3. Uticaj parametara pulsirajuće struje taloženja na sastav legure

Prevlake Ni-W legure su taložene pulsirajućim režimima taloženja pri srednjoj vrednosti gustine struje 70 mA cm^{-2} na rotirajućoj disk elektrodi od zlata. Uticaj frekvencije, u opsegu od 2,5 do 25 Hz, kao i odnosa vremena pauze i pulsa taloženja od 0,2 do 5, na voltamogram rastvaranja legure prikazan je na slici 4.12a - b. Dobijene prevlake su kompaktne i fino granulirane što je karakteristično za uslove taloženja gde prenos mase nema značajnu ulogu, odnosno kada je primenjena struja taloženja tokom pulsa znatno manja u odnosu na graničnu gustinu struje taloženja.⁹³ Morfologija legura taloženih pulsirajućom strujom, pri istim parametrima kao legure čiji su voltamogrami rastvaranja prikazani na slici 4.12 i debljine veće od $15 \mu\text{m}$, biće prikazana u delu 4.2.

Legura taložena pri frekvenciji 50 Hz i odnosu vremena pauze i pulsa 1 ima dendritnu strukturu pa nije uzeta u obzir za dalja ispitivanja. Prevlaka legure, taložena pri frekvenciji 25 Hz i odnosu vremena pauze i pulsa taloženja 10, nema kompaktnu strukturu već odvojena kristalna zrna i veoma malo iskorišćenje struje taloženja. Prema izgledu ona je ista kao prevlake taložene konstantnim režimima taloženja u oblasti potencijala pozitivnijim od potencijala maksimuma na polarizacionoj krivoj taloženja legure (slika 4.4). Ova prevlaka takođe nije uzeta u obzir za dalja ispitivanja.

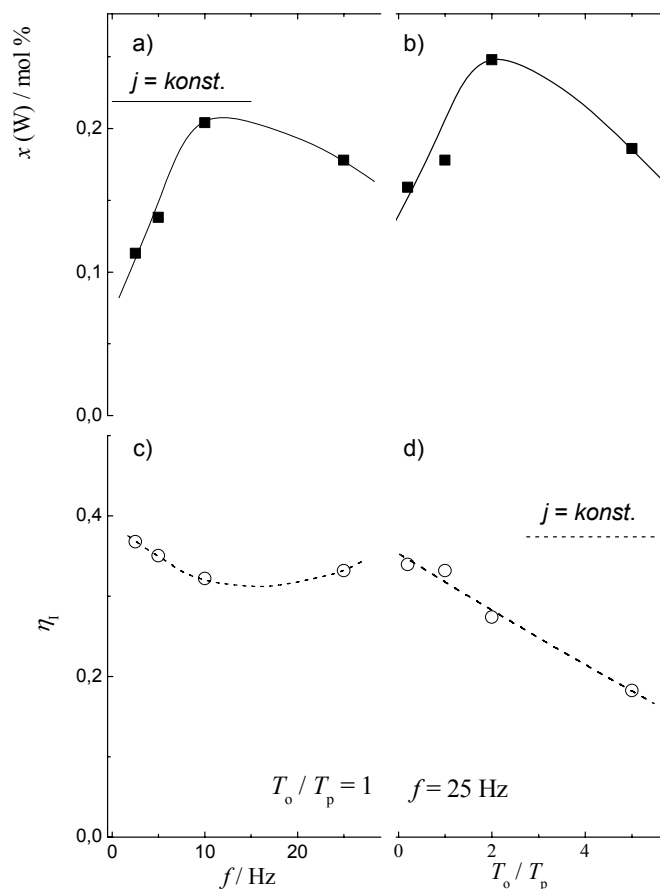


Slika 4.12. Voltamogrami rastvaranja legura dobijenih pulsirajućom strujom taloženja iz amonijjačno-citratnog elektrolita (Elektrolit 1 – Tabela 3.3): a) u zavisnosti od frekvencije taloženja; b) u zavisnosti od odnosa vremena pauze i pulsa; $j_{sr} = 70 \text{ mA cm}^{-2}$; $Q_t = 4 \text{ C cm}^{-2}$; $\omega_t = 1000 \text{ o min}^{-1}$; $t = 35 \text{ }^\circ\text{C}$; $v_r = 0,1 \text{ mV s}^{-1}$; $\omega_r = 0 \text{ o min}^{-1}$.

Molski udeo volframa u legurama u zavisnosti od parametara pulsirajuće struje je prikazan na slici 4.13a i b). Na slikama 4.12 i 4.13 je prikazan voltamogram rastvaranja i kao i molski udeo volframa u leguri taloženoj pri konstantnoj gustini struje, 70 mA cm^{-2} .

Legure taložene pulsirajućom strujom imaju manji udeo volframa od legure taložene konstantnom strujom, osim u slučaju kada se legura taloži pri frekvenciji 25 Hz i odnosu vremena pauze i pulsa taloženja 2. Povećanje frekvencije i povećanje odnosa vremena pauze i pulsa taloženja dovode do povećanja udela volframa u leguri. Prema voltamogramima rastvaranja legure taložene pulsirajućom strujom sadrže čvrst rastvor volframa u niklu i intermetalno jedinjenje Ni_4W a rastvaranje legura na potencijalima pozitivnijim od 0,17 V (ZKE) ukazuje i na mogućnost prisustva faza bogatijih volframom. Prema voltamogramima rastvaranja legura, razvučen talas verovatno odgovara rastvaranju čvrstog rastvora. Količina naelektrisanja ispod strujnog vrha (I), koji odgovara rastvaranju čvrstog rastvora oksida volframa u metalnom niklu i rastvaranju kristalnih zrna sa malim udelom volframa, smanjuje se sa

povećanjem frekvencije i povećanjem odnosa pauze i pulsa taloženja. To ukazuje na povećanje homogenosti dobijenih legura.



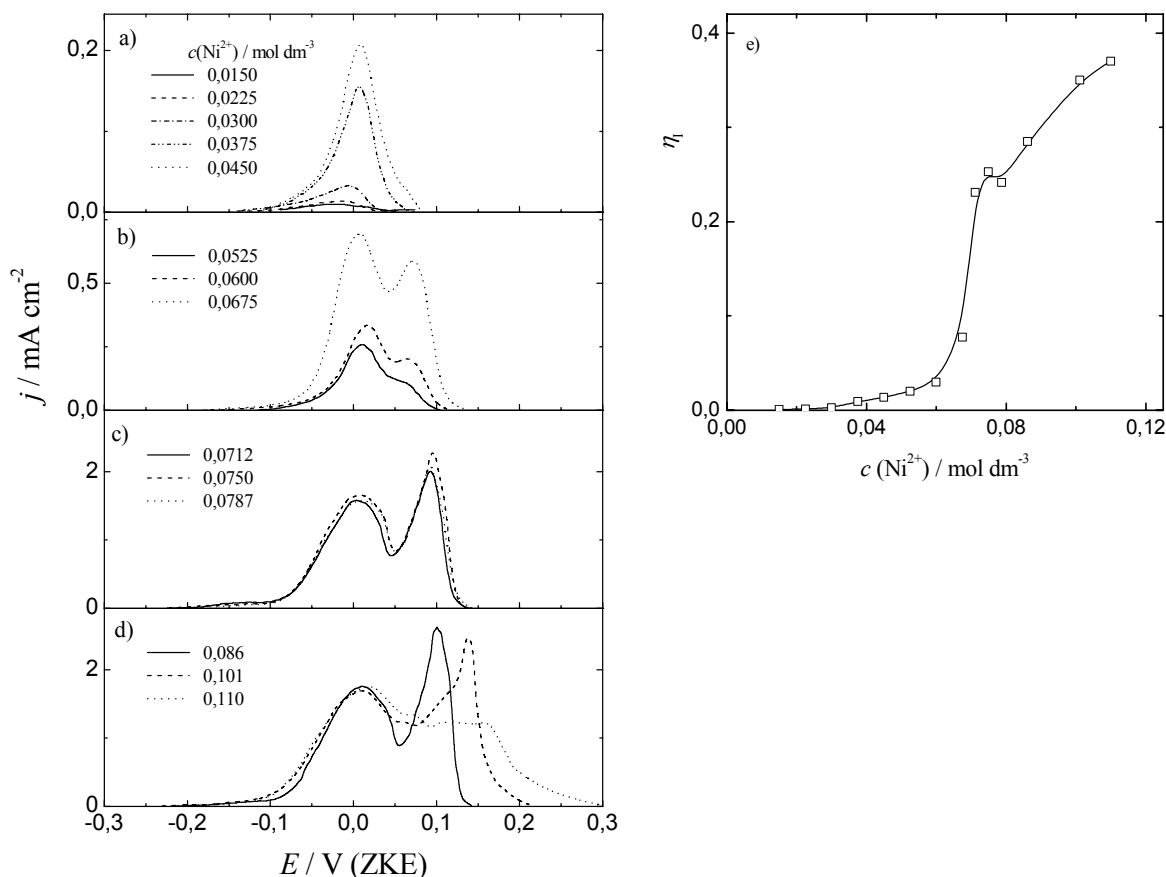
Slika 4.13. Molni udeo volframa u leguri i iskorišćenje struje taloženja legure Ni-W iz amonijačno-citratnog elektrolita (Elektrolit 1 – Tabela 3.3) u zavisnosti od: a i c) frekvencije; b i d) odnosa vremena pauze i pulsa tokom taloženja legura pulsirajućom strujom taloženja; $j_{sr} = 70 \text{ mA cm}^{-2}$; $Q = 190 \text{ C cm}^{-2}$; $\omega_t = 1000 \text{ o min}^{-1}$.

Na slici 4.13c i d) prikazana su iskorišćenja struje taloženja legura u zavisnosti od parametara taloženja. Povećanje frekvencije i povećanje odnosa vremena pauze i pulsa dovode do smanjenja iskorišćenja struje taloženja legure.

Uticao parametara pulsirajuće struje na parcijalne struje taloženja nikla i volframa je detaljnije opisan u delu 4.1.5.2.

4.1.4.3. Uticaj koncentracije nikla u rastvoru na sastav legure

Uticao koncentracije soli nikla u elektrolitu za taloženje na voltamogramme rastvaranja legura prikazan je na slici 4.14a - d. Na slici 4.14e prikazani su koeficijenti iskorišćenja struje taloženja u zavisnosti od koncentracije soli nikal(II)-jona u elektrolitu.



Slika 4.14. a-d). Voltamogrami anodnog rastvaranja Ni-W legura taloženih iz amonijačno-citratnog elektrolita istih koncentracija kao Elektrolit 1 – Tabela 3.3, pri različitim koncentracijama soli nikla u elektrolitu; $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = 2 \text{ C cm}^{-2}$; $\omega_r = 1000 \text{ o min}^{-1}$; $t = 25^\circ\text{C}$; $v_r = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$; $\omega_c = 0 \text{ o min}^{-1}$; e) Koeficijenti iskorišćenja struje taloženja dobijeni integracijom voltamograma rastvaranja legura, prikazanih na slikama a-d).

Iz amonijačno-citratnog elektrolita koji ne sadrži nikal(II)-jone ne dolazi do taloženja metalne prevlake na podlozi od zlata pri gustini struje 50 mA cm^{-2} . Pri koncentracijama nikal(II)-jona u elektrolitu za taloženje od $0,015$ do $0,045 \text{ mol dm}^{-3}$ dolazi do taloženja nekompaktne prevlake, koja sadrži oksidnu fazu, rastvor volfram(VI)- i nikal(II)-oksida u metalnom niklu, sa veoma malim koeficijentom iskorišćenja struje taloženja, manjim od $0,01$. Na voltamogramu rastvaranja prisutan je samo jedan strujni vrh sa maksimumom na potencijalu $0,00 \text{ V}$ (ZKE) i maksimalnom količinom naelektrisanja 27 mC cm^{-2} . Sa povećanjem koncentracije soli nikla od $0,0525$ do $0,0675 \text{ mol dm}^{-3}$ pojavljuje se i drugi strujni vrh, a koeficijent iskorišćenja struje taloženja raste do $0,075$. Dalje povećanje koncentracije dovodi do taloženja kompaktnih metalnih prevlaka, a koeficijent iskorišćenja struje taloženja se povećava od $0,22$ do $0,35$. Na voltamogramima rastvaranja mogu se zapaziti dva razdvojena strujna vrha.

U oblasti koncentracija od $0,071$ do $0,079 \text{ mol dm}^{-3}$ količina naelektrisanja oba strujna vrha je konstantna. Na voltamogramima rastvaranja legura taloženih iz elektrolita koncentracije soli nikla iznad $0,086 \text{ mol dm}^{-3}$ dolazi do povećanja količine naelektrisanja drugog strujnog vrha

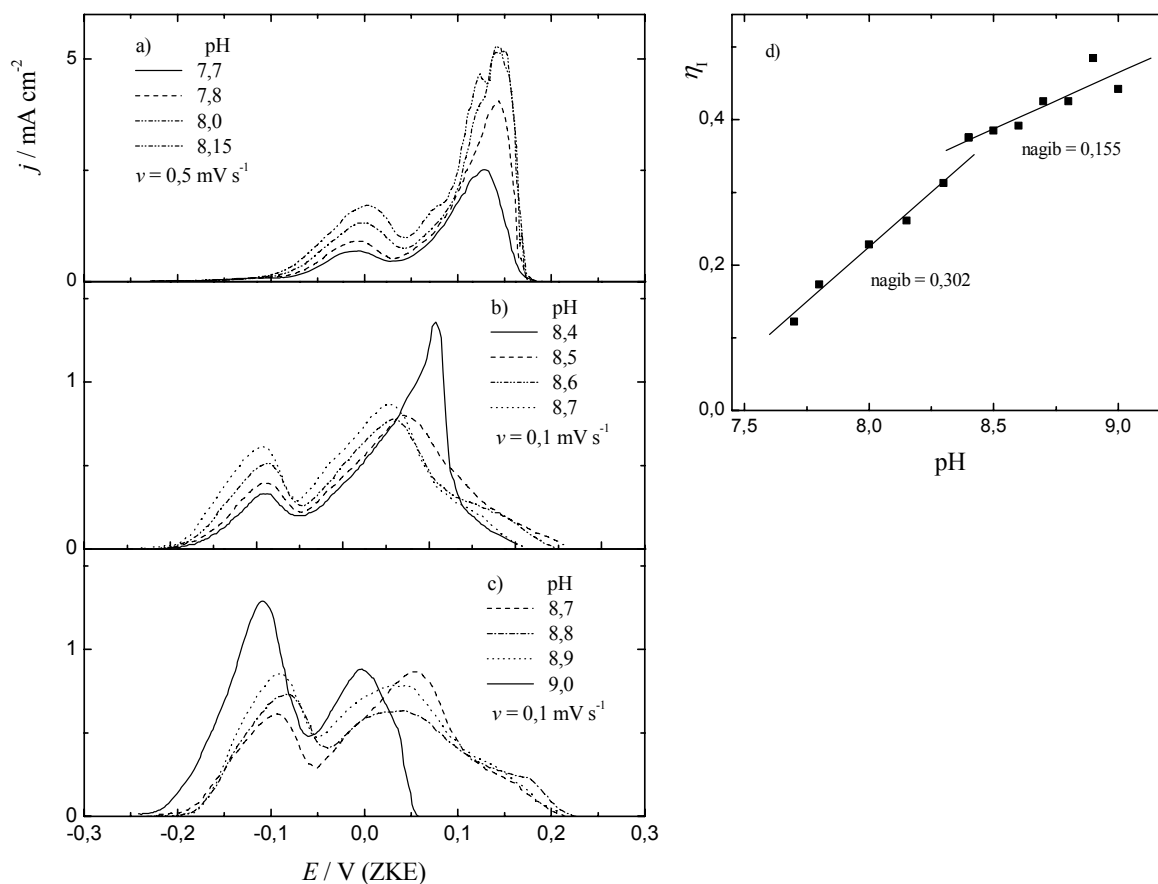
i pomeranja prema pozitivnijim potencijalima. Prema hemijskoj analizi legura, taloženih iz elektrolita sa koncentracijom nikal-sulfata 0,075 i 0,110 mol dm⁻³, molski udeo volframa u leguri je 0,19 odnosno 0,21. To ukazuje da povećanje koncentracije nikal(II)-sulfata u elektrolitu dovodi do povećanja sadržaja volframa u leguri.

4.1.4.4. Uticaj koncentracije amonijaka i pH vrednosti elektrolita za taloženje na sastav legure

Iz rastvora citrata sa niklom, istih koncentracija kao standardni amonijačno-citratni elektrolit, ali bez prisustva soli volframata i NH₃, ne dolazi do taloženja nikla pri gustini struje 50 mA cm⁻², pri kojoj dolazi do taloženja nikla kao i legure Ni-W iz rastvora koji sadrži NH₃. Iz istog elektrolita, ali pri pH vrednosti 10, do taloženja nikla dolazi tek pri znatno većim gustinama struje. Pri datom odnosu koncentracija $c(\text{Ni}^{2+}) : c(\text{HCit}^{3-})$ i pH vrednosti dolazi do stvaranja dicitratnog kompleksa nikla. Dicitratni nikla(II)-kompleks se ne redukuje tokom katodne polarizacije zbog velike stabilnosti³⁴ već se redukuje monocitratni kompleks^{34,38,43,47-49}. To je u saglasnosti sa rezultatima prikazanim u delu 4.1.1, da dodatak amonijaka u rastvor nikla i citrata dovodi do formiranja amonijačno-citratnog kompleksa nikla iz koga je redukcija nikla olakšana.

Uticaj pH elektrolita na taloženje legure Ni-W ispitan je u opsegu 7,7 do 9,0 iz amonijačno-citratnog elektrolita (Elektrolit 1 - Tabela 3.3). pH vrednost je podešavana dodavanjem amonijaka. Legure su taložene galvanostatski do količine naelektrisanja 4 C cm⁻². Voltamogrami rastvaranja dobijenih legura prikazani su na slici 4.15a - c. Zavisnost iskorišćenja struje taloženja od pH elektrolita za taloženje prikazana je na slici 4.15d.

Povećanje pH vrednosti dovodi do povećanja naelektrisanja oba strujna vrha, što ukazuje da se povećava količina prisutne oksidne faze kao i čvrstog rastvora i intermetalnog jedinjenja. Može se primetiti da do pH 8,4 dolazi do linearnog povećanja koeficijenta iskorišćenja struje taloženja (nagib iznosi 0,302) i povećanja količine naelektrisanja oba strujna vrha. Iznad pH 8,4 količina naelektrisanja prvog strujnog vrha raste i pomera se prema negativnijim potencijalima a drugi strujni vrh postaje razvučen, uz nestajanje strujnog vrha koji ukazuje na prisustvo intermetalnog jedinjenja. Sve ovo ukazuje da dolazi do smanjenja sadržaja volframa u leguri. Istovremeno, u ovoj oblasti pH vrednosti, dolazi do linearnog povećanja koeficijenta iskorišćenja struje taloženja, međutim, sa promenjenim nagibom (0,155). Pri pH vrednosti 9,0 dolazi do naglog povećanja količine naelektrisanja prvog strujnog vrha i istovremeno naglog smanjenja količine naelektrisanja drugog strujnog vrha uz bitno pomeranje maksimuma oba strujna vrha prema negativnijim vrednostima. To ukazuje na veliko smanjenje sadržaja volframa u leguri u odnosu na legure taložene pri nižim pH vrednostima.



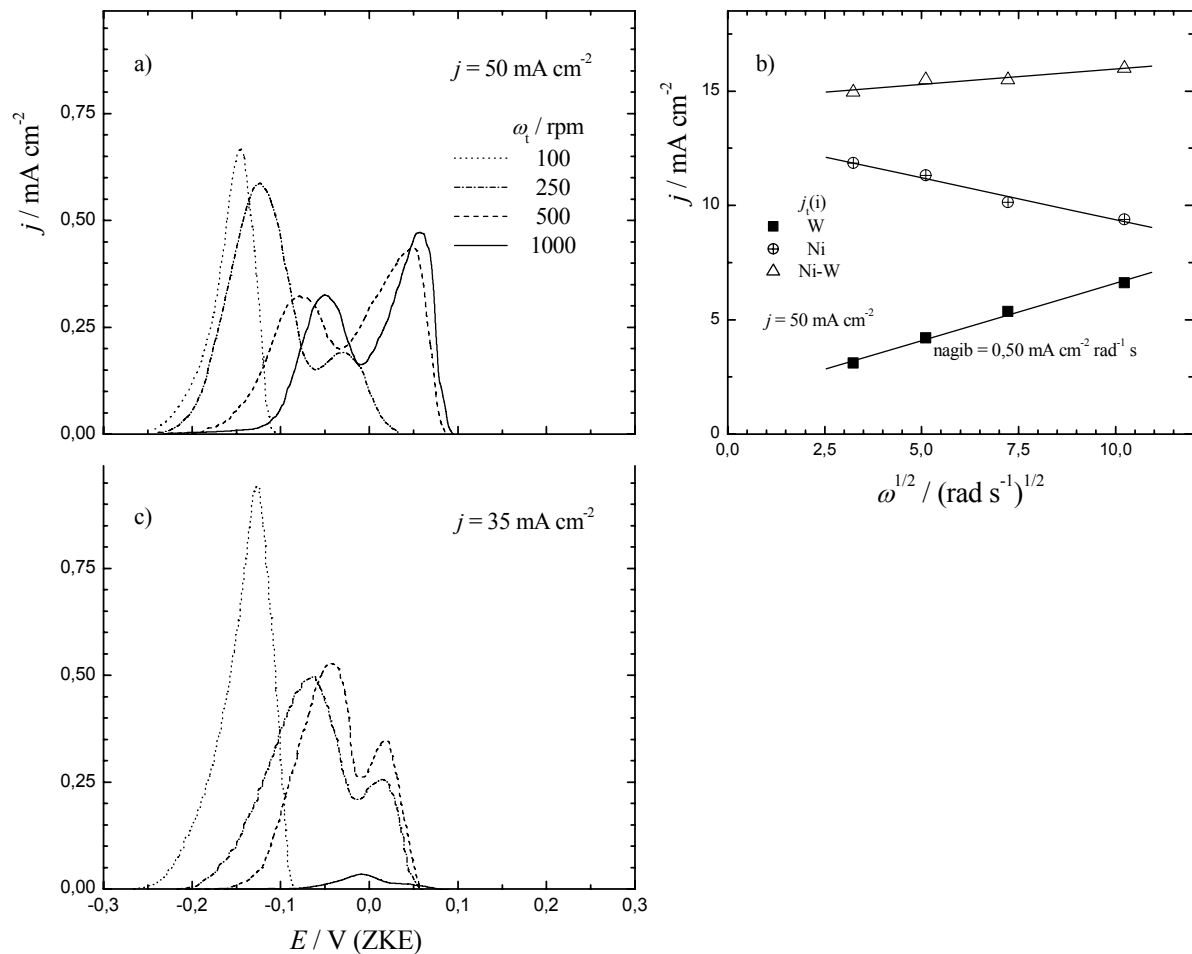
Slika 4.15. a - c) Voltamogrami anodnog rastvaranja Ni-W legura taloženih iz amonijum-citratnog elektrolita pri različitim pH vrednostima; $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$; $Q = 4 \text{ C cm}^{-2}$; $\omega_t = 1000 \text{ o min}^{-1}$; $t_t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $\omega_r = 0 \text{ o min}^{-1}$; d) Koeficijenti iskorišćenja struje taloženja legura u zavisnosti od pH dobijeni inegracijom voltamograma rastvaranja dobijenih legura, prikazanih na slikama a-c).

Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa rezultatima apsorpcione spektrofotometrijske analize sastava elektrolita za taloženje legure u zavisnosti od pH vrednosti, što je prikazano u delu 4.1.1 (slika 4.3). Apsorpcioni spektri rastvora za taloženje legure ukazuju da povećanje pH vrednosti dovodi do povećanja koncentracije amonijačno-citratnog kompleksa nikla. Istovremeno, povećanje pH vrednosti dovodi do smanjenja koncentracije protonovanih citratno-volframatnih kompleksnih jona sa više od jednog protona. Uticaj pH vrednosti na koncentraciju i sastav pomenutih kompleksa u elektrolitu ima za posledicu promenu vrednosti nagiba koeficijenta iskorišćenja struje taloženja u zavisnosti od pH vrednosti.

4.1.4.5. Uticaj brzine rotiranja elektrode na sastav legure

Uticaj brzine rotiranja elektrode na sastav legure, taložene iz amonijum-citratnog elektrolita (pH = 8,15), pri gustini struje 50 i 35 mA cm^{-2} , ispitivan je u opsegu od 100 do 1000 o min^{-1} . Ove vrednosti gustine struje su izabrane kao vrednosti pri kojima se taloži metalna legura (50 mA cm^{-2}) odnosno „oksidna faza” (35 mA cm^{-2}). Pri gustinama struje između ove dve vrednosti površina elektrode je u sredini pokrivena oksidnim slojem a po obodu metalnom

legurom što ukazuje na veliku osetljivost procesa redukcije na transportne fenomene. Voltamogrami rastvaranja legura u zavisnosti od brzine rotiranja pri taloženju prikazani su na slici 4.16a.



Slika 4.16. Voltamogrami anodnog rastvaranja Ni-W legura, taloženih iz amonijačno-citratnog elektrolita (Elektrolit 1 – Tabela 3.3) pri različitim brzinama rotiranja elektrode i pri gustinama struje 50 i 35 mA cm⁻²; Q = 4 C cm⁻²; t = 25 °C; v_r = 0,1 mV s⁻¹; ω_r = 0 o min⁻¹.

Sa povećanjem brzine rotiranja elektrode povećava se sadržaj volframa u leguri, odnosno dolazi do taloženja faza bogatijih volframom. Vrednosti struja taloženja legure, parcijalnih struja taloženja volframa i nikla u zavisnosti od brzine rotiranja izračunate na osnovu količine naelektrisanja rastvaranja legura i hemijskog sastava legura, uzimajući u obzir da se pri rastvaranju nikla i volframa otpušta dva odnosno šest elektrona, korišćenjem jednačina

$$j(\text{Ni - W}) = \eta_l \cdot j \quad (4.2)$$

$$j(\text{W}) = \frac{3 \cdot \eta_l \cdot j \cdot x(\text{W})}{(1 + 2 \cdot x(\text{W}))} \quad (4.3)$$

$$j(\text{Ni}) = j(\text{Ni - W}) - j(\text{Ni}) = \frac{\eta_l \cdot j - \eta_l \cdot j \cdot x(\text{W})}{(1 + 2 \cdot x(\text{W}))} \quad (4.4)$$

Vrednosti struja taloženja legure, parcijalnih struja taloženja volframa i nikla prikazane su na slici 4.16b, kao zavisnost $j - \omega^{1/2}$, odnosno Levičeva zavisnost. Sa povećanjem brzine rotiranja struja taloženja volframa raste, zavisnost $j - \omega^{1/2}$ je linearna a vrednost odsečka $1,6 \text{ mA cm}^{-2}$. Povećanje brzine rotiranja elektrode tokom taloženja legure dovodi do smanjenja parcijalne struje taloženja nikla. Isti efekat je primećen i tokom taloženja čistog nikla, slika 4.7.

Uticaj brzine rotiranja elektrode na voltamogram rastvaranja legura, taloženih pri gustini struje 35 mA cm^{-2} , prikazan je na slici 4.16b. Pri brzini rotiranja elektrode 1000 o min^{-1} dolazi do taloženja „oksidne faze”, čvrst rastvor oksida / hidroksida u niklu, sa malim iskorišćenjem struje taloženja. Smanjenje brzine rotiranja elektrode dovodi do taloženja kompaktne prevlake legure. Pomeranje maksimuma potencijala rastvaranja faza prema negativnijim potencijalima ukazuje da se molski udeo volframa smanjuje sa smanjenjem brzine rotiranja elektrode. Apsorpciona spektrofotometrijska analiza i literaturni podaci²⁵ ukazuju da je mala koncentracija protonovanih kompleksa volframata i citrata, koji se lako redukuju do metalnog stanja. Pri intenzivnom taloženju nikla dolazi do redukcije volframatno-citratnih kompleksa sa više od jednog protona, a proces redukcije je difuziono kontrolisana reakcija u datoj oblasti brzina rotiranja.

4.1.4.6. Uticaj temperature taloženja na sastav legure

Legure su taložene iz amonijačno-citratnog elektrolita (Elektrolit 1 – Tabela 3.3) pri temperaturama elektrolita 25 i 35°C i gustinama struja 50 i 70 mA cm^{-2} . Rezultati ukazuju da povećanje temperature taloženja dovodi do povećanja vrednosti struje pri kojoj dolazi do taloženja kompaktne prevlake legure. Tako se pri temperaturi 25°C metalne legure talože pri gustini struje većoj od 45 mA cm^{-2} a pri temperaturi 35°C pri gustini struje većoj od 60 mA cm^{-2} . Odnosno, povećanje temperature taloženja od 25 do 35°C dovodi do pomeranja strujnog maksimuma na polarizacionoj krivoj taloženja legure prema negativnijim potencijalima i povećanja vrednosti struje maksimuma (slika 4.4).

Povećanje temperature taloženja legure od 25 do 35°C , na elektrodi u vertikalnom položaju i bez rotiranja, pri gustini struje 50 mA cm^{-2} , dovodi do povećanja molskog udela volframa u leguri od $0,11$ do $0,14$. Pri tom dolazi do povećanja koeficijenta iskorišćenja struje taloženja od $0,32$ do $0,40$. Povećanje temperature od 25 do 35°C , pri gustini struje taloženja 70 mA cm^{-2} i brzini rotiranja elektrode 1000 o min^{-1} , dovodi do povećanja molskog udela volframa u leguri od $0,19$ do $0,22$ a koeficijent iskorišćenja struje taloženja od $0,26$ do $0,31$.

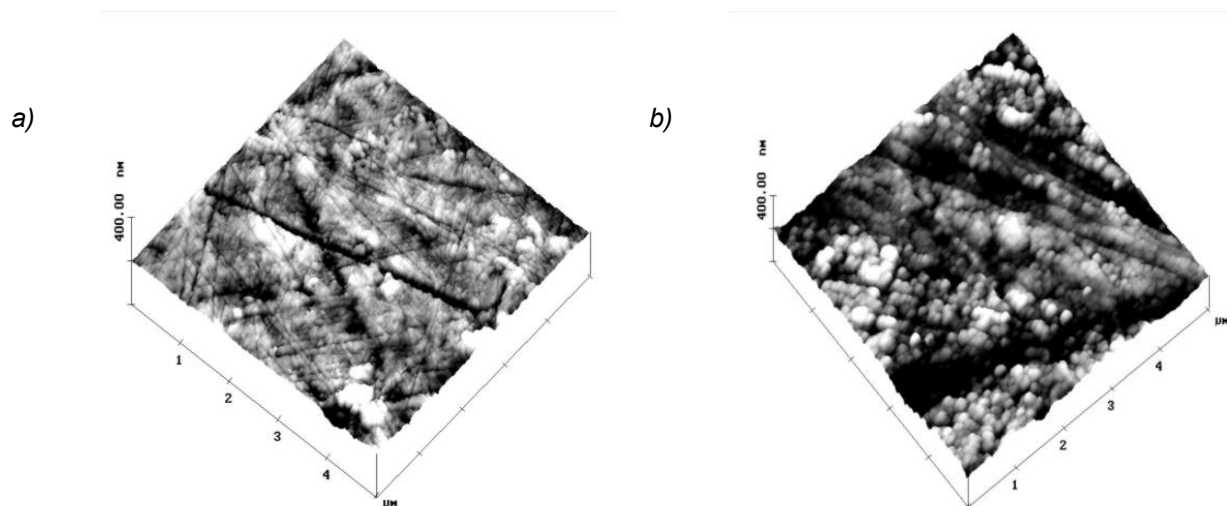
Temperatura taloženja utiče na taloženje legure Ni-W na dva načina:

- narušavanje strukture sloja oksida / hidroksida volframa stvorenog na površini elektrode je otežano pri većim temperaturama pa se metalne legure talože pri većim gustinama struje taloženja;
- pri taloženju kompaktne prevlake legure povećanje temperature dovodi do povećanja parcijalnih struja taloženja oba metala.

Povećanje iskorišćenja struje taloženja nikla sa povećanjem temperature se prema literaturnim podacima^{11,12} objašnjava smanjenjem sadržaja uključenog vodonika koji sprečava taloženje metala. S obzirom da je taloženje volframa difuziono kontrolisano, slika 4.17b, povećanje parcijalne struje taloženja sa povećanjem temperature je verovatno posledica intenzivnijeg kretanja elektroaktivnog jona. Promena entalpije nastajanja elektrohemijski aktivnog kompleksa je negativna, tj. proces je egzoterman²⁵, pa je malo verovatno da koncentracija kompleksa raste sa povećanje temperature .

4.1.5. Karakterizacija površine legura Ni-W metodom mikroskopije atomskih sila

Uticaj parametara taloženja legura na morfologiju prvelaka legura ispitivan je metodom mikroskopije atomskih sila (AFM). Na slici 4.17a je prikazana morgologija površine podloge, zlata, pre taloženja legure, snimljena metodom mikroskopije atomskih sila.

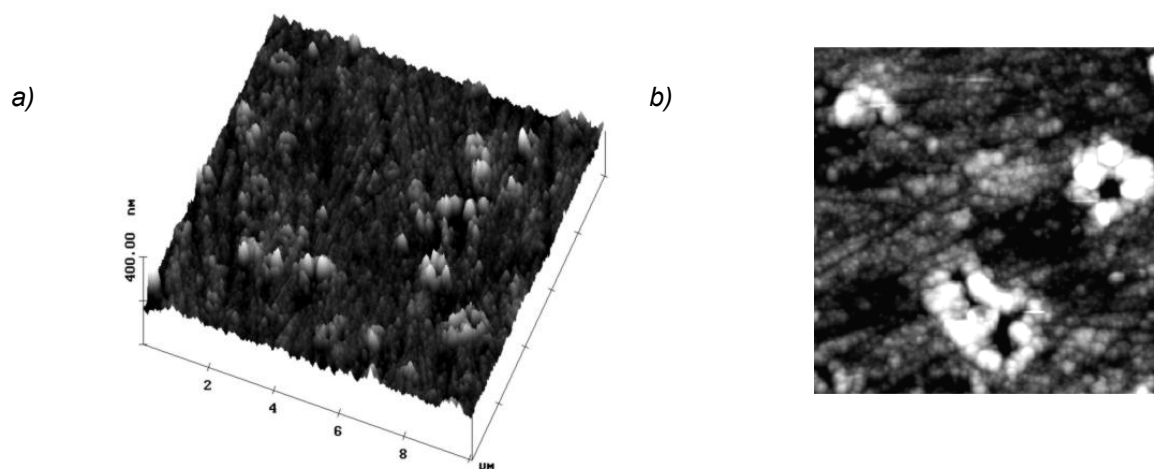


Slika 4.17. AFM slike: a) podloge, Au; b) oksidne prevlake ($j = 35 \text{ mA cm}^{-2}$; $Q = 100 \text{ C cm}^{-2}$; $t_t = 22^\circ\text{C}$; $\omega_t = 1000 \text{ o min}^{-1}$).

Primećuju se brojne brazde i risevi, koji su posledica poliranja elektrode pre taloženja legure. Na slici 4.17b je prikazana morfologija površine prevlake, koja je dobijena pri gustini struje taloženja 35 mA cm^{-2} i količini naelektrisanja 100 C cm^{-2} . Dobijena prevlaka prema analizi prevlake elektronskom spektroskopijom X-zracima (deo 4.1.4.1.) i prema obliku i

položaju strujnog vrha na voltamogramu anodnog rastvaranja predstavlja čvrst rastvor volframa(VI)- i nikal(II)-oksida u niklu. Koeficijent iskorišćenja struje taloženja oksidne prevlake je veoma mali, samo 0,004, a debljina prevlake je 120 nm. Poređenje slika 4.17a i 4.17b ukazuje na veliki uticaj teksture podloge i granulasti rast mikrostruktura.

Na slici 4.18a-b prikazana je morfologija površine legure, sa molskim udelom volframa od 0,16, snimljena metodom mikroskopije atomskih sila. Legura je taložena pri gustini struje 100 mA cm^{-2} , na sobnoj temperaturi, i brzini rotiranja elektrode 1000 o min^{-1} (odgovarajući voltamogram rastvaranja legure prikazan je na slici 4.11a). Debljina metalnih prevlaka je veća od 300 nm i tekstura podloge nema uticaj na morfologiju prevlaka.

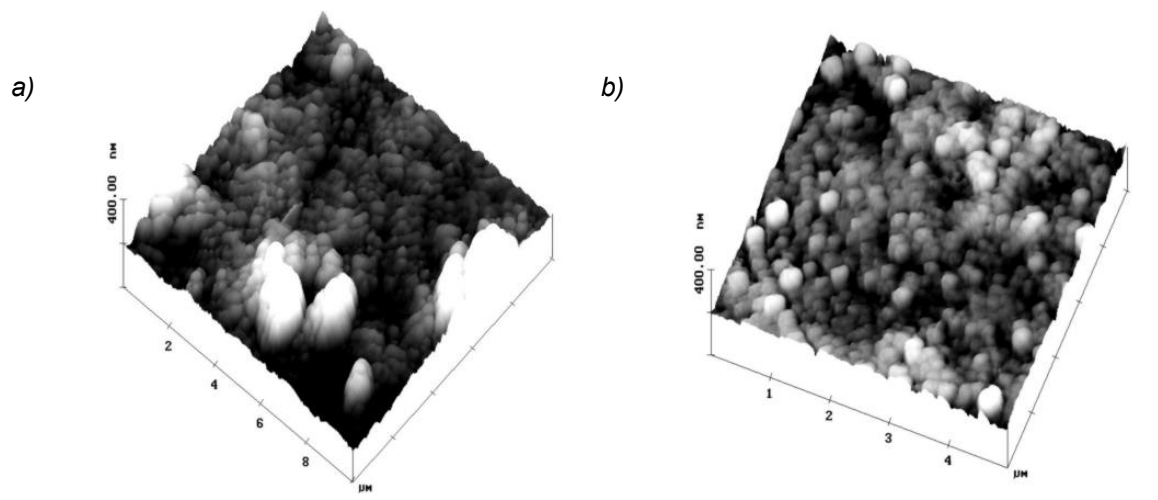


Slika 4.18. Trodimenzionalna slika površine elektrohemijski taloženih Ni-W legura, snimljena metodom mikroskopije atomskih sila legure: legure $x(W) = 0,16$; a) pogled sa strane; b) pogled odozgo; $j = 100 \text{ mA cm}^{-2}$; $t_t = 22^\circ\text{C}$; $\omega_t = 1000 \text{ o min}^{-1}$; $Q = 4 \text{ C cm}^{-2}$.

Površina je uglavnom pokrivena fino granulisanim zrnima legure a na pojedinim mestima, gde su bili zakačeni mehuri vodonika, formirane su pore. Neposredno oko pore formirane su znatno veće granule, sa većom veličinom zrna u odnosu na okolna zrna. Pora zajedno sa zrnima u neposrednoj okolini podseća na vulkan, u čijem se centru intenzivno izdvaja vodonik tokom taloženja legure a u neposrednoj blizini dolazi do brzog rasta zrna.

Na slici 4.19a prikazana je površina legure sa molskim udelom volframa 0,19, taložena pri gustini struje 50 mA cm^{-2} , količini naelektrisanja 10 C cm^{-2} , brzini rotiranja elektrode 1000 o min^{-1} i temperaturi od 22°C . Voltamogram rastvaranja legure, taložene pri istim parametrima, prikazan je na slici 4.8a a difraktogram X-zraka ove legure prikazan je na slici 4.9a. Prema hemijskom sastavu, difraktogramu X-zraka i voltamogramu rastvaranja legura sadrži intermetalno jedinjenje i čvrst rastvor sa udelom volframa u niklu manjim od 0,20. Intermetalno jedinjenje je sitnozrno. Prisutna kristalna faza ima znatno manji udeo volframa a njen sadržaj u leguri je mali. Brži rast zrna u neposrednoj blizini pore u odnosu na okolna zrna se nastavlja

tokom taloženja veće količine naelektrisanja. Prema slikama 4.18a i 4.19a, sa smanjenjem gustine struje taloženja dolazi do smanjenja broja prisutnih pora na površini legure.



Slika 4.19. Trodimenzionalna slika površine elektrohemijski taloženih Ni-W legura, snimljena metodom mikroskopije atomskih sila legure: a) $x(W)=0,19$; $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$; $t_t = 22^\circ\text{C}$; $\omega_t = 1000 \text{ o min}^{-1}$; $Q = 10 \text{ C cm}^{-2}$; b) $x(W)=0,14$; $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$; $t_t = 35^\circ\text{C}$; $\omega_t = 0 \text{ o min}^{-1}$ - vertikalna elektroda bez rotiranja; $Q = 4 \text{ C cm}^{-2}$.

Na slici 4.19b prikazana je morfologija površine legure sa molskim udelom volframa od 0,14, snimljena metodom mikroskopije atomskih sila. Legura je taložena pri gustini struje 50 mA cm^{-2} , temperaturi od 35°C , na vertikalnoj elektrodi bez rotiranja (odgovarajući voltamogram rastvaranja prikazan je na slici 4.8b a difraktogram X-zraka na slici 4.9e). Sa povećanjem temperature taloženja dolazi do lateralnog rasta kristalnog zrna. Smanjena poroznost, odsustvo pora i krupnija mikrostruktura ukazuju na homogeniji sastav kristalnih zrna pri višoj temperaturi taloženja. To potvrđuje mala razlika u hemijskom sastavu i sastavu legure određenom iz parametra kristalne rešetke kao i veličina kristalnih zrna određena sa difraktograma X-zraka i jednačine 2.69 (deo 4.1.4.1).

4.1.6. Razmatranje taloženja legure Ni-W iz amonijačno-citratnog elektrolita

4.1.6.1 Taloženje legure pri konstantnoj struji

Za razumevanje procesa koji se odigravaju tokom taloženja legure sumirani su rezultati apsorpcione spektrofotometrijske analize sastava elektrolita za taloženje legure, ispitivanja procesa na elektrodi tokom katodne polarizacije, uticaja potencijala i gustine struje taloženja, koncentracije jona nikla, amonijaka, odnosno pH vrednosti elektrolita za taloženje legure, kao i brzine rotiranja elektrode i temperature taloženja na hemijski i fazni sastav legure.

Povećanje koncentracije amonijaka do pH vrednosti na kojoj se taloži legura dovodi do neutralizacije limunske kiseline i do povećanja koncentracije amonijum-jona ali i viška amonijaka u rastvoru. Amonijum-jon je donor protona za reakciju izdvajanja vodonika i protonovanje volframatno-citratnog kompleksa do kompleksnih vrsta koje se redukuju do metalnog volframa. U prisustvu amonijum-jona u standardnom amonijačno-citratnom elektrolitu (Elektrolit 1 – Tabela 3.3) za taloženje legure pomešana je oblast stabilnosti protonovanih kompleksnih jona volframata i citrata sa više od jednog protona prema većim pH vrednostima rastvora. U saglasnosti je i procenjena vrednost udela protonovanih kompleksnih jona volframata i citrata sa više od jednog protona u odnosu na ukupan sadržaj volframata izračunat na osnovu parcijalne struje taloženja volframa. Uz usvojene parametre za koeficijent difuzije i kinematičku viskoznost rastvora,³⁴ udeo protonovanih kompleksnih jona volframata i citrata sa više od jednog protona u odnosu na ukupan sadržaj volframata je oko 0,14 dok je prema literaturnim podacima⁶, u rastvorima bez prisustva amonijum-jona manji od 0,05.

Ispitivanje pH vrednosti prielektrodnog sloja mikroelektrodom u oblasti od 0,0 do 0,4 mm tokom taloženja legure iz standardnog amonijačno-citratnog elektrolita za taloženje Ni-W legure, pri gustini struje taloženja 200 mA cm^{-2} (temperatura 70°C), ukazuje na veoma malo povećanje pH vrednosti sa smanjenjem udaljenosti od elektrode.⁹⁴ To je u saglasnosti sa dobijenim rezultatima da je amonijum-jon, a ne voda prvenstveni donor protona za reakciju izdvajanja vodonika.

Slobodni amonijak u elektrolitu za taloženje legure (pri pH vrednostima većim od 7) dovodi do formiranja amonijačno-citratnih kompleksa nikla koji se lako redukuju do metalnog stanja. Uticaj amonijaka na taloženje nikla potvrđuje i činjenica da pri lokalnom povećanju koncentracije amonijaka (u neposrednoj blizini mesta intenzivnog izdvajanja vodonika - pora i pri smanjenju brzine rotiranja elektrode) dolazi do lokalnog povećanja koncentracije amonijačno-citratnog kompleksa nikla što dovodi do brže redukcije i većih struja taloženja nikla. U saglasnosti sa ovim je i negativna vrednost nagiba zavisnosti parcijalne gustine struje taloženja nikla od brzine rotiranja elektrode ($j - \omega^{1/2}$ – slika 4.16).

Redukcija nikla je dvostepena aktivaciono kontrolisana reakcija pri pozitivnijim potencijalima. Sa pomeranjem potencijala taloženja prema negativnijim vrednostima dolazi do povećanja iskorišćenja struje taloženja nikla (slika 4.7) što ukazuje na favorizovanje reakcije redukcije nikla. Pri još negativnijim potencijalima taloženje nikla je reakciono-difuziono kontrolisana reakcija, s obzirom da je koncentracija amonijačno-citratnog kompleksa mala kao i da na koncentraciju ovog kompleksa utiče brzina reakcije izdvajanja vodonika i uslovi mešanja elektrolita. Odigravanje reakcije izdvajanja vodonika utiče na strukturu dobijene prevlake.

Katodna polarizacija elektrode u rastvoru volframata, bez prisustva jona nikla, dovodi do formiranja sloja delimično redukovanih oksida i hidroksida, od volfram(V)- do volfram(VI)-oksida. Formirani oksidni sloj je provodan i ima mali natpotencijal za reakciju izdvajanja vodonika, pa je ukupna katodna struja jednaka struji izdvajanja vodonika. Struktura i stabilnost oksidnog sloja zavisi od materijala elektrode koja je podloga za katodnu polarizaciju. Oksidni sloj se formira i pri malim katodnim polarizacijama elektrode kao i malim koncentracijama amonijačno-citratnih kompleksa nikla.

Prisustvo amonijačno-citratnih kompleksa nikla u dovoljno velikoj koncentraciji u elektrolitu i pri dovoljno velikoj polarizaciji elektrode dovodi do narušavanja strukture oksidnog sloja volframata. U oblasti potencijala aktivacione kontrole taloženja nikla, pri pozitivnijim potencijalima od $-1,20$ V (ZKE), vrednost struja taloženja legura je manja od vrednosti struja taloženja nikla što ukazuje da je taloženje nikla usporeno usled prisustva sloja od volfram(V)- do volfram(VI)-oksida / hidroksida. Niska vrednost nagiba Tafelove zavisnosti na polarizacionoj krivoj taloženja legure (slika 4.4) ukazuje da sa pomeranjem potencijala taloženja prema negativnijim vrednostima dolazi do olakšanog narušavanja strukture oksidnog sloja volframa i taloženja prevlake. U saglasnosti sa ovim je ostrvska struktura dobijene prevlake i smanjenje iskorišćenja struje taloženja tokom vremena, odnosno veliki uticaj adsorbovanih vrsta na površini prevlake na procese taloženja.

Pri negativnijim potencijalima od $-1,20$ V (ZKE), većim gustinama struje od 45 mA cm^{-2} i većim koncentracijama amonijačno-citratnih kompleksa nikla dolazi do taloženja kompaktne legure i naglog povećanja iskorišćenja struje taloženja. Sveže istaložena površina nikla je povoljnija podloga za prilaz protonovanih volframatno-citratnih kompleksa i amonijačno-citratnih kompleksa nikla i redukciju do metalnog stanja u odnosu na površinu prekrivenu oksidima ili čvrsto vezanim adsorbovanim intermedijarima. U literaturi se lakša redukcija metalnih kompleksa na slobodnoj površini metala objašnjava adsorpcijom metalnih kompleksa na površini elektrode, kao stupnja koji prethodi redukciji.^{47,48,49}

Odnos brzina formiranja sloja oksida / hidroksida volframa i taloženja metalnog nikla je ključni momenat za taloženje legure. Pri uslovima taloženja kada dolazi do formiranja stabilnog sloja oksida / hidroksida volframa, dolazi do taloženja ostrvske strukture nikla sa malim koeficijentom iskorišćenja struje taloženja a ne dolazi do taloženja volframa. Kada parcijalna struja taloženja nikla dostigne dovoljnu vrednost da naruši strukturu sloja oksida / hidroksida volframa dolazi do taloženja kompaktne metalne legure. Pri tom je reakcija redukcije protonovanih volframatno-citratnih kompleksa difuziono kontrolisana, a amonijačno-citratnih kompleksa nikla reakciono-difuziono kontrolisana reakcija. Ove dve reakcije su međusobno nezavisne, a njihov odnos brzina određuje sastav legure.

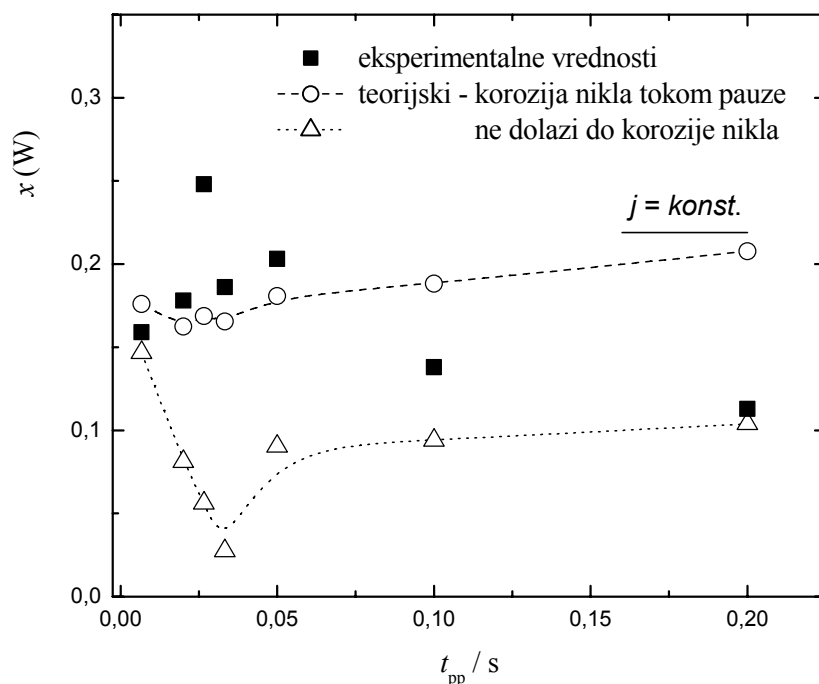
4.1.6.2 Taloženje legure pulsirajućom strujom

Pulsirajuća struja utiče na taloženje metala kada je proces redukcije difuziono ili mešovito kontrolisana reakcija⁵¹⁻⁵⁴, kao što je prikazano u delu 2.4.4. Molski udeo volframa u leguri i iskorišćenje struje taloženja zavise od frekvencije i odnosa vremena pauze i pulsa, kao što je prikazano na slici 4.14, što je verovatno posledica uticaja frekvencije i odnosa vremena pauze i pulsa na parcijalne struje taloženja nikla i volframa.

Uticaj vremena pauze na molski udeo volframa u dobijenim Ni-W legurama je sličan literaturnim podacima za taloženje Ni-Mo legura pulsirajućom strujom, pri difuziono kontrolisanoj reakciji redukcije molibdena.⁹⁵ Prema ovim literaturnim podacima, pri taloženju Ni-Mo legure tokom malih pauza dolazi do rastvaranja nikla i redukcije kompleksa molibdata (prema jednačini (2.58)), dok je pri većim pauzama odigravanje ovih reakcija suzbijeno. Pri kratkim i konstantnim vremenima pauze, molski udeo molibdena u leguri se povećava sa povećanjem odnosa vremena pauze i pulsa. Istovremeno, molski udeo molibdena u leguri se smanjuje sa povećanjem vremena pauze i približava se graničnoj vrednosti sadržaja, koja je dobijena taloženjem legure konstantnom strujom.

Na slici 4.20 je prikazan eksperimentalno dobijen molski udeo volframa u leguri u zavisnosti od vremena pauze. Molski udeo volframa u leguri se povećava sa povećanjem vremena pauze do 0,030 s, odnosno sa povećanjem odnosa vremena pauze i pulsa. Maksimalni udeo volframa u leguri je dobijen pri frekvenciji 25 Hz i odnosu vremena pauze i pulsa 2 i iznosi 0,24.

Povećanje vremena pauze iznad 0,030 s, odnosno smanjenje frekvencije, dovodi do smanjenja sadržaja volframa u leguri. Pored eksperimentalnih vrednosti prikazane su i teorijske vrednosti za slučaj odigravanja reakcije korozije nikla i istovremene redukcije kompleksa volframata tokom pauze (prema jednačinama (2.58) i (2.59)) i slučaj kada ne dolazi do odigravanja reakcija tokom pauze (jednačina (2.60)). Prikazane teorijske vrednosti važe za primenjene uslove taloženja, srednju gustinu struje taloženja 70 mA cm^{-2} , promenu frekvencije od 2,5 do 50 Hz, odnos vremena pauze i pulsa od 0,2 do 5. Kao granična gustina struje taloženja volframa uzeta je vrednost parcijalne gustine struje taloženja pri konstantnoj struji, pri temperaturi 35°C i brzini rotiranja 1000 o min^{-1} , izračunata prema jednačini (4.3). Vrednost parcijalne struje taloženja nikla je jednaka eksperimentalno dobijenoj vrednosti, izračunatoj prema jednačini (4.4)

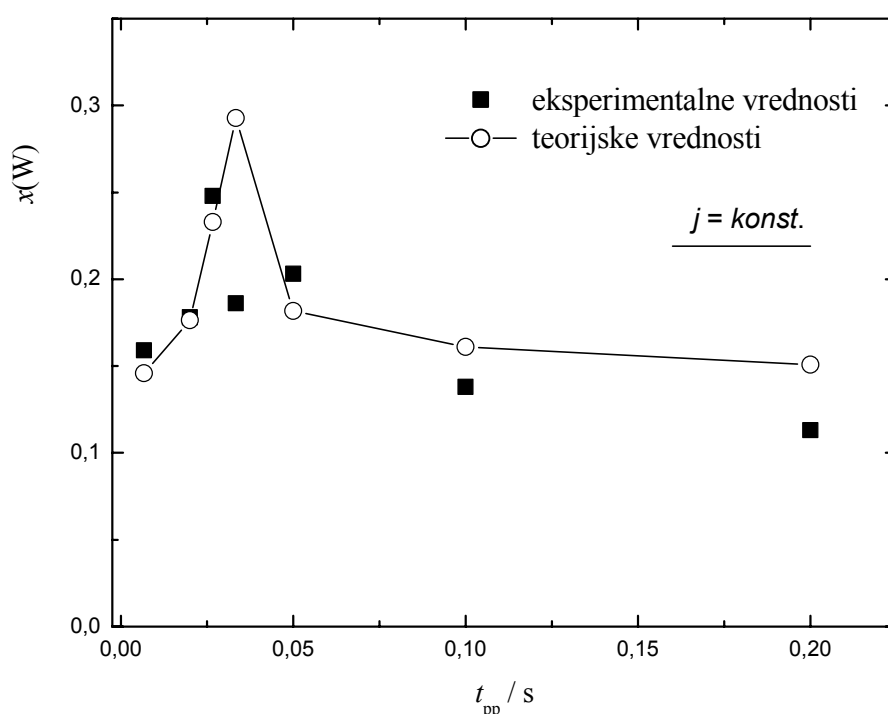


Slika 4.20. Molski udeo volframa u legurama taloženim pulsirajućom strujom, u zavisnosti od vremena pauze ($2,5 \leq f \leq 50$ Hz; $0,2 \leq p \leq 5$), eksperimentalne vrednosti i izračunate vrednosti prema teoriji za slučaj odigravanja reakcije korozije nikla i istovremene redukcije kompleksa volframata tokom pauze (prema jednačinama 2.58 i 2.59) kao i slučaj kada ne dolazi do odigravanja reakcija tokom pauze (jednačina 2.60); Elektrolit 1 – Tabela 3.3; $j_{sr} = 70 \text{ mA cm}^{-2}$; $Q = 40 \text{ C cm}^{-2}$; $t_t = 35^\circ\text{C}$; $\omega_t = 1000 \text{ o min}^{-1}$.

Prema slici 4.20 eksperimentalno dobijene vrednosti molskog udela volframa u leguri u zavisnosti od vremena pauze tokom pulsirajuće struje taloženja su pri kratkim pauzama, do 0,05 s, relativno bliske teorijskim vrednostima za slučaj odigravanja reakcije korozije nikla i istovremene redukcije kompleksa volframata tokom pauze. Međutim, znatno odstupanje eksperimentalne vrednosti molskog udela volframa u leguri od teorijske vrednosti primećuje se pri pauzi taloženja 0,026 s, odnosno pri taloženju legure pri frekvenciji 25 Hz i odnosu vremena pauze i pulsa 2. Povećanje vremena pauze iznad 0,05 s dovodi do približavanja eksperimentalnih vrednosti teorijskim vrednostima za slučaj kada ne dolazi do odigravanja reakcija tokom pauze. Međutim, in-situ merenja elektrohemijском kvarcnom mikrovagom su pokazala da pri taloženju Ni-Mo legure pulsirajućom strujom ne dolazi do odigravanja reakcija korozije nikla i istovremene redukcije kompleksa molibdata tokom pauze.⁹⁶ S obzirom na veliku sličnost mehanizma taloženja Ni-Mo i Ni-W konstantnom strujom može se očekivati sličnost mehanizma taloženja legura pri pulsirajućoj struji.

Na slici 4.21. je prikazan molski udeo volframa u legurama taloženim pulsirajućom strujom, u zavisnosti od vremena pauze, eksperimentalne vrednosti i vrednosti prema teoriji prenosa mase.⁵³ S obzirom da je taloženje volframa difuziono kontrolisana reakcija za izračunavanje teorijskih vrednosti parcijalne struje taloženja volframa prema teoriji prenosa

mase korišćena je jednačina 2.57 i vrednosti koeficijenta iz Tabele 2.1. Taloženje nikla je reakciono-difuziona reakcija (deo 4.1.6.1) pa je vrednost parcijalne struje taloženja nikla jednaka eksperimentalno dobijenoj vrednosti, izračunatoj prema jednačini (4.4). Za izračunavanje bezdimenzionih promenljivih u jednačinama 2.47 korišćena je vrednost debljine difuzionog sloja $14 \mu\text{m}$, izračunata na osnovu vrednosti koeficijenta difuzije $6,9 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, kinematičke viskoznosti $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ i brzine rotiranja elektrode 1000 o min^{-1} , odnosno $104,7 \text{ rad s}^{-1}$.



Slika 4.21. Molski udeo volframa u legurama taloženim pulsirajućom strujom, u zavisnosti od vremena pauze ($2,5 \leq f \leq 50 \text{ Hz}$; $0,2 \leq p \leq 5$), eksperimentalne vrednosti i vrednosti izračunate prema teoriji prenosa mase, korišćenjem jednačine (2.47), (2.57) i vrednosti koeficijenta u Tabeli 2.1.

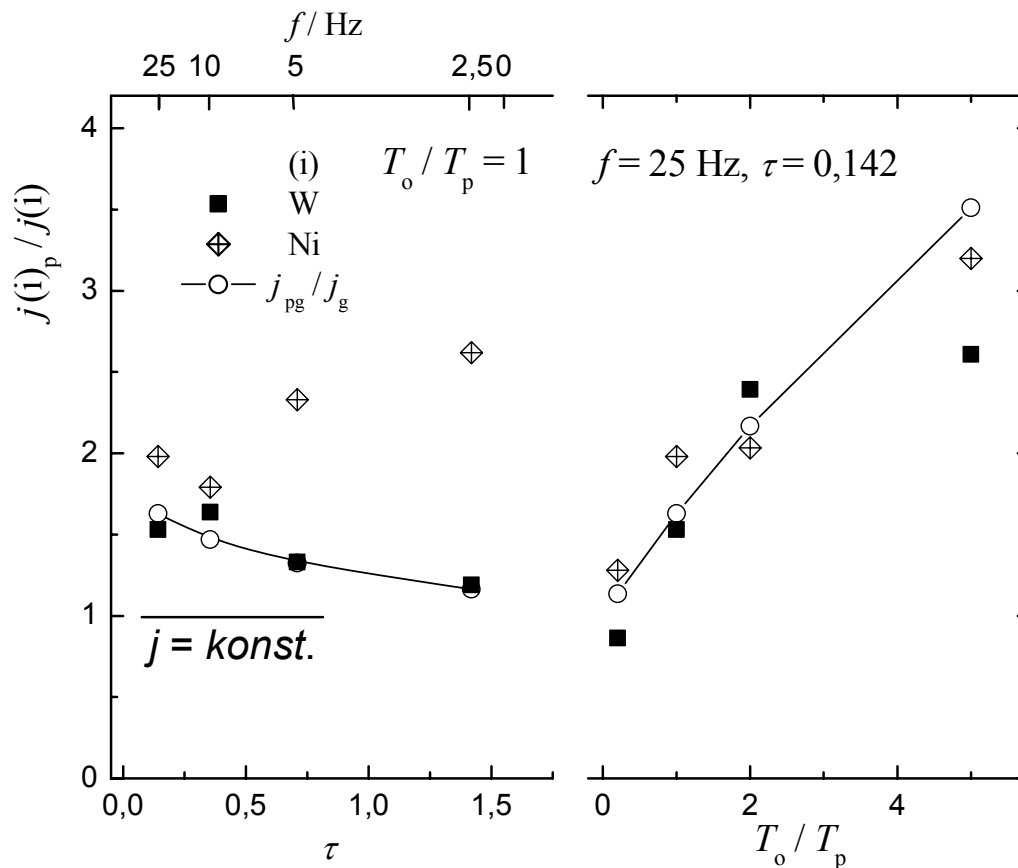
Eksperimentalne vrednosti molskog udela volframa u legurama Ni-W su bliske teorijskim vrednostima prema teoriji prenosa mase.⁵³ Međutim, znatno odstupanje eksperimentalne vrednosti molskog udela volframa u leguri od teorijske vrednosti primećuje se pri pauzi $0,033 \text{ s}$, odnosno pri taloženju legure pri frekvenciji 25 Hz i odnosu vremena pauze i pulsa 5 , što je maksimalni odnos vremena pauze i pulsa pri kome se taloži kompaktna metalna prevlaka.

Da bi se bolje razumeo uticaj vremena pauze na molski udeo volframa u leguri, na slici 4.22 je prikazan uticaj bezdimenzionog perioda (frekvencije,) i odnosa vremena pauze i pulsa na količnik parcijalnih struja taloženja tokom pulsa i odgovarajućih parcijalnih struja taloženja pri konstantnoj struji taloženja, $j(i)_p / j(i)$ (analogno definiciji bezdimenzione gustine pulsirajuće struje taloženja, $j(i)_{pg} / j(i)_g$). Teorijska vrednost bezdimenzione gustine pulsirajuće struje taloženja metala izračunata je prema jednačinama (2.47) i (2.57) i vrednostima koeficijenta u

Tabeli 2.1. Parcijalne gustine pulsirajuće struje taloženja volframa i nikla tokom pulsa su izračunate iz eksperimentalno dobijenih vrednosti molskog udela volframa u leguri, iskorišćenja struje taloženja i odnosa vremena pauze i pulsa prema jednačinama

$$j(W)_p = \frac{3 \cdot \eta_l \cdot j_{sr} \cdot x(W)}{(1 + 2 \cdot x(W))} (1 + p) \quad (4.5)$$

$$j(Ni)_p = \frac{\eta_l \cdot j_{sr} - \eta_l \cdot j_{sr} \cdot x(W)}{(1 + 2 \cdot x(W))} (1 + p) \quad (4.6)$$



Slika 4.22. Vrednost količnika parcijalne struje taloženja volframa i nikla tokom pulsa i odgovarajuće parcijalne struje taloženja pri konstantnoj struji taloženja, u zavisnosti od: a) bezdimenzionog vremena perioda ($p = 1$), b) odnosa vremena pauze i pulsa ($f = 25 \text{ Hz}$); eksperimentalne vrednosti i vrednosti prema teoriji prenosa mase, odnosno prema jednačinama (2.47), (2.57) i vrednostima koeficijenata prikazanim u Tabeli 2.1.

Eksperimentalne vrednosti količnika parcijalne struje taloženja volframa tokom pulsa i parcijalne struje taloženja pri konstantnoj struji taloženja prate trend vrednosti izračunatih prema teoriji prenosa mase što potvrđuje pretpostavku da je reakcija taloženja volframa difuziono kontrolisana reakcija i pri pulsirajućoj struji taloženja. Međutim, primetno je odstupanje pri maksimalnom odnosu vremena pauze i pulsa, 5, pri kome se taloži kompaktna prevlaka.

Eksperimentalne vrednosti količnika parcijalne struje taloženja nikla tokom pulsa i parcijalne struje taloženja pri konstantnoj struji taloženja u zavisnosti od vrednosti

bezdimenzionog perioda znatno odstupaju od teorijskih vrednosti. Tako sa povećanjem dužine vremena pauze, pri konstantnoj vrednosti pulsa struje, dolazi do povećanja vrednosti količnika parcijalne struje taloženja nikla tokom pulsa i parcijalne struje taloženja pri konstantnoj struji taloženja, dok se prema teoriji očekuje se smanjenje ovih vrednosti. To isključuje mogućnost da tokom pauze dolazi do rastvaranja nikla. Eksperimentalne vrednosti količnika parcijalne struje taloženja nikla tokom pulsa i parcijalne struje taloženja pri konstantnoj struji taloženja u zavisnosti od odnosa vremena pauze i pulsa prate trend teorijskih vrednosti uz mala odstupanja. Prema ovim rezultatima taloženje nikla pri pulsirajućoj struji nije čisto difuziono kontrolisana reakcija, što je u saglasnosti sa diskusijom prikazanom u delu 4.1.6.1.

Prema vrednostima iskorišćenja struje taloženja legure i količnika parcijalne struje taloženja volframa i nikla tokom pulsa i odgovarajuće parcijalne struje taloženja pri konstantnoj struji taloženja, izvesna razlika u eksperimentalnim i teorijskim vrednostima parcijalne struje taloženja metala može se pripisati lokalnom povećanju koncentracije amonijaka i / ili pH vrednosti, usled primene većih katodnih struja tokom pulsa, što utiče na promenu ravnotežnih koncentracija redukujućih kompleksa. Tako, lokalno povećanje pH vrednosti i koncentracije amonijaka može da utiče na koncentracije protonovanih kompleksa volframata i citrata. Istovremeno, dolazi do povećanja lokalne koncentracije amonijačnog kompleksa nikla i citrata što dovodi do povećanja parcijalne gustine struje taloženja nikla. Prema literaturnim podacima primenom visokih gustina struje kao i pri kratkim vremenima katodnih pulseva dolazi do znatnog povećanja pH vrednosti u blizini površine katode, što dovodi do formiranja koloidnog sloja $\text{Ni}(\text{OH})_2$, koji je dodatni izvor jona nikla za redukciju.⁹⁷ Nije isključena ni mogućnost da se tokom dugih vremena pauze na površini elektrode adsorbuje sloj oksida / hidroksida volframa što sprečava taloženje metala, kao što je verovatno slučaj pri frekvenciji 25 Hz i odnosu vremena pauze i pulsa 5. Adsorpcija oksida / hidroksida na površini elektrode utiče na inkorporiranje nemetalnih uključaka u prevlaku.

4.2. Uticaj parametara taloženja na morfologiju prevlaka legura Ni-W

Morfologija prevlaka legura Ni-W, taloženih konstantnom strujom i minimalne debljine 15 μm , ispitivana je u funkciji parametara taloženja a prikazana je na slici 4.23. Prema slici 4.23, na površini prevlake primećuju se granulirana zrna. Na površini legure sa malim sadržajem volframa (slika 4.23a) primećuju se strukture sa najvećom veličinom zrna. Na površini legure sa molskim udelom volframa 0,19 (slika 4.23b) primećuju se strukture sa sitnijim zrnima i na pojedinim mestima krupne granule. Na površini legure taložene u vertikalnom položaju

($x(W)=0,14$, slika 4.23c) u uslovima prirodne konvekcije elektrolita, na temperaturi 35°C , primećuju se strukture sa sitnijim zrnima u odnosu na površinu legure taložene na sobnoj temperaturi (slika 4.23b) ali se primećuju i pukotine u prevlaci. Pukotine u prevlaci su izraženije i veće nakon termičkog tretmana (slika 4.23d). Slika 4.23e pokazuje da su na površini legure, taložene na temperaturi 35°C i pri brzini rotiranja elektrode 1000 o min^{-1} , prisutne krupne granularne strukture su sitnije u poređenju sa istim strukturama legure taložene na nižoj temperaturi (slika 4.23b).

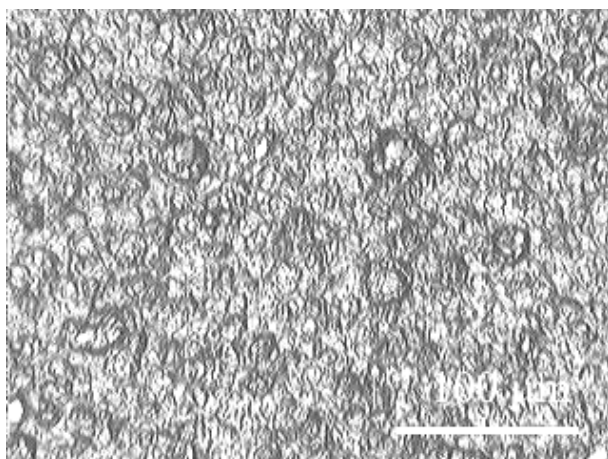
Morfologija legura taloženih pulsirajućim strujama pri srednjoj gustini struje 70 mA cm^{-2} , temperaturi 35°C i brzini rotiranja elektrode 1000 o min^{-1} , pre i nakon termičkog tretmana prikazana je na slici 4.24a-f.

Na površini legura taloženih pulsirajućom strujom prisutne su strukture sa sitnijim zrnima (slika 4.24a-f) u poređenju sa strukturama prisutnim na površini legura taloženih konstantnom strujom (slika 4.23e i f), pri konstantnoj srednjoj vrednosti gustine struje taloženja i ostalim parametrima taloženja, što je i očekivano prema teoriji za taloženje metala mešovito kontrolisanom reakcijom.⁵² Analiza difraktograma X-zraka ukazuje da se veličina zrna kristalne faze povećava nakon termičkog tretmana (deo 4.1.4.1).

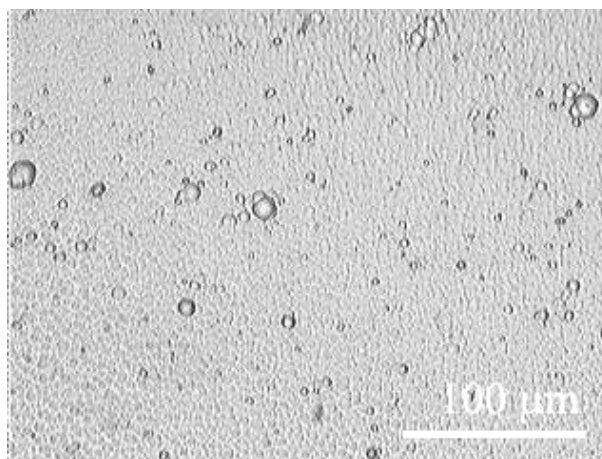
Pri povećanju dužine pauze taloženja na površini legura se primećuju najpre naprezanja (tamna linija na slici 4.25c) a pri još dužim pauzama primećuju se i pukotine (slika 4.25e). Naprezanja i pukotine u prevlaci su verovatno posledica prisustva nemetalnih uključaka, vodonika i oksida metala.

Na slici 4.25 prikazana je slika površine prevlake legure Ni-W ($x(W) = 0,178$; $f=25 \text{ Hz}$; $p = 1$), snimljene skenirajućim elektronskim mikroskopom. Površina prevlake legure ukazuje na sitnu granularnu strukturu ali se primećuju i krupne granule. Krupne granule imaju metalni izgled ali nije isključena mogućnost da se ispod kalote nalazi pora. Tokom dugog taloženja i brzog povećanja zrna u neposrednoj blizini mesta gde su bili zakačeni mehurići vodonika (kao na slici 4.19a) postoji mogućnost da dođe do zatvaranja pore i formiranja kalote. Ovako formirane krupne granule imaju znatno manji molski udeo volframa u odnosu na okolna zrna. Veće naprezanje usled prisutnog vodonika u sredini može da dovede do pucanja i odvajanja kalote. Prema literaturnim podacima za taloženje Co-W legure⁵⁷ razlika u molskom udelu odnosu na okolna zrna kao i unutrašnje naprezanja dovodi do intenzivne korozije i formiranja pitova tokom anodne polarizacije.

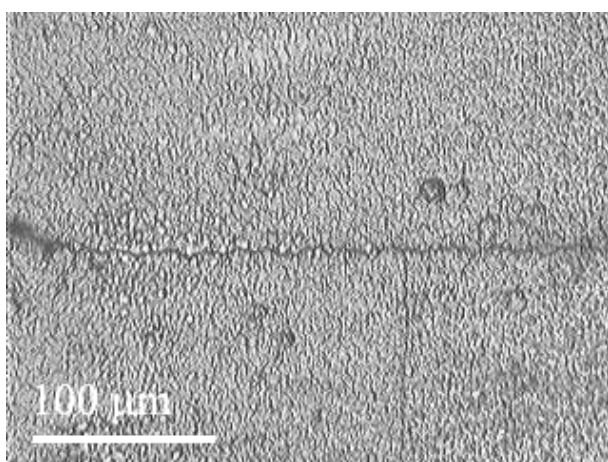
Broj prisutnih krupnih granula se smanjuje taloženjem legure pulsirajućom strujom kao i sa povećanjem frekvencije i povećanjem odnosa vremena pauze i pulsa, što dovodi do homogenijeg sastava prevlake.



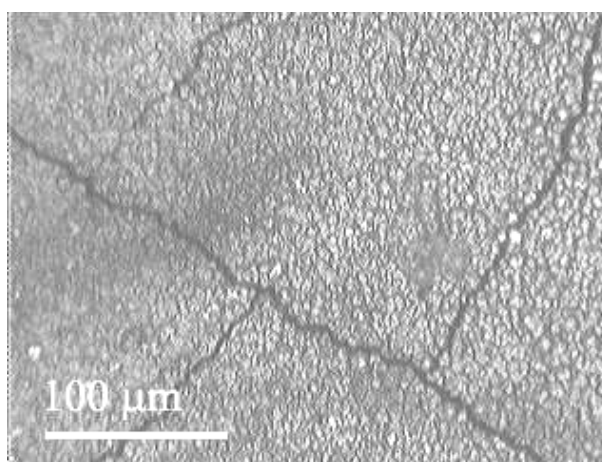
a) $x(W) = 0,03$; taložena i. elektrolita 2 (Tabela 3.3), $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$; $t = 55 \text{ }^\circ\text{C}$; $\omega_t = 1000 \text{ o min}^{-1}$.



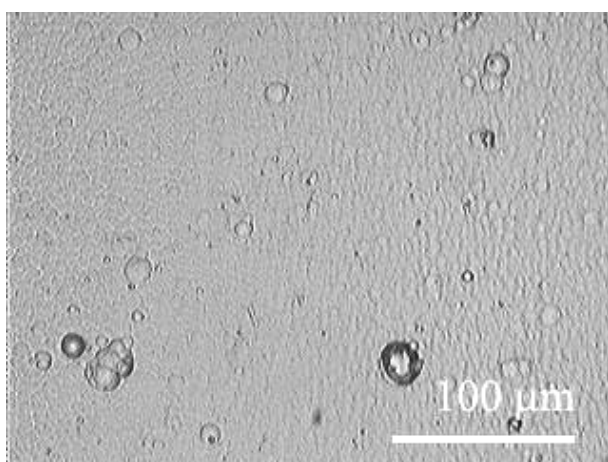
b) $x(W) = 0,19$; taložena iz elektrolita 1 (Tabela 3.3), $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$; $t_t = 22 \text{ }^\circ\text{C}$; $\omega_t = 1000 \text{ o min}^{-1}$.



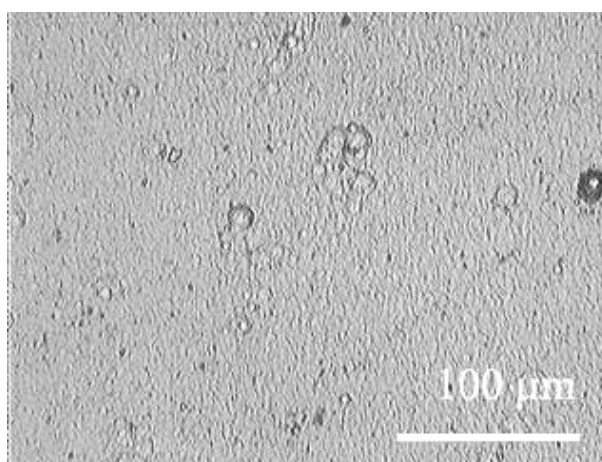
c) $x(W) = 0,14$; taložena iz elektrolita 1 (Tabela 3.3), $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$; $t_t = 35 \text{ }^\circ\text{C}$; $\omega_t = 0 \text{ o min}^{-1}$ (vertikalni položaj).



d) legura prikazana na slici c) nakon termičkog tretmana.

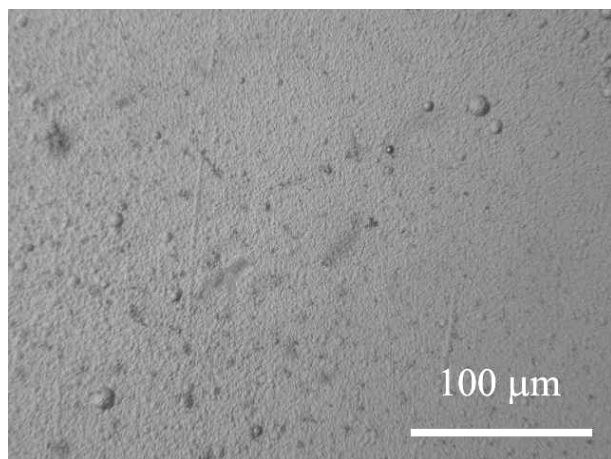


e) $x(W) = 0,22$; taložena iz elektrolita 1 (Tabela 3.3), $j = 70 \text{ mA cm}^{-2}$; $t_t = 35 \text{ }^\circ\text{C}$; $\omega_t = 1000 \text{ o min}^{-1}$.

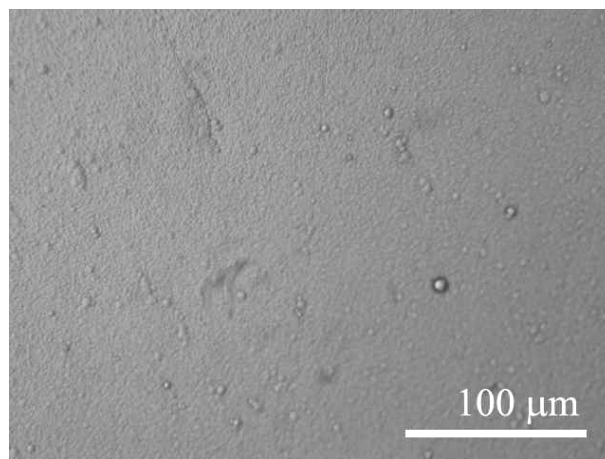


f) legura prikazana na slici e) nakon termičkog tretmana.

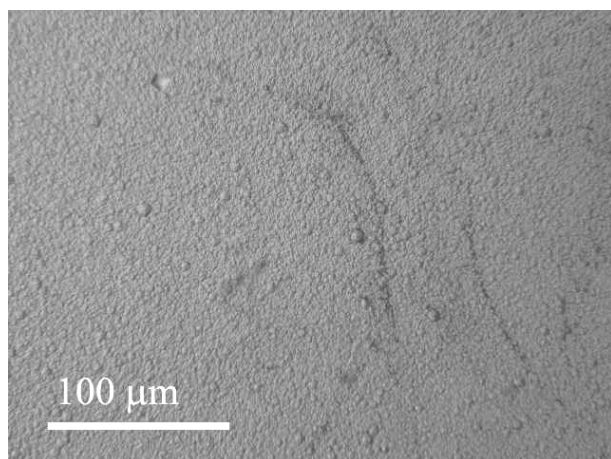
4.23. Morfologija prevlaka Ni-W legura, taloženih konstantnom strujom u zavisnosti od parametara taloženja i sastava legure, pre i nakon termičkog tretmana na $450 \text{ }^\circ\text{C}$ tokom 2 h; minimalna debljina prevlaka je $15 \text{ } \mu\text{m}$; uvećanje 640 puta.



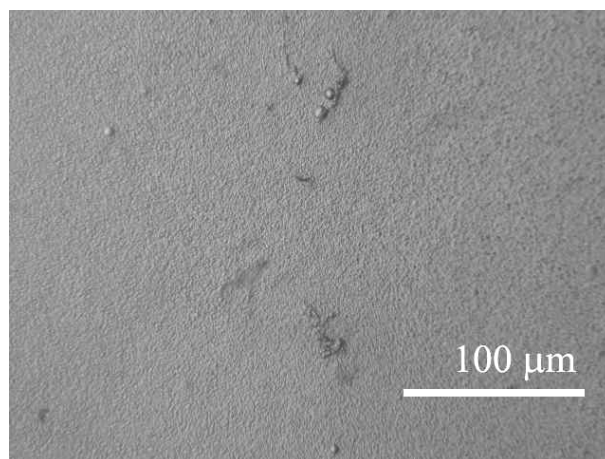
a) $x(W) = 0,16; f = 25 \text{ Hz}; p = 0,2;$



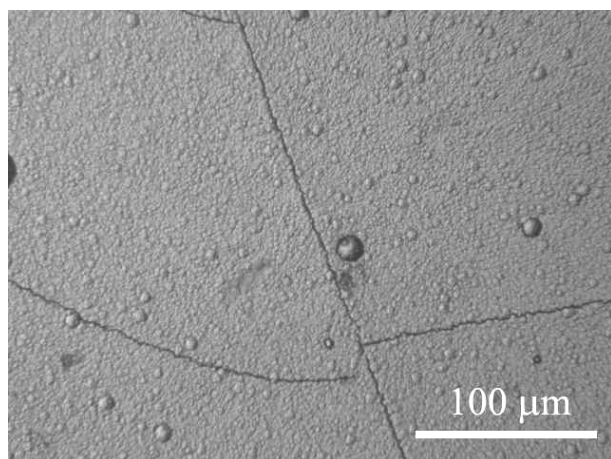
b) *legura pod a) nakon termičkog tretmana;*



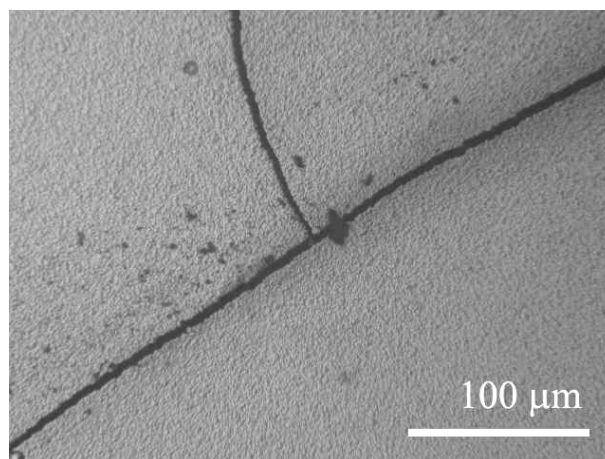
c) $x(W) = 0,25; f = 25 \text{ Hz}; p = 2.$



d) *legura prikazana na slici c) nakon termičkog tretmana.*

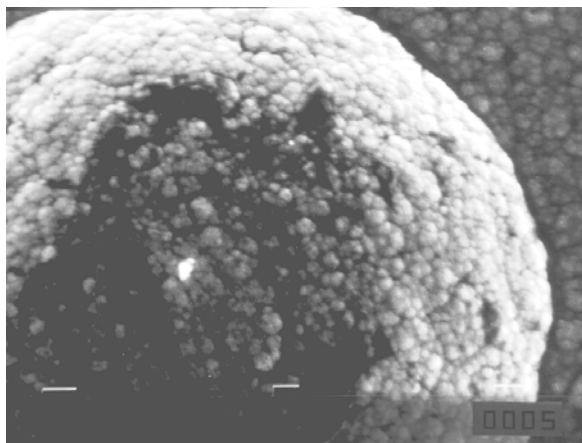


e) $x(W) = 0,12; f = 2,5 \text{ Hz}; p = 1;$



f) *legura prikazana na slici e) nakon termičkog tretmana.*

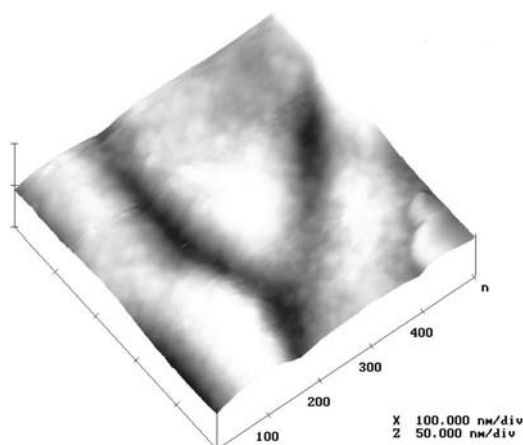
4.24. Morfologija prevlaka Ni-W legura, taloženih pulsirajućim strujama u zavisnosti od parametara taloženja; $j_{sr} = 70 \text{ mA cm}^{-2}$; $t_t = 35^\circ\text{C}$; $\omega_t = 1000 \text{ o min}^{-1}$; pre i nakon termičkog tretmana na 450°C tokom 2 h; $d > 15 \mu\text{m}$; uvećanje 640 puta.



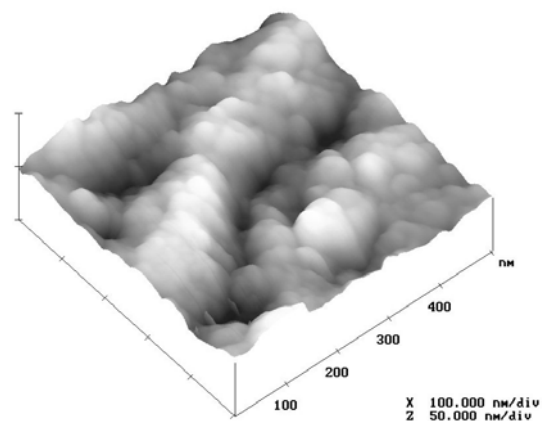
Slika 4.25. Slika površine legure Ni-W legure snimljena skenirajućim elektronskim mikroskopom, taložene pulsirajućom strujom iz amonijačno-citratnog elektrolita pri $f = 25$ Hz i $p = 1$; $x(W) = 0,18$; $d > 15 \mu\text{m}$; uvećanje 5000 puta.

Na slici 4.26a - d prikazane su trodimenzionalne slike površine elektrohemijski taloženih prevlaka legura Ni-W, koje su snimljene metodom mikroskopije atomskih sila.

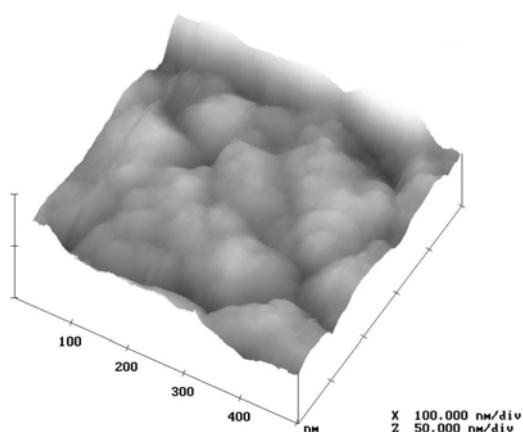
a) $x(W) = 0,22$



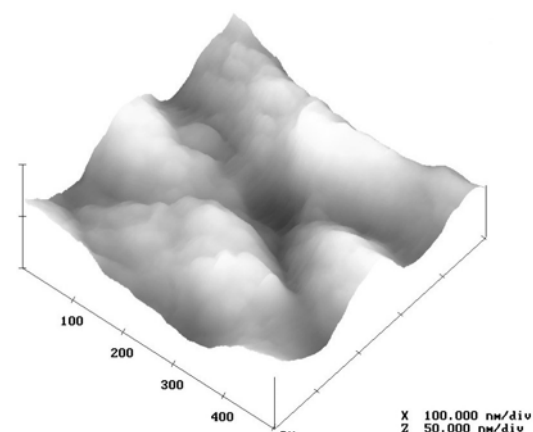
b) $x(W) = 0,18$



c) $x(W) = 0,25$



d) $x(W) = 0,18$

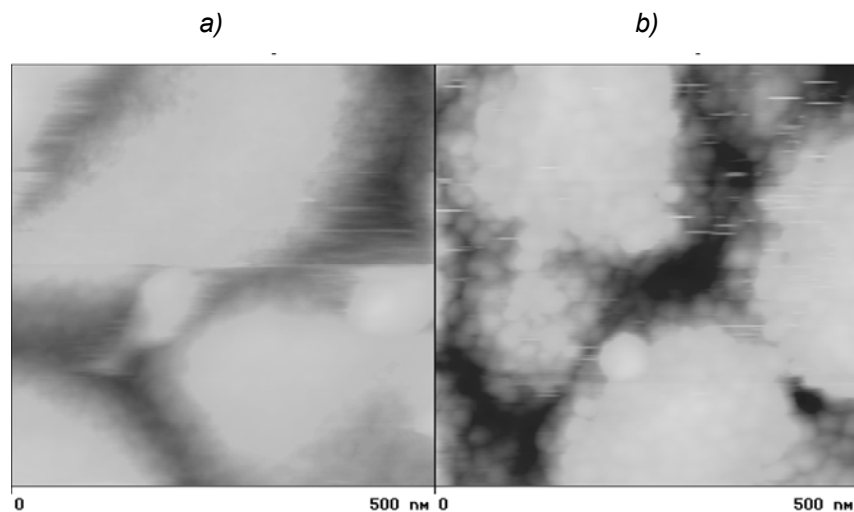


Slika 4.26. Trodimenzionalne slike površina elektrohemijski taloženih Ni-W legura, snimljenih metodom mikroskopije atomskih sila. Parametri taloženja: a) konstantna gustina struje; b) pulsirajuća struja, $f = 25$ Hz, $p = 1$; c) $f = 25$ Hz, $p = 2$; d) $f = 25$ Hz, $p = 5$; $j_{sr} = 70 \text{ mA cm}^{-2}$; $t_t = 35^\circ\text{C}$; $\omega_t = 1000 \text{ o min}^{-1}$; $d > 15 \mu\text{m}$.

Linijska analiza preseka ukazuje da je veličina prisutnih periodičnosti (brda) znatno veća od prosečne veličine kristalnog zrna izračunatog na osnovu širine maksimuma na polovine visine maksimuma na difraktogramu X-zraka (slika 4.9) i jednačine (2.69). Prisustvo velikih agregata, brda i dolina najčešće je posledica strukturnog prelaza od kristalinične prema amorfnoj prevlaci. Povećanje sadržaja volframa u prevlaci iznad sastava koji odgovara intermetalnom jedinjenju (Ni_4W), dovodi do formiranja strukture bez vidljivih granica mikrostrukture, takozvane amorfne strukture.

Analiza linijskog preseka površina (slika 4.26a - d) ukazuje da prosečna visina brda na površini legure taložene pri $f = 25$ Hz i $p = 5$ je znatno veća nego na površini ostalih legura. To se prema literaturnim podacima⁵⁸ može pripisati adsorpciji oksida / hidroksida na površini tokom pauze i uključivanjem nemetalnih uključaka u prevlaku.

Slike površine legura Ni-W nakon taloženja i nakon termičkog tretmana, snimljene metodom mikroskopije atomskih sila, prikazane su na slici 4.27. Poređenjem slika može se primetiti da su granice zrna na površini legure izraženije nakon termičkog tretmana i veličina zrna približno odgovara veličini kristalnog zrna određenom na osnovu difraktograma X-zraka legure. To ukazuje da tokom termičkog tretmana dolazi do kristalizacije i difuzije uključaka prema granicama zrna.

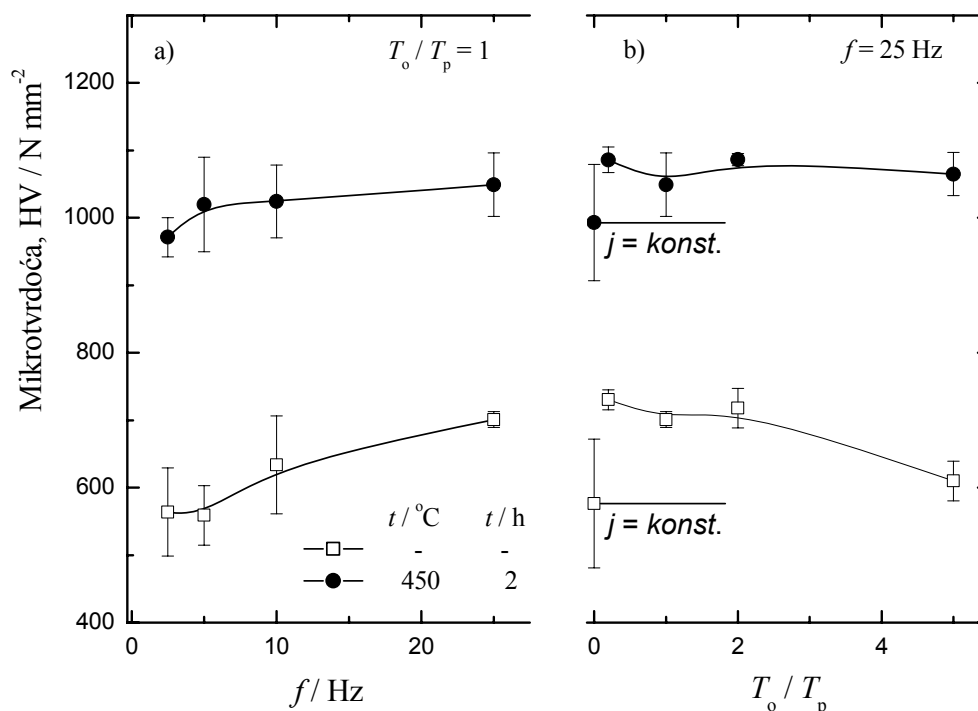


Slika 4.27. Slike površine legure Ni-W legure snimljena metodom mikroskopije atomskih sila (pogled odozgo): a) nakon taloženja; b) nakon termičkog tretmana na 450°C tokom 2 h; $x(\text{W}) = 0,22$; $j_t = 70$ mA cm^{-2} ; $t_t = 35^\circ\text{C}$; $\omega_t = 1000$ o min^{-1} ; $d > 15$ μm .
Opseg Z vrednosti je 100 nm

4.3. Uticaj sastava Ni-W legura na tvrdoću prevlake

Na slici 4.28a prikazana je srednja vrednost mikrotvrdoće legura sa standardnom devijacijom, u zavisnosti od parametara taloženja legure pulsirajućom strujom pri konstantnoj srednjoj vrednosti gustine struje. Prikazane srednje vrednosti mikrotvrdoće legura su određene neposredno posle taloženja i nakon termičkog tretmana na 450°C tokom 2 h. Za poređenje je prikazana i mikrotvrdoća legure taložene konstantnom strujom pri istoj vrednosti srednje gustine struje taloženja.

Nakon termičkog tretmana ne dolazi do odvajanja prevlake od podloge što se može okarakterisati kao dobro prijanjanje prevlake za podlogu, prema propisanom standardu za određivanje prijanjanja prevlake.⁹⁸ Mikrostruktura i funkcionalne karakteristike mnogih elektrohemijski taloženih prevlaka mogu se menjati termičkom obradom. Zagrevanje usled trenja tokom upotrebe može imati slične efekte.



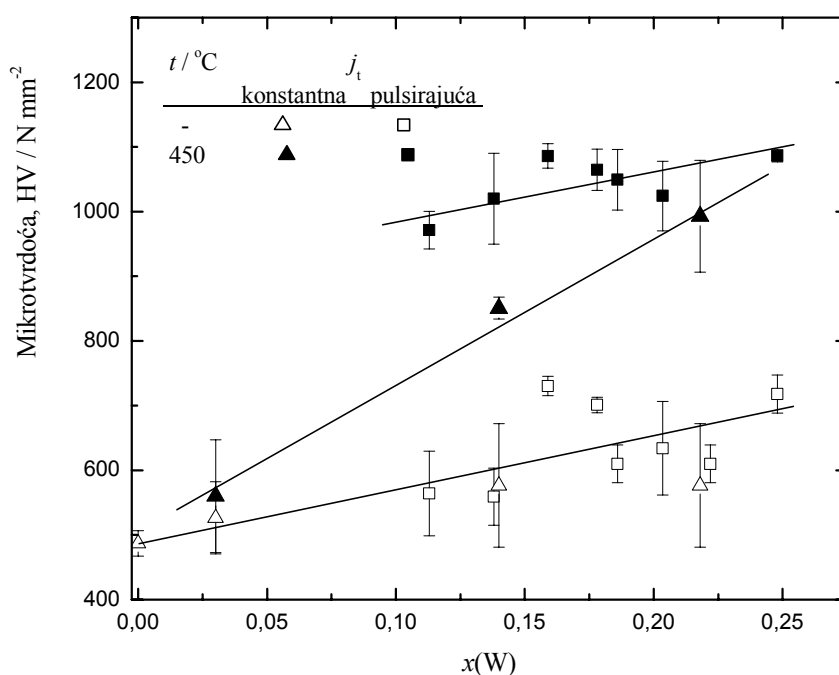
Slika 4.28. Vrednosti tvrdoće prevlaka Ni-W legure ($d > 15 \mu\text{m}$) u zavisnosti od parametara pulsirajućih struja taloženja: a) frekvencije taloženja; b) odnosa vremena pauze i pulsa taloženja; neposredno posle taloženja i nakon termičkog odgrevanja; $j_{\text{sr}} = 70 \text{ mA cm}^{-2}$, $\omega = 1000 \text{ o min}^{-1}$, $t_t = 35^\circ\text{C}$; (za poređenje je prikazana vrednost tvrdoće legure taložene konstantnom strujom).

Iz prikazanih zavisnosti se primećuje da sa povećanjem frekvencije taloženja, pri odnosu vremena pauze i pulsa taloženja 1, dolazi do malog smanjenja u odnosu na leguru taloženu konstantnom strujom a zatim značajnog povećanja vrednosti tvrdoće legure. Mikrotvrdoća prevlaka legura se bitno povećava nakon termičkog tretmana na 450°C , tokom 2 h dok je uticaj promena parametara pulsirajuće struje relativno mali. Legura taložena pri frekvenciji 2,5 Hz ima malo nižu tvrdoću u odnosu na legure taložene pri većim frekvencijama. Sa povećanjem frekvencije tvrdoća legura malo raste.

S obzirom da je najveća vrednost mikrotvrdoće dobijena za leguru taloženu pri frekvenciji 25 Hz, to je pri datoj frekvenciji variran odnos vremena pauze i pulsa taloženja od 0,2 do 5. Zavisnost vrednosti mikrotvrdoće legura od odnosa vremena pauze i pulsa je prikazana na slici 4.29b. Do odnosa vremena pauze i pulsa 2 mikrotvrdoća legura je približno konstantna a zatim počinje da opada. Vrednosti mikrotvrdoće legura su znatno veće u odnosu na

mikrotvrdoću legure taložene konstantnom strujom. Nakon termičkog tretmana vrednost mikrotvrdoće legura znatno raste i praktično ne zavisi od odnosa vremena pauze i pulsa a znatno je veća od tvrdoće legure taložene konstantnom strujom. Male vrednosti standardne devijacije ukazuju na homogenu strukturu prevlaka.

Na slici 4.29 prikazan je uticaj molskog udela volframa u leguri na mikrotvrdoću legure, neposredno posle taloženja i nakon termičkog tretmana. Za poređenje je prikazana i tvrdoća prevlake nikla taložene iz elektrolita iste koncentracije kao amonijačno-citratni elektrolit za taloženje legure ali bez prisustva soli volframata.



Slika 4.29. Tvrdoća prevlake nikla i Ni-W legure ($d > 15 \mu\text{m}$) u zavisnosti od sadržaja volframa u leguri (nezavisno od parametara taloženja), neposredno posle taloženja i nakon termičkog tretmana na 450°C , tokom 2 h.

Dobijeni rezultati ukazuju da vrednost tvrdoće prevlake raste sa povećanjem sadržaja volframa u leguri. Vrednosti mikrotvrdoće prevlaka legura koje su taložene konstantnom gustinom struje su bliske literaturnim podacima⁶⁵ za prevlake legura sličnog sastava. Nakon termičkog tretmana tvrdoća prevlake raste sa povećanjem sadržaja volframa u leguri. S obzirom da difraktogrami X-zraka prevlaka legura (slika 4.9) ukazuju da tokom termičkog tretmana dolazi do izdvajanja veoma sitnozrnog intermetalnog jedinjenja Ni_4W povećanje tvrdoće se može pripisati izdvajanju i povećanju veličine zrna Ni_4W , povećanju stepena uredenosti i dr.⁷² Vrednost mikrotvrdoće legura taloženih pulsirajućom strujom je veća od tvrdoće legura taloženih konstantnom strujom istog sastava. Rezultati ispitivanja morfologije prevlaka ukazuju da legure taložene pulsirajućom strujom imaju manju veličine zrna kao i homogeniju i

ravnomerniju strukturu u odnosu na legure taložene konstantnom strujom istog sastava što je verovatno razlog za povećanje vrednosti miktotvrdoće.

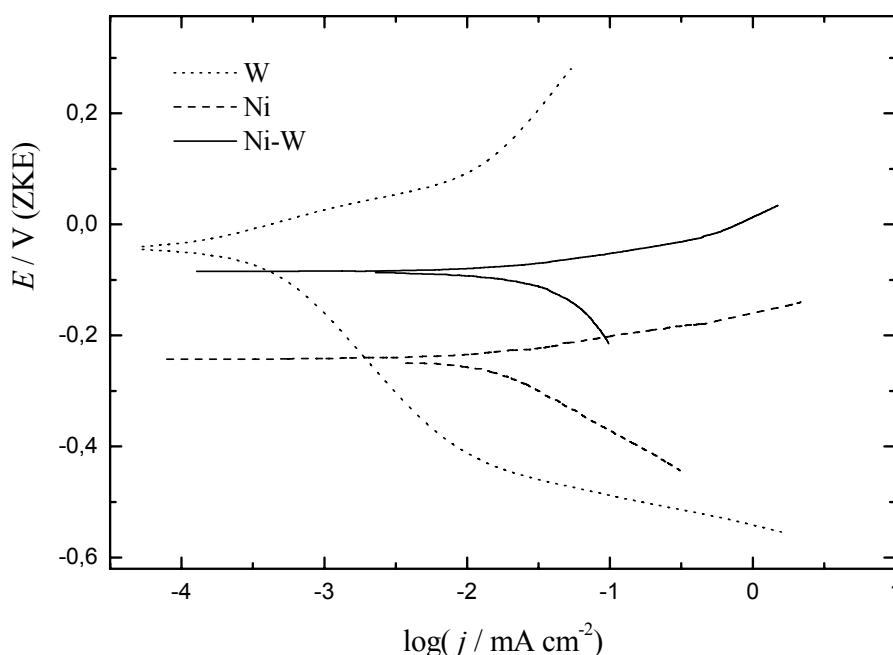
Vrednosti miktotvrdoće prevlaka legura su uporedive sa vrednostima za prevlake hroma. Prosečna tvrdoća prevlaka hroma, taloženih konstantnom strujom, je $955 \pm 26 \text{ N mm}^{-2}$ a prevlaka taloženih reversnom strujom $971 \pm 24 \text{ N mm}^{-2}$ (određena uz opterećenje 0,981 N).^{99,100} Vrednosti miktotvrdoće prevlaka legura taloženih pulsirajućom strujom su malo veće od vrednosti miktotvrdoće prevlaka hroma.

4.4. Koroziona svojstva elektrohemijski taloženih prevlaka legura Ni-W

Katodne i anodne polarizacione krive volframa, nikla i legure Ni-W, snimljene u deaerisanom rastvoru $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$, prikazane su u obliku Tafelovih zavisnosti, na slici 4.30. Potencijal otvorenog kola žice nikla, visoke čistoće, je oko $-0,25 \text{ V}$ (ZKE), a ravnotežni potencijal nikla, uz pretpostavku da je koncentracija jona nikla u rastvoru zanemarljivo mala, odnosno $10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$, je $-0,473 \text{ V}$ (ZKE). Potencijal otvorenog kola elektrohemijski taložene prevlake nikla iz amonijačno-citratnog elektrolita iste koncentracije kao elektrolit za taloženje legure ali bez prisustva volframata je oko $-0,27 \text{ V}$ (ZKE) i negativniji je u odnosu na žicu nikla. Vrednost nagiba katodne pravolinijske zavisnosti iznosi $-0,12 \text{ V dek}^{-1}$, i prema oblasti potencijala odgovara odigravanju reakcije izdvajanja vodonika. Vrednost nagiba anodne pravolinijske zavisnosti iznosi oko $0,040 \text{ V dek}^{-1}$, što je uobičajeno za anodno rastvaranje nikla kada je spori stupanj prenos drugog elektrona. Vrednost gustine struje korozije, određene ekstrapolacijom katodne i anodne Tafelove linije sa potencijalom otvorenog kola, za žicu nikla je $6,2 \mu\text{A cm}^{-2}$, a za elektrohemijski istaloženu prevlaku nikla $22 \mu\text{A cm}^{-2}$. Veća vrednost gustine struje korozije elektrohemijski taložene prevlake nikla u odnosu na žicu nikla je verovatno posledica povećanja hrapavosti ili prisustva nemetalnih uključaka, ugrađenih u prevlaku tokom taloženja.

Korozioni potencijal žice volframa, visoke čistoće, nakon anodne oksidacije u rastvoru natrijum-hidroksida, je oko $-0,095 \text{ V}$ (ZKE), a korozioni potencijal oksidnog sloja volframa, formiranog stajanjem na vazduhu $-0,065 \text{ V}$ (ZKE). Ravnotežni potencijal reakcije redukcije volfram(VI)-oksida do volfram(V)-oksida je $-0,291 \text{ V}$ (ZKE), dok je ravnotežni potencijal reakcije izdvajanja vodonika $-0,262 \text{ V}$ (ZKE). Znatno pozitivnija vrednost korozionog potencijala žice volframa u odnosu na ravnotežne potencijale redukcije volfram(VI)-oksida i reakcije izdvajanja vodonika, kao i netafelovsko ponašanje, ukazuje da dolazi do formiranja volframovih bronzi. Slični rezultati su dobijeni pri katodnoj polarizaciji molibdena u rastvoru

0,5 mol dm⁻² H₂SO₄ gde je pokazano da netafelovsko ponašanje na polarizacionoj krivoj odgovara redukciji oksida¹⁰¹. Prema literaturnim podacima¹⁰² korozioni potencijal volframovih bronzi je od -0,060 V do 0,24 V, a najčešće 0,04 V (ZKE). U oblasti potencijala od korozionog do ravnotežnog potencijala reakcije izdvajanja vodonika odigravaju se procesi redukcije hidratisanog oksidnog sloja bronzi uz primetno prisustvo granične gustine struje. Vrednost granične gustine struje je od 2 do 5·10⁻² mA cm⁻², nije funkcija transporta mase i ne zavisi od sastava bronzi ni od pH vrednosti elektrolita.¹⁰² Pri negativnijim potencijalima na katodnoj polarizacionoj krivoj je prisutna linearna zavisnost sa nagibom oko -0,060 V dek⁻¹.



Slika 4.30. Katodne i anodne polarizacione krive žice volframa, nikla i elektrohemijski istaložene legure Ni-W iz amonijačno-citratnog elektrolita ($x(W) = 0,18$), u 0,5 mol dm⁻² H₂SO₄; $\omega = 1000$ o min⁻¹; $v = 0,3$ mV s⁻¹; $t = 25^\circ\text{C}$.

Pri anodnoj polarizaciji volframa primećuje se linearna Tafelova zavisnost sa nagibom oko 0,060 V dek⁻¹, pri nižim potencijalima, a pri pozitivnijim potencijalima od 0,080 V (ZKE) i gustinama struje većim od 8 $\mu\text{A cm}^{-2}$ dolazi do pasiviranja. Gustina struje korozije volframa, određena ekstrapolacijom anodne Tafelove linije na potencijal otvorenog kola, je 0,3 $\mu\text{A cm}^{-2}$.

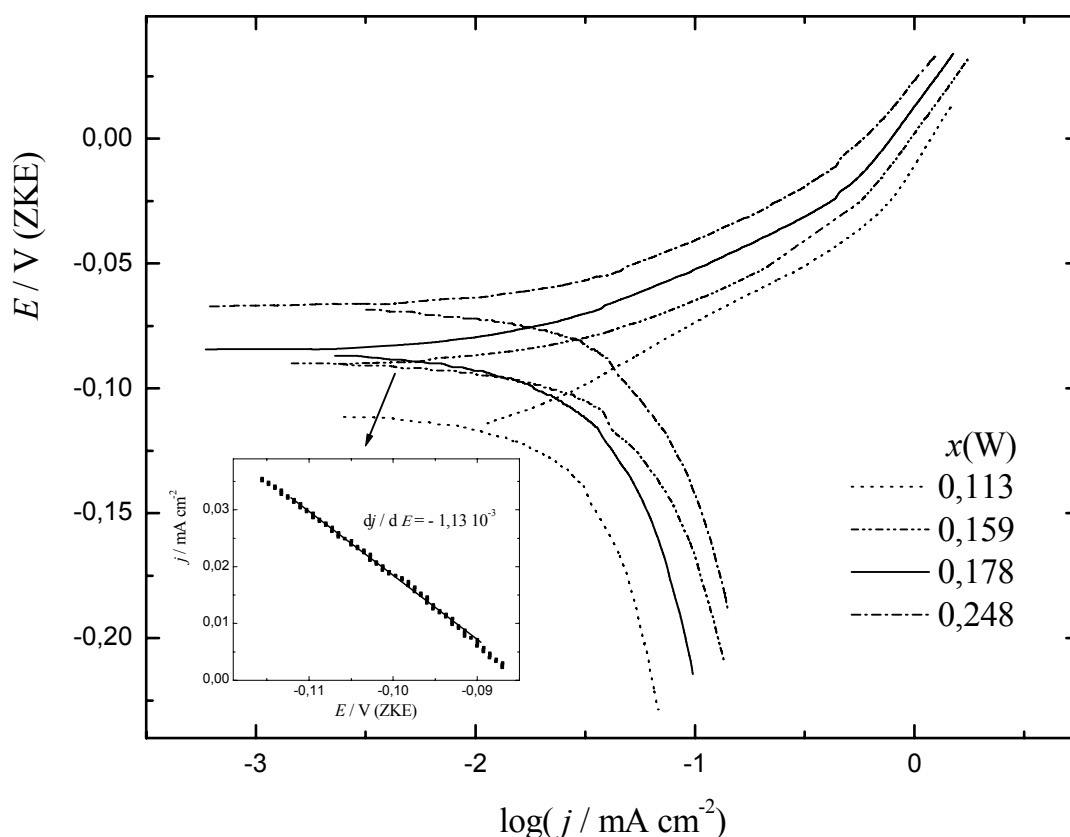
Na slici 4.31 prikazane su katodne i anodne polarizacione krive legura različitog sastava, koje su taložene pulsirajućom strujom, u 0,5 mol dm⁻² H₂SO₄. Korozioni potencijali legura Ni-W su između korozionih potencijala čistih metala.

Vrednosti gustina struja korozije su određene ekstrapolacijom anodne Tafelove prave na korozioni potencijal. S obzirom da katodna polarizaciona kriva ne pokazuje Tafelovsko ponašanje, nije moguće ekstrapolisati katodnu Tafelovu pravu na korozioni potencijal, već je

korišćena linearna aproksimacija Batler-Folmerove jednačine prema kojoj je gustina struje korozije

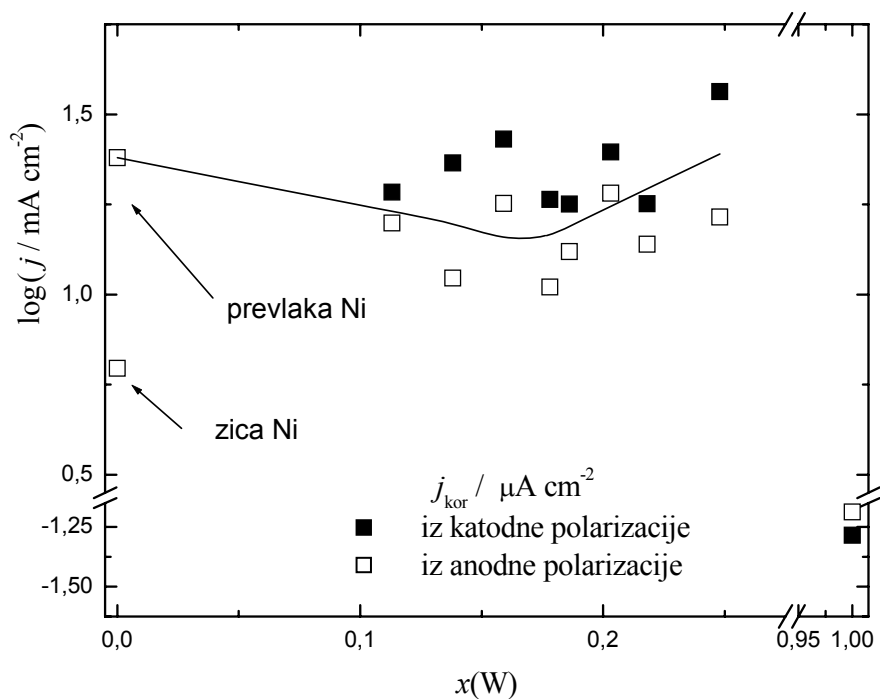
$$j_{\text{kor}} = \frac{RT}{(\alpha_a + \alpha_k)F} \frac{dj}{dE} \quad (4.7)$$

Primer $j - E$ zavisnosti u oblasti malih katodnih polarizacija, do 0,020 V prikazan je u insertu slike 4.31.



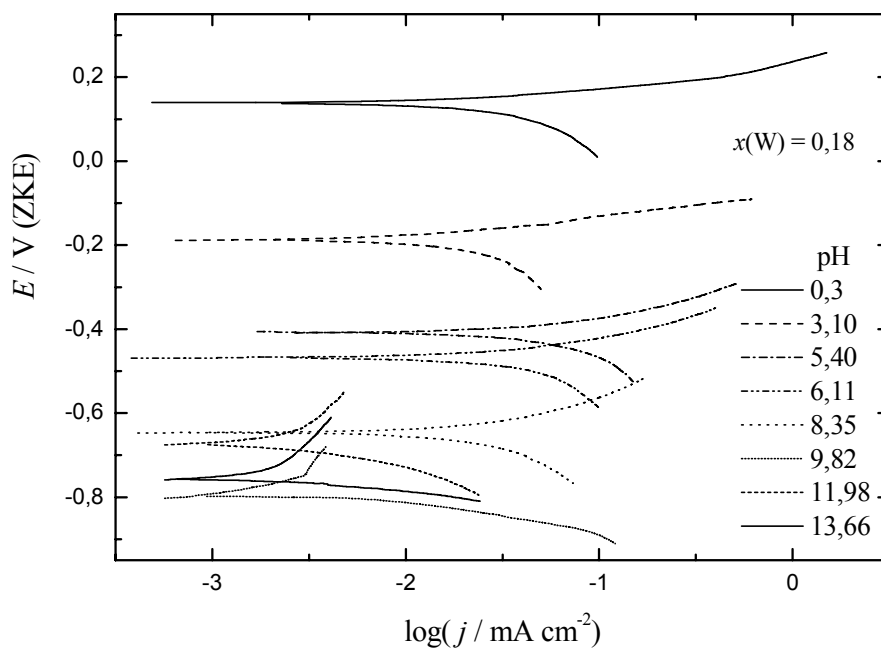
Slika 4.31. Katodne i anodne polarizacione krive elektrohemijski taloženih legura Ni-W u zavisnosti od molskog udela volframa u leguri, u 0,50 mol dm⁻³ H₂SO₄; $\omega = 1000$ o min⁻¹; $v = 0,3$ mV s⁻¹; $t = 25^\circ\text{C}$.

Na slici 4.32 prikazane su gustine struje korozije u zavisnosti od molskog udela volframa u leguri, kao i gustine struje korozije čistog nikla i volframa. Vrednosti gustina struja korozije su određene iz anodnih i katodnih polarizacija su u najvećem broju slučajeva bliske, kao što i treba očekivati. Iako razlike u gustinama struje korozije legura sa različitim udelom volframa nisu velike, može se proceniti da najmanju struju korozije ima legura sastava $x(\text{W}) = 0,18$. Zato je ova legura izabrana za koroziona ispitivanja u rastvorima različite pH vrednosti.



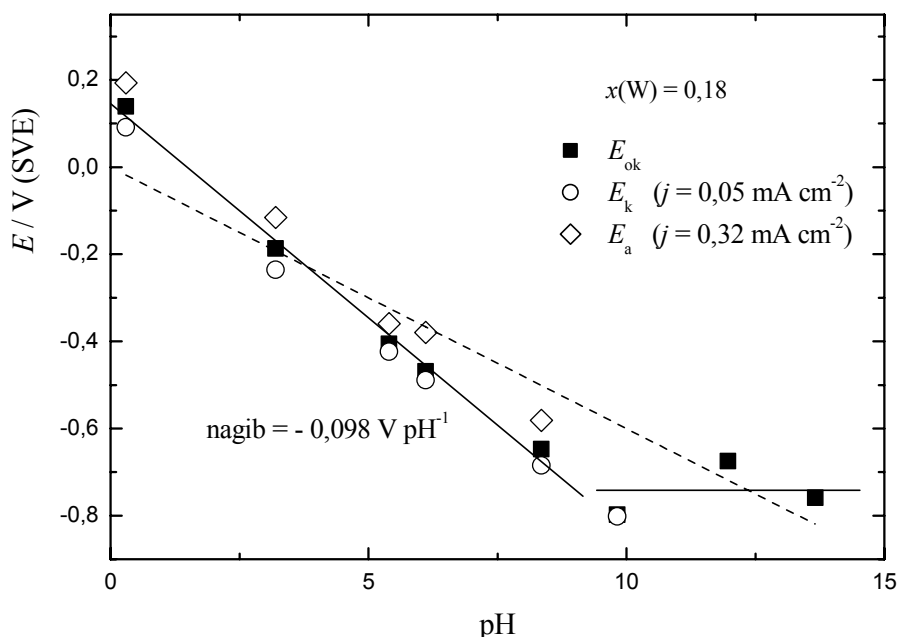
Slika 4.32. Gustine struje korozije žice nikla i volframa kao i elektrohemijski taloženih prevlaka nikla i legura Ni-W u zavisnosti od molskog udela volframa; rastvor $0,50 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

Na slici 4.33 su prikazane katodne i anodne polarizacione krive u sulfatnim rastvorima, konstantne jonske jačine i različite pH vrednosti, zatim u rastvoru $1,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$ i u boratnom puferu pH vrednosti 8,35.



Slika 4.33. Katodne i anodne polarizacione krive elektrohemijski taložene legure Ni-W ($x(W) = 0,18$) u rastvorima različitih pH vrednosti; sulfatni rastvori, $1,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$ i boratni pufer ($\text{pH} = 8,35$).

Korozioni potencijali u svim rastvorima sa slike 4.33 prikazani su na slici 4.34. Do vrednosti pH oko 10 korozioni potencijal linearno zavisi od pH vrednosti, a u alkalnijim rastvorima ne zavisi od pH vrednosti.



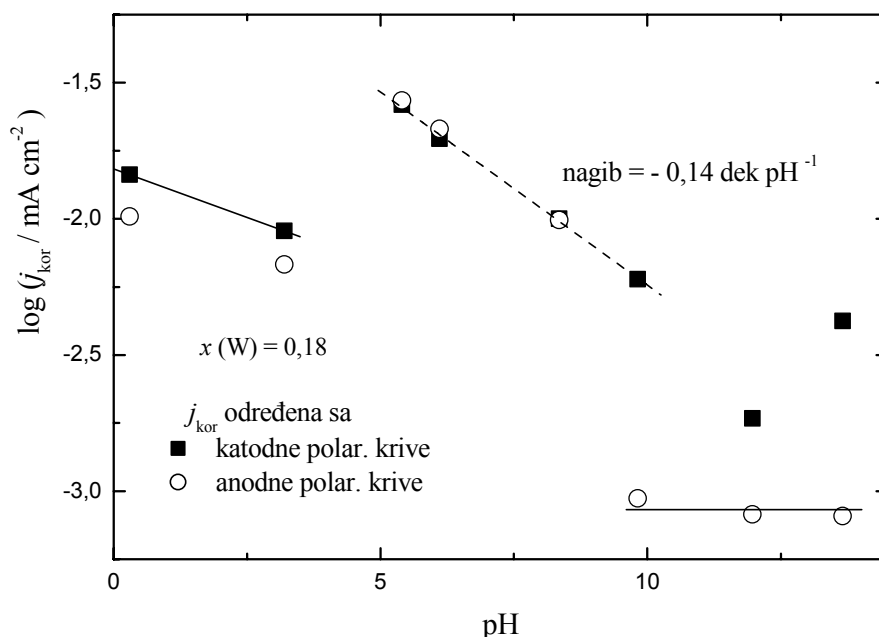
Slika 4.34. Korozivni potencijali elektrohemijski taložene legure Ni-W legure ($x(W) = 0,18$) i odgovarajući potencijali pri katodnoj i anodnoj polarizaciji ($j_k = 0,05$, odnosno $j_a = 0,32$); $\omega = 1000 \text{ o min}^{-1}$; $v = 0,3 \text{ mV s}^{-1}$; $t = 25^\circ\text{C}$. Isprekidane linije na dijagramu prikazuju ravnotežne potencijale izdvajanja vodonika u zavisnosti od pH vrednosti.

Na osnovu polarizacionih krivih sa slike 4.33 određene su gustine struje korozije na isti način kao što je objašnjeno za sliku 4.31. Njihova zavisnost od pH vrednosti rastvora prikazana je na slici 4.35. Kao što se može primetiti, postoje dve linearne zavisnosti. Jedna je u oblasti pH vrednosti između 0 i 3, a druga u oblasti između 5 i 10. U oba slučaja gustina struje korozije opada sa povećanjem pH vrednosti.

Ispitivanja kinetike katodne i anodne reakcije u zavisnosti od sastava legure i pH vrednosti rastvora omogućila su izvođenje kinetičkih jednačina na osnovu eksperimentalno određenih parametara. Međutim, zbog nedostatka podataka o preciznom sastavu površine legure i oksidnog sloja praktično nije bilo moguće izvođenje mehanizma anodnog rastvaranja legure.

Povećanje molskog udela volframa u leguri dovodi do povećanja katodne gustine struje, pri konstantnom potencijalu. Na katodnoj polarizacionoj krivoj primećuje se netafelovsko ponašanje, prevoj, koji podseća na graničnu struju, koji ne zavisi od brzine rotiranja. Potencijal otvorenog kola legura tokom vremena se pomera prema pozitivnijim potencijalima, bliskim potencijalu otvorenog kola volframa, a granična struja postaje sve izraženija. Približna vrednost granične struje je $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mA cm}^{-2}$ što je u oblasti vrednosti granične gustine struje redukcije volframovih bronzi.¹⁰² Potencijali otvorenog kola legura sa molskim udelom volframa od 0,113

do 0,248 su u opsegu od -0,114 do -0,068 V (ZKE). S obzirom da su potencijali otvorenog kola pozitivniji od ravnotežnog potencijala redukcije vodonika (-0,262 V (ZKE)), katodna reakcija je verovatno redukcija i transformacija oksidnog filma volframovih bronzi na površini legure.



Slika 4.35. Zavisnost gustine struje korozije od pH vrednosti elektrolita elektrohemijski taložene legure Ni-W ($x(W) = 0,18$).

Anodne polarizacione krive, prikazane na slici 4.31, ukazuju da povećanje sadržaja volframa u leguri dovodi do smanjenja anodne gustine struje, pri konstantnom potencijalu. To ukazuje da sa povećanjem sadržaja volframa dolazi do smanjenja brzine rastvaranja legure. Nagib linearne zavisnosti $E - \log j_a$ je od 0,035 do 0,050 V dek⁻¹.

Zavisnost katodne i anodne gustine struje od molskog udela volframa i nikla u leguri kao i potencijala može se predstaviti opštom jednačinom

$$j_i = k_i^0 x(W)^{p_i} (1 - x(W))^{q_i} c(H^+)^{r_i} \left\{ \exp\left(\frac{\alpha_a FE}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_k FE}{RT}\right) \right\} \quad (4.8)$$

gde su p_i i q_i parcijalni redovi reakcije po molskom udelu volframa i nikla u leguri, r_i parcijalni red po H^+ , a α_i koeficijent prelaza reakcije. Za visoke anodne polarizacije

$$\exp\left(-\frac{\alpha_k FE}{2,303RT}\right) \ll \exp\left(\frac{\alpha_a FE}{2,303RT}\right), \text{ a pri visokim katodnim polarizacijama } \exp\left(\frac{\alpha_a FE}{2,303RT}\right) \ll$$

$\exp\left(-\frac{\alpha_k FE}{2,303RT}\right)$ pa se logaritmovanjem jednačine (4.8) dobija se jednačina

$$\log(j_i) = \log(k_i^0) + p \log(x(W)) + q \log(1 - x(W)) + r \log(c(H^+)) + \frac{\alpha_i FE}{2,303RT} \quad (4.9)$$

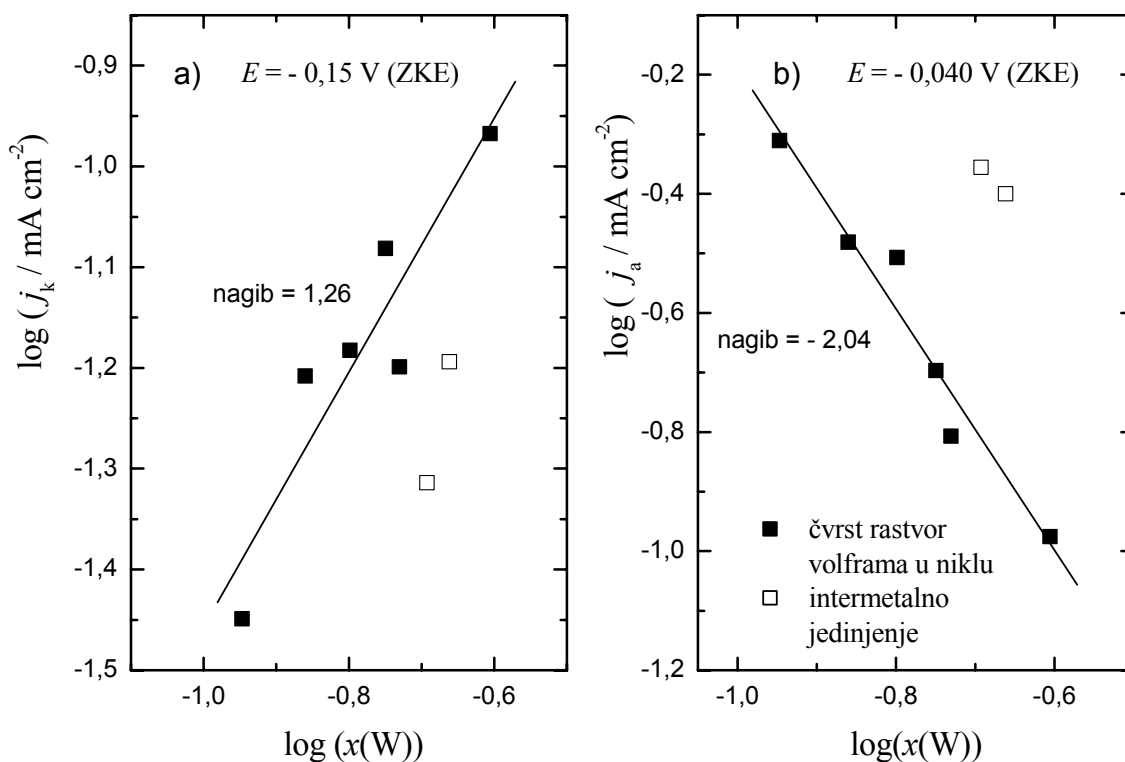
koja se može diferencirati po molskom udelu volframa

$$\left(\frac{d(\log j_i)}{d(\log(x(W)))} \right)_{E,c(H^+)} = p_i + q_i \frac{d \log(1-x(W))}{d \log(x(W))} \quad (4.10)$$

i po koncentraciji H^+ jona

$$\left(\frac{d(\log j_i)}{d(\log(c(H^+)))} \right)_{E,x(W)} = r_i \quad (4.11)$$

Da bi se odredili parcijalni redovi p i q , nacrtane su zavisnosti katodne i anodne gustine struje na konstantnom potencijalu od logaritma molskog udela volframa u leguri. Kao što je prikazano na slici 4.36, dobijene su pravolinijske zavisnosti sa nagibom $d(\log j_k)/d(\log(x(W))) = 1,26$ i $d(\log j_a)/d(\log(x(W))) = -2,04$. U oba slučaja odstupanje od pravolinijske zavisnosti javlja se samo kod legura sa molskim udelom volframa od 0,203 i 0,218, što odgovara sastavu intermetalnog jedinjenja.



Slika 4.36. a) Vrednosti katodnih gustina struja pri potencijalu -0,150 V (ZKE) u zavisnosti od molskog udela volframa u leguri; b) Vrednosti anodnih gustina struja pri potencijalu -0,040 V (ZKE) u zavisnosti od molskog udela volframa u leguri molskog udela nikla u leguri; rastvor $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

U jednačini (4.9) osim redova reakcije figuriše i izvod $d(\log x(W))/d(\log(1-x(W)))$. Njegova vrednost zavisi od molskog udela volframa ali u uskom opsegu molskih udela može se smatrati približno konstantnim. Pod tom pretpostavkom, za opseg molskog udela volframa u leguri od 0,11 do 0,25 uzeto je da $d(\log(1-x(W))) / d(\log x(W)) = -0,206$. Na osnovu toga i nagiba pravih na slici 4.36, jednačina (4.9) se za katodnu i anodnu reakciju može napisati kao

$$1,26 = p_k - 0,206 \cdot q_k \quad (4.12)$$

$$-2,04 = p_a - 0,206 \cdot q_a \quad (4.13)$$

Jednakost (4.12) je zadovoljena za redove $p_k = 1$ i $q_k = -1$, a jednakost (4.12) za vrednosti $p_a = -2$ i $q_a = 0$.

Legure, koje sadrže intermetalno jedinjenje, odstupaju od linearnih katodnih i anodnih zavisnosti $d(\log j)/d(\log(x(W)))$ i $d(\log E)/d(\log(x(W)))$ za čvrste rastvore. Razlike u karakteristikama intermetalnog jedinjenja i čvrstih rastvora bliskog sadržaja se u literaturi najčešće pripisuje nagloj promeni Gibsove energije formiranjem intermetalnog jedinjenja. Ravnotežni potencijal faze legure A_xB_{1-x} prikazan je jednačinom (2.70). Prema jednačini (4.14) vrednost potencijala pri konstantnoj vrednosti anodne gustine struje je u linearnoj zavisnosti od dvostruke vrednosti logaritma molskog udela volframa. Ako se prikaže zavisnost potencijala od dvostruke vrednosti logaritma molskog udela volframa u leguri, pri konstantnoj anodnoj gustini struje $0,316 \text{ mA cm}^{-2}$ primećuje se odstupanje potencijala intermetalnog jedinjenja od linearne zavisnosti za čvrsta jedinjenja volframa u niklu. Ovo odstupanje može da bude posledica promene ravnotežnog potencijala usled promene Gibsove energije formiranjem intermetalnog jedinjenja.³⁰ Literaturni podaci¹⁰³ ukazuju da se homogene kristalne supstance sporije rastvaraju od homogenih amorfni supstanci, pošto kristalne supstance imaju nižu vrednost Gibsove energije, za oko 11 kJ mol^{-1} . Nije isključena ni mogućnost da je struktura oksidnog sloja formiranog na intermetalnom jedinjenju izmenjena u odnosu na strukturu oksidnog sloja formiranog na čvrstim rastvorima.

U cilju određivanja parcijalnog anodnog reda reakcije po H^+ jonima, nacrtana je zavisnost potencijala pri konstantnoj anodnoj struji u Tafelovoj oblasti u zavisnosti od pH vrednosti rastvora. Vrednosti korozionih potencijala, katodni potencijali pri konstantnoj gustine struje

$0,050 \text{ mA cm}^{-2}$, kao i anodni potencijali pri gustine struje $0,32 \text{ mA cm}^{-2}$ prikazani su na slici 4.34. Pri pH vrednostima manjim od 10 dobijena je linearna zavisnost sa nagibom $-0,098 \text{ V dek}^{-1}$. Na osnovu jednačine

$$r_a = \frac{1}{b_a} \left(\frac{dE}{d(\text{pH})} \right)_{j_i, x(W)} \quad (4.14)$$

i vrednosti anodnog Tafelovog nagiba od oko $0,040 \text{ V dek}^{-1}$, sledi da je vrednost reda anodne reakcije po H^+ jonima $r_a = -2,4$. Kompletna kinetička jednačina za anodno rastvaranje legure može se napisati kao

$$j_a = k_a^0 x(W)^{-2} c(H^+)^{-2,4} \exp\left(\frac{3FE}{2RT}\right) \quad \text{pH} < 8,5 \quad (4.15)$$

S obzirom da pri katodnoj polarizaciji nema pravolinijske Tafelove oblasti, ne može se direktno odrediti katodni koeficijent prelaza, pa samim tim ni red reakcije po H^+ jonu prema jednačini (4.14) za katodnu reakciju. Međutim, kada se izjednače jednačine (4.15) i jednačina za katodnu gustinu struje

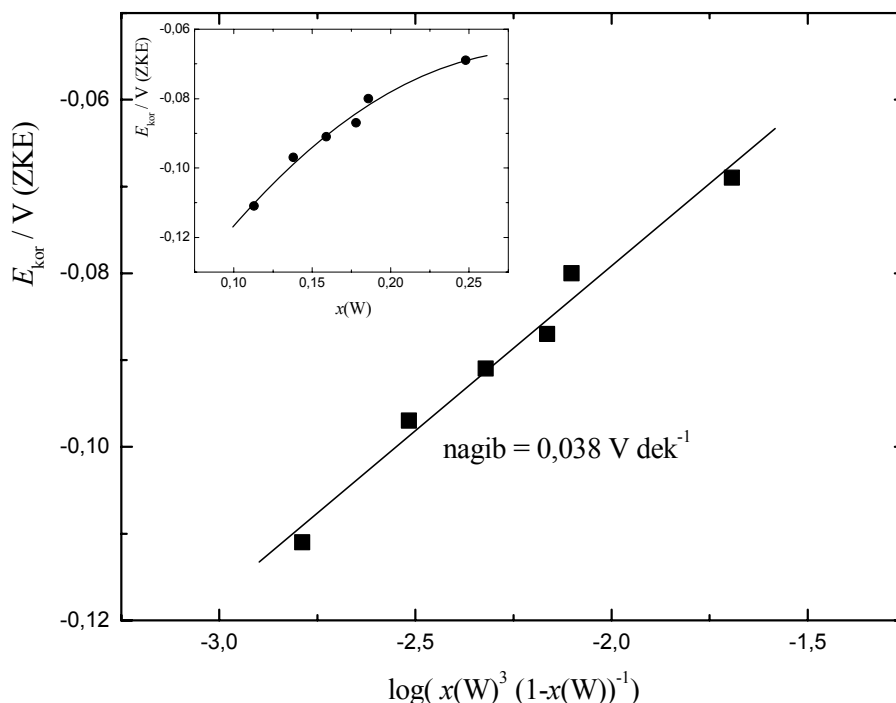
$$j_k = k_k^0 x(W)(1-x(W))^{-1} c(H^+)^{r_k} \exp\left(-\frac{\alpha_k FE}{RT}\right) \quad \text{pH} < 3,2 \quad (4.16)$$

što važi za uslov da je potencijal jednak korozionom potencijalu, $E = E_{kor}$, dobija se jednačina

$$E_{kor} = 2,303 \frac{2RT}{(3+2\alpha_k)} \left[\log \frac{k_k}{k_a} + \log x(W)^{-3} \cdot (1-x(W))^{-1} - (r_k - 2,4) \cdot \text{pH} \right] \quad (4.17)$$

Treba napomenuti da jednačina (4.17) važi ako je kinetika katodne reakcije u okolini korozionog potencijala slična onoj na negativnijim potencijalima gde polarizaciona kriva pokazuje struju poput granične struje.

Iz zavisnosti korozionog potencijala od $\log(x(W)^3 \cdot (1-x(W))^{-1})$, što je prikazano na slici 4.37, dobija se da je $\alpha_k = 0,080$, što bi odgovaralo Tafelovom nagibu od oko $0,980 \text{ V dek}^{-1}$. Korozioni potencijal legura koje odgovaraju prisustvu intermetalnog jedinjenja odstupaju od linearne zavisnosti pa nisu ni prikazana na slici. Zavisnost korozionog potencijala od molskog udela volframa prikazana je u insertu slike 4.34.



Slika 4.37. Zavisnost korozionog potencijala od molskog udela volframa i nikla u leguri, za čvrste rastvore u opsegu molskog udela volframa od 0,11 do 0,24 ; rastvor $0,50 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

Zavisnost potencijala potencijala pri konstantnoj katodnoj struji od pH vrednosti rastvora, slika 4.34 ima isti nagib kao i korozioni potencijal i potencijal pri konstantnoj anodnoj

struji, odnosno 0,098 V pH^{-1} . Korišćenjem jednačine 4.14 može se izračunati da je red katodne reakcije po H^+ jonu $r_k = -0,13$ odnosno, da je brzina katodne reakcije gotovo nezavisna od pH vrednosti rastvora do 3,2. Zamenom dobijenih vrednosti u jednačinu (4.16), sledi da je katodna gustina struje

$$j_{k1} = k_k^0 x(\text{W})(1-x(\text{W}))^{-1} c(\text{H}^+)^{0,13} \exp\left(-\frac{0,080FE}{RT}\right) \quad \text{pH} < 3,2 \quad (4.18)$$

Mali uticaj pH vrednosti rastvora na katodnu reakciju delimične redukcije volframovih bronzi, koje su prisutne na površini legure, je u saglasnosti sa literaturnim podacima.⁹² Koeficijent prelaza katodne reakcije od svega 0,080 može da se pripiše parcijalnom prelazu naelektrisanja tokom pomenute reakcije. Ako se pretpostavi da je faktor simetrije jednak 0,5, broj razmenjenih elektrona u sporom stupnju tokom katodne reakcije je 0,16.

Za slučaj da je katodna reakcija parcijalna redukcija hidratisanog oksidnog sloja volframovih bronzi, na osnovu jednačina (4.15) i (4.18), gustina struje korozije ne zavisi od pH vrednosti rastvora, očekivana vrednost nagiba $d(\log j_{\text{kor}})/d(\text{pH})$, je 0,00. Eksperimentalno dobijena vrednost nagiba $d(\log j_{\text{kor}})/d(\text{pH})$ pri pH vrednostima manjim od 3,2 (slika 4.35), je -0,026, što je u saglasnosti sa očekivanom vrednosti.

U oblasti pH vrednosti od 3,2 do 10, vrednosti korozionog potencijala su negativnije od ravnotežnog potencijala reakcije izdvajanja vodonika, pa se može pretpostaviti da pri katodnoj polarizaciji dolazi do odigravanja reakcije izdvajanja vodonika i parcijalne redukcije hidratisanog oksidnog sloja volframovih bronzi. Zavisnost gustine struje reakcije izdvajanja vodonika od pH vrednosti elektrolita i potencijala, uz pretpostavku da se reakcija odigrava prema mehanizmu Folmer-Hejrovski, sa sporim stupnjem Hejrovskog, može se prikazati jednačinom

$$j_{k2} = k_k^0 c(\text{H}^+)^{-1} \exp\left(-\frac{FE}{2RT}\right) \quad \text{pH} > 3,2 \quad (4.19)$$

Na osnovu jednačina (4.15) i (4.19), gustina struje korozije zavisi od pH vrednosti rastvora, očekivana vrednost nagiba $d(\log j_{\text{kor}})/d(\text{pH})$, je -0,150. Eksperimentalno dobijena vrednost nagiba $d(\log j_{\text{kor}})/d(\text{pH})$ pri pH vrednostima od 5 do 10 (slika 4.35), je -0,142, što je u saglasnosti sa očekivanom vrednosti.

Pri pH vrednosti elektrolita iznad 9,8 korozioni potencijal praktično ne zavisi od pH vrednosti (slika 4.35) a pri anodnoj polarizaciji brzo ulazi u oblast pasivacije. Znatna razlika u vrednostima gustine struje korozije određene ekstrapolacijom anodne Tafelove zavisnosti na potencijal otvorenog kola i izračunavanjem iz nagiba katodne gustine struje pri malim polarizacijama je verovatno posledica brze pasivacije pri anodnim polarizacijama, odnosno nemogućnosti preciznog određivanja korozione struje usleg kratke oblasti linearne Tafelove

zavisnosti. U saglasnosti sa ovim su podaci nađeni u literaturi. Analiza površine elektronskom spektroskopijom X-zraka legura Ni-W ukazuje da pri rastvaranju u alkalnom rastvoru pH vrednosti 9,2, dolazi do selektivnog rastvaranja legirajućih elemenata i pojave segregacija, odnosno razlike u površinskom sastavu i sastavu mase legure.¹⁰⁴ Tako, u alkalnoj sredini dolazi do prvenstvene oksidacije volframa i smanjenja udela na površini legure usled hemijskog rastvaranja do volframata. Smanjenje udela oksida volframa u sloju oksida volframa i nikla, dobijenom u vakuumu pod dejstvom magnetnog polja, dovodi do smanjenja provodnosti sloja.¹⁰⁵

Prikazana zavisnost anodne gustine struje od molskog udela, koncentracije H^+ jona u elektrolitu i potencijala (jednačina (4.15)) ukazuje da na potencijalu otvorenog kola i tokom anodne polarizacije dolazi do formiranja sloja oksida na površini legure koji kao barijera sprečava rastvaranje legure. U elektrolitima pH vrednosti manje od 3,2 u oksidnom sloju pored volfram(VI)- i nikal(II)-oksida / hidroksida prisutne su i volframove bronzne.

Prema vrednostima nagiba anodnih Tafelovih zavisnosti legura u elektrolitima do pH vrednosti 8,4 može se pretpostaviti da rastvaranje nikla opisuje jednačina 2.13. Prema jednačini (2.13), red reakcije rastvaranja nikal po H^+ jonima je -1 a ista vrednost reda se očekuje i za rastvaranje volframa.²¹ Red reakcije rastvaranja legure po H^+ jonima u odstupa od očekivanih vrednosti za čiste metale (red po H^+ -jonima je -2,4, jednačina (4.15)). Ovakvo odstupanje se može pripisati promeni sastava i debljine oksidnog sloja sa promenom pH vrednosti .

5. ZAKLJUČAK

Za razumevanje procesa koji se odigravaju tokom taloženja legure Ni-W uzeti su u obzir rezultati elektronske apsorpcione spektrofotometrijske analize sastava elektrolita za taloženje legure, ispitivanja procesa na elektrodi tokom katodne polarizacije, uticaja potencijala i gustine struje taloženja, koncentracije jona nikla, amonijaka, odnosno pH vrednosti elektrolita za taloženje legure, kao i brzine rotiranja elektrode i temperature taloženja na hemijski, fazni sastav legure i iskorišćenje struje taloženja legure.

Tokom procesa taloženja Ni-W legure iz amonijačno-citratnog elektrolita dolazi do odigravanja sledećih katodnih reakcija, više ili manje istovremeno: a) izdvajanja vodonika; b) delimične redukcije volframata do niževalentnih oksida (od volfram(V)- do volfram(VI)-oksida) i / ili c) metala; d) taloženja nikla. U zavisnosti od koncentracije odgovarajućih jonskih vrsta u elektrolitu i parametara taloženja dolazi do favorizovanja (katalize) pojedinih katodnih reakcija.

- a) Donor protona za reakciju izdvajanja vodonika je amonijum-jon a reakcija izdvajanja vodonika je favorizovana pri povećanoj koncentraciji oksida / hidroksida volframa na površini elektrode;
- b) Redukcija volframata do niževalentnih oksida se odigrava kao prvi stupanj i na površini elektrode dolazi do formiranja sloja od volfram(V)- do volfram(VI)-oksida / hidroksida. Stepen redukcije i struktura stvorenog sloja zavisi od materijala podloge. Prisutni sloj oksida / hidroksida volframa na površini elektrode sprečava taloženje metala a favorizuje reakciju izdvajanja vodonika. Stabilnost sloja oksida / hidroksida volframa na površini elektrode se smanjuje u prisustvu amonijačno-citratnih kompleksa nikla i pri dovoljno negativnim polarizacijama elektrode.
- c) Reakcija taloženja volframa zavisi od koncentracije protonovanih volframatno-citratnih kompleksnih jona sa više od jednog protona. Koncentracija ovih jona veoma zavisi od pH vrednosti kao i koncentracije amonijum-jona, pošto utiče na ravnotežnu reakciju protonovanja volframatno-citratnih jona. Reakcija redukcije volframatno-citratnih kompleksnih jona sa više od jednog protona je difuziono kontrolisan proces.
- d) Reakcija taloženja nikla zavisi prvenstveno od koncentracije amonijačno-citratnih kompleksa nikla u elektrolitu za taloženje. Reakcija redukcije amonijačno-citratnih kompleksa nikla je

pri manje negativnim potencijalima aktivaciono, a pri negativnijim potencijalima reakciono-difuziono kontrolisana.

U oblasti aktivnog taloženja legure u reakcijama učestvuju nezavisni kompleksni joni nikla i volframa pa su reakcije redukcije ovih metalnih jona međusobno nezavisne. Sastav legure zavisi od odnosa brzina reakcije redukcije kompleksnih jona jednog i drugog metala.

Uticaj parametara pulsirajuće struje, frekvencije i odnosa pauze i pulsa, na parcijalne gustine struja taloženja nikla i volframa ukazuje da izvesno odstupanje od očekivanih vrednosti prema teoriji prenosa mase se može pripisati lokalnom povećanju koncentracije amonijaka i / ili pH vrednosti, usled primene većih katodnih struja tokom pulsa, što utiče na promenu ravnotežnih koncentracija redukujućih kompleksa.

Ispitivanje sastava i morfologije ukazuje da taložene legure sadrže nanokristaliničan čvrst rastvor volframa u niklu i izvesnu količinu veoma sitnozrnog intermetalnog jedinjenja Ni_4W . Veličina kristalnog zrna u leguri i granulastih struktura prisutnih na površini prevlaka se smanjuje sa povećanjem molskog udela volframa u leguri i primenom pulsirajuće struje.

Sa povećanjem molskog udela volframa u leguri raste miktrotvrdoća prevlaka legura Ni-W. Tokom termičkog tretmana na $450^{\circ}C$ dolazi do povećanja miktrotvrdoće što je posledica izdvajanja veoma sitnih kristala Ni_4W na granicama zrna. Tvrdoća legura taloženih pulsirajućom strujom je veća od tvrdoće legura taloženih konstantnom strujom sa istim molskim udelom volframa u leguri, što je verovatno posledica dodatnih uticaja, kao što su sitnije zrno, homogenija struktura prevlake i dr.

Elektrohemijski taložene prevlake legure Ni-W imaju pozitivnije vrednosti korozionog potencijala u odnosu na elektrohemijiski taloženu prevlaku nikla, a vrednosti gustina struje korozije su bliske. Povećanje molskog udela volframa u leguri, od 0,11 do 0,24, dovodi do pomeranja korozionog potencijala prema pozitivnijim vrednostima, a vrednosti korozionog potencijala legura koje sadrže intermetalno jedinjenje odstupaju od ovih zavisnosti u smeru intenzivnije korozije. Na osnovu ispitivanja uticaja molskog udela volframa u leguri i pH vrednosti na gustinu struje korozije i korozioni potencijal pretpostavljeno je da se na površini legure formira oksidni / hidroksidni barijerni sloj. Sa povećanjem molskog udela volframa u leguri dolazi do povećanja debljine i kompaktnosti oksidnog sloja, odnosno smanjenja anodne gustine struje u rastvoru $0,50 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$. Povećanje pH vrednosti dovodi do rastvaranja oksida volframa što dovodi do promene sastava barijernog oksidnog sloja. Promena pH vrednosti, odnosno sastava oksidnog barijernog sloja utiče na katodne reakcije. Pri pH vrednostima manjim od 3,2 i katodnim polarizacijama (do 0,15 V) dominantna je reakcija delimične redukcije oksidnog sloja na površini legure. Pri katodnim polarizacijama u rastvorima pH vrednosti veće od 3,2 dominantna je reakcija izdvajanja vodonika.

Vrednosti iskorišćenja struje taloženja, analiza morfologije, mikrotvrdoće i korozionih karakteristika prevlaka legura Ni-W pokazala su da se najbolje karakteristike mogu pripisati legurama sa molaskim udelom volframa od 0,16 i 0,18, taloženim pulsirajućom strujom, pri srednjoj vrednosti gustine struje taloženja 70 mA cm^{-2} , frekvenciji 25 Hz i odnosu vremena pauze i pulsa 0,2 i 1.

6. LITERATURA

1. A. R. Despić, *Comprehensive Tretease on Electrochemistry*, Vol. 7, ur. J. O'M. Bockris, B. E. Conway, E. Yeager, Plenum Press, New York (1983).
2. A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys; Principles and Practise*, Academic press, New York (1963).
3. J. O'M. Bockris, D. Dražić, A. Despić, *Electrochim. Acta*, 4 (1961) 325.
4. R. Wiart, *Electrochim. Acta*, **35** (1990) 1587.
5. E. Chassaing, K. Vu Quang, R. Wiart, *J. App. Electrochem.*, **17** (1987) 1267.
6. E. Chassaing, K. Vu Quang, R. Wiart, *J. App. Electrochem.*, **19** (1989) 839.
7. W. G. Proud, E. Gomez, E. Sarret, E. Valles, C. Müller, *J. Appl. Electrochem.*, 25 (1995) 770.
8. E. Gomez, C. Müller, W. G. Proud, E. Valles, *J. Appl. Electrochem.*, 22 (1992) 872.
9. D. R. Gabe, *J. Appl. Electrochem.*, **27** (1997) 908-915
10. N. A. Galaktinova, *Vodorod v metallah*, Metallurgiya, Moskva, 1967, 250.
11. S. Nakahara, E. C. Felder, *J. Electrochem. Soc.*, **129** (1982) 45.
12. G. Sotirova, S. Sarnev, S. Armyanov, *Electrochim. Acta*, **34** (1989) 1237.
13. M. Vojnović, *Doktorska disertacija*, Beograd (1981), prema V. I. Kravcob, Yan Pien'-chzhao. *Vest. Leningr. Un-ta*, ser. Fiz. i xim., 10 (1962) 1007.
14. M. Vojnović, *Doktorska disertacija*, Beograd (1981), prema R. S. V. Piatti, A. J. Arivia, J. J. Podesta, *Electrochim. Acta*, 14 (1969) 541.
15. E. Deltombe, N. de Zoubov, M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution*, Vol. 7, ur. M. Pourbaix, Pergamon Press, London (1966).
16. K. E. Heusler, L. Gaiser, *Electrochim. Acta*, 13 (1968) 59.
17. A. T. Vas'ko, *elektokhimiya vol'frama*, ed. N. V. Vlasyuk, Tekhnika, Kiev (1969).
18. O. A. Songina, *Redkie metally*, Metallurgiya, Moskva (1964).
19. A. M. Yampol'skii, *Elektroliticheskoe osazhdenie blagorodnyh i redkih metallov*, ur. P. M. Vyacheslavov, Mashinostroenie, Leningrad (1977) str. 88.
20. T. A. Alekhina, I. A. Shoshina, B. M. Korbassov, *Elektokhimiya*, **30** (1994) 269.
21. A. T. Vas'ko, *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, Vol. 5, ur. A. J. Bard, Marcel Dekker, New York (1976) deo 2.

-
22. R. S. Lillard, G. S. Kanner, D. P. Butt, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 2718.
 23. K. A. Bol'shakov, *Khimiya i tehnologiya redkikh i rasseyannykh elementov*, Vysshaya shkola, Moskva (1969) str. 602.
 24. J. J. Cruywagen, I. F. J. van der Merwe, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1987) 1701.
 25. J. J. Cruywagen, L. Krueger, E. A. Rohwer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **7** (1991) 1727.
 26. O. A. Songina, I. M. Trushina, Z. Bb. Rozhdestvenskaya, N. M. Cherkasova, *Elektrokimiya*, **9** (1973) 1310.
 27. K. Ogura, Y. Enaka, *Electrochim. Acta*, **22** (1977) 833.
 28. S. E. Creager, D. A. Aikens, H. M. Clark, *Electrochim. Acta*, **27** (1982) 1307.
 29. H. Šuman, *Metalografija*, Zavod za izdavanje udžbenika Srbije, Beograd (1965).
 30. A. R. Despić, V. D. Jović, *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. **27**, ur. R. E. White, J. O'M. Bockris, B. E. Conway, Plenum Press, New York (1995).
 31. D. Landolt, *Electrochim. Acta*, **39** (1994) 1075.
 32. V. V. Bondar', V. V. Grinina, B. N. Pavlov, *Elektroosazhdenie dvoinyh splavov*, ur. Vsesoyuznyi institut nauchnoi i tehnichecki informatsii, Moskva (1980).
 33. P. G. G. Ostacoli, C. Rigano, S. Sammartano, *Trans. Met. Chem.*, **9** (1984) 385 prema E. Beltowska-Lehman, P. Ozga, *Electrochim. Acta*, **43** (1998) 617.
 34. O. Younes, E. Gileadi, *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002) C100-C111.
 35. T. F. Frantsevich-Zabludovskaya, A. I. Zayats, *Zhurn. Priklad. Khim.*, **31** (1958) 234.
 36. T. F. Frantsevich-Zabludovskaya, A. I. Zayats, V. T. Barchuk, *Zhurn. Priklad. Khim.*, **32** (1959) 842.
 37. D. W. Ernst, R. F. Amlie, M. L. Holt, *J. Electrochem. Soc.*, **102** (1955) 461.
 38. O. Younes, E. Gileadi, *Electrochem. Solid State Lett.*, **3** (2000) 543.
 39. T. F. Frantsevich-Zabludovskaya, A. I. Zayats, A. I. Zayats, *Zhurn. Priklad. Khim.*, **29** (1956) 1684.
 40. M. L. Holt, L. E. Vaaler, *J. Electrochem. Soc.*, **94** (1948) 50.
 41. T. F. Frantsevich-Zabludovskaya, A. I. Zayats, *Zhurn. Priklad. Khim.*, **30** (1957) 723.
 42. W. E. Clark, M. H. Lietzke, *J. Electrochem. Soc.*, **99** (1952) 246.
 43. O. Younes, L. Zhu, Y. Rosenberg, Y. Shacham-Diamand, E. Gileadi, *Langmuir*, **17** (2001) 8270.
 44. D. W. Ernst, M. L. Holt, *J. Electrochem. Soc.*, **105** (1958) 686.
 45. H. Fukushima, T. Akiyama, S. Agaki K. Higashi, *Trans. Japan Inst. Metals*, **20** (1979) 358.
 46. L. A. Golubkov, Yur'ev, *Zhurn. Priklad. Khim.* **44** (1971) 2419.
 47. E. J. Podlaha, D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) 885.

-
48. E. J. Podlaha, D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) 893.
 49. E. J. Podlaha, D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) 1672.
 50. D. Landolt, E. J. Podlaha, N. Zech, *Zeitsch. Physik. Chem.* **208** (1999) 167.
 51. K. Viswanatan, M. A. Farrell Epstein, H. Y. Cheh, *J. Electrochem. Soc.* **125** (1978) 1772.
 52. K. I. Popov, M. D. Maksimović, Modern Aspects of Electrochemistry, Vol. 19, ur. R. E. White, J. O'M. Bockris i B. E. Conway, Plenum Press, New York, 1989, deo 3.
 53. K. Viswanatan, H. Y. Cheh, G. L. Standart, *J. App. Electrochem.* **10** (1980) 37.
 54. N. Ibl, J. Cl. Puipe, H. Angerer, *Surf. Technol.* **6** (1978) 287.
 55. S. Roy, D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995) 3021.
 56. P. E. Bradley, D. Landolt, *Electrochim. Acta*, **45** (1999) 1077.
 57. M. Donten, Z. Stojek, *J. Appl. Electrochem.*, **26** (1996) 665.
 58. J. Cl. Puipe, N. Ibl, *Plat. & Surf. Fin.*, **67** (1980) 68.
 59. C.D. Wagner, W. M. Riggs, L.E. Davis, J. F. Moulder, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, ur. G. E. Mullenberg, Perkin-Elmer Physical Electronic Divvigion, Eden Prairie (1978).
 60. S. Swathirajan, *J. Electroanal. Chem*, **221** (1987) 211.
 61. J. S. Stevanović, V. D. Jović, A. R. Despić, *J. Electroanal. Chem.*, **349** (1993) 365.
 62. J. Stevanović, S. Gojković, M. Obradović, A. Despić, V. Nakić, *Electrochim. Acta*, **43** (1998) 705.
 63. J. Shackelford, *Introduction to Materials Science for Engineers*, Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, 1996, 286.
 64. P. Gustafson, *Calphad*, **11** (1988) 277.
 65. T. Yamasaki, *Mikrosystemtechnik*, **90** (2000) 2603.
 66. M. Donten, H. Cesiulis, Z. Stojek, *Electrochim. Acta*, **45** (2000) 3389.
 67. K. Itoh, F. Wang, T. Watanabe, *J. Japan Inst. Metals*, **65** (2001) 1023
 68. G. Graef, K. Anderson, J. Groza, A. Palazoglu, *Materials and Sci. and Engineering*, **B41** (1996) 253.
 69. M. Bratoeva, N. Atanasov, *Elektrokhimiya*, **36** (2000) 69.
 70. N. Atanasov, K. Gencheva, M. Bratoeva, *Plat. Surf. Finish.*, **84** (1997) 67.
 71. T. A. Alyokhina, I. A. Shoshina, A. L. Rotinyan, *Zhurn. Priklad. Khim.*, **63** (1990) 2419.
 72. N. S. Mishra, C. D. Singh, S. Ranganathan, *J. Mater. Science*, **27** (1992) 1599.
 73. V. Landa, J. Vitek and J. Neumann, *Plat. Surf. Finish.*, **74** (1987) 28.
 74. M. Donten, H. Cesiulis, Z. Stojek, *Electrochim. Acta*, **45** (2000) 3389.
 75. Chein-Ho Huang, *J. Mater. Science*, **34** (1999) 1373.

-
76. L. Zhu, O. Younes, N. Ashkenasy, Y. Shacham-Diamand, E. Gileadi, *Appl. Surf. Sci.*, 9432 (2002) 1-14.
77. P. T. Tang, T. Watanabe, J. E. T. Andersen, G. Bench-Nielsen, *J. Appl. Electrochem.*, **25** (1995) 347.
78. S. Yao, S. Yhao, H. Guo, M. Kowaka, *Corrosion Science*, **52** (1996) 183.
79. E. W. Brooman, *Metal Finishing*, **98**(7) (2000) 38.
80. J. Bhattarai, E. Akizama, H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami, K. Hashimoto, *Corrosion Science*, 40 (1998) 155.
81. E. W. Brooman, *Metal Finishing*, 98(8) (2000) 39.
82. N. Isaev, J. G. Osteryoung, *J. Appl. Electrochem.*, **25** (1995) 1091.
83. I. Koiwa, M. Usuda, T. Osaka, *J. Electrochem. Soc.*, **135** (1988) 1222.
84. L. Namburi, *Master of Science Thesis*, Osmania University, 2001.
85. I. Arbul Raj, K. I. Vasu, *J. Appl. Electrochem.*, **20** (1990) 32.
86. P. M. Vyacheslavov, S. Ya. Grilikhes, G. K. Burkat, E. G. Kruglova, *Gal'vanotekhnika blagorodnyh i redkih metallov*, Mashinostroenie, Leningrad (1970).
87. R. P. Frankenthal, *Electrochim. Acta*, **16** (1971) 1845.
88. W. B. Pearson, *A handbook of lattice spacing and structures of metals and alloys*, Pergamon Press, London (1958) 794.
89. JUS ISO 4516, Metalne i srodne prevlake – Ispitivanje mikrotvrdoće po Vickersu i Knupu, 1993.
90. F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York (1988) 744, 1297.
91. R. F. Pasternack, H. Sigel, *J. Am. Chem. Soc.*, **92** (1970) 6146
92. D. B. Šepa, D. S. Ovcin, M. V. Vojnović, *J. Electrochem. Soc.*, **119** (1972) 1285.
93. D. Landolt, *Electrochim. Acta*, **39** (1994) 1075.
94. A. T. Vas'ko, V. N. Belinskii, *Elektrokhimiya*, **4** (1968) 558.
95. D. Landolt, *200st ECS Meeting*, San Francisco, California, 2001 (Abstract 654).
96. A. Marlot, P. Kern, D. Landolt, *Electrochim. Acta*, 48 (2002) 29.
97. T. R. Tang, T. Watanabe, J. E. T. Anderson, G. Bech-Nielsen, *J. Appl. Electrochem.*, **25** (1995) 347.
98. SNO 2334, Prevlaka hemijskog nikla, VTI, Beograd, 1990.
99. B. Petrović, T. Kostić, *J. Serb. Chem. Soc.*, 65 (2000) 55.
100. B. Petrović, T. Kostić, *J. Serb. Chem. Soc.* 65 (2000) 65.
101. L. L. Wikstrom, K. Nabe, *J. Electrochem. Soc.*, **116** (1969) 525.

-
102. D. B. Šepa, D. S. Ovcin, M. V. Vojinović, *J. Electrochem. Soc.*, **119** (1972) 1285.
103. K. E. Heusler, D. Huerta, *J. Electrochem. Soc.*, **136** (1989) 65.
104. L. Zhang, D. D. Macdonald, *Electrochim. Acta*, **43** (1998) 2661.
105. Se-Hee Lee, Zoung-Sin Park, Seung-Ki Joo, *Solid State Ionics*, **109** (1998) 303.

Radovi koji su proizašli iz disertacije a nisu citirani

1. M. Obradović, R. Stevanović, A. Despić, J. Stevanović "Electrochemical Deposition and Phase Structure of Electrodeposited Ni-W Alloys", *J. Serb. Chem. Soc.*, **64** (1999) 245-257.
2. M. Obradović, J. Stevanović, R. Stevanović and A. Despić, "A contribution to the knowledge of electrochemical deposition of W induced by Ni", *J. Electroanal. Chem.*, **491** (2000) 188-196
3. M. Obradović, J. Stevanović, A. Despić, R. Stevanović and J. Stoch, "Characterization and corrosion properties of the electrodeposited Ni – W alloy", *J. Serb. Chem. Soc.*, **66** (2001) 901-914.
4. M. Obradović, R. Stevanović and A. Despić, "A contribution to the knowledge of electrochemical deposition of W induced by Ni", *J. Electroanal. Chem.*, **552C** (2003) 185-196.

Radovi saopšteni na skupovima međunarodnog značaja štampani u izvodu

1. M.Obradović, J. Stevanović, A.Despić, R.M. Stevanović, "Phase Structure Characterization of Electrodeposited Ni-W Alloy", *1st International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries*, June 1-4, 1998, Halkidiki, Greece (Book of Abstracts, Vol. I po. 340).
2. M. Obradović, J. Stevanović, A. Despić, R. Stevanović, "Electrochemical deposition and phase structure of electrodeposited Ni-W alloys", *50th ISE Meeting*, 5-10 September 1999, Pavia, Italy (Abstract 527-4-P).
4. Obradović M., Stevanović J., Despic A., Stevanović R., "Electrochemical deposition of W induced by Ni", *2nd International Conference of Chemical Societies of the South-East European Countries*, June 6-9, 2000, Halkidiki, Greece (Book of Abstracts, Vol. I, PO345).
5. M. Obradović, J. Stevanović, A. Despić, R. Stevanović, "Phase structure of electrodeposited Ni-W alloys", *51st ISE Meeting*, 3-8 September 2000, Warsaw, Poland (CD-ROM Abstract 579-8-P).
6. M. Obradović, R. Stevanović, A.Despic, A. Kowal, "Morphology and Composition od Electrodeposited Ni-W alloys from ammonia-citrate electrolyte", *3rd International Conference of Chemical Societies of the South-East European Countries*, September 22-25, 2002, Bucharest, Romania, (Book of Abstracts, Vol. II, PO 317, p. 94).
7. M. Obradović, R. Stevanović, A. Despić, A. Kowal, "Morphology of electrodeposited Ni-W alloys", *Workshop on SPM*, February 6-9, 2003, Crakow, Poland (Book of Abstracts, p. 44).

Radovi saopšteni na skupovima nacionalnog značaja štampan u izvodu

1. M.Obradović, J. Stevanović, A.Despić, R.M. Stevanović, "Fazna struktura elektrohemijjski taložene lehure Ni-W", *XIV Jugoslovenski simpozijum o elektrohemiji*, Bečići, 15-18 jun 1998 (Knjiga radova, str. 39)
2. M.Obradović, J.Stevanović, R.Stevanović, A.Despić, "Doprinos poznavanju indukovanog elektrohemijjskog raloženja W sa Ni", *XXXIX Savetovanje Srpskog hemijjskog društva*, Beograd, 15-17 oktobar 1999 (Knjiga radova EH-11p).
3. M. Obradović, J. Stevanović, A. Despić, R. Stevanović, J. Stoch, A. Koval, "Karakterizacija elektrohemijjski taloženih legura Ni-W", *XV Jugoslovenski simpozijum o elektrohemiji*, Palić, 11-13. jun 2001 (Knjiga radova, str.73).
4. M. D. Obradović, R. M. Stevanović, A. R. Despić, M. D. Maksimović², G. Ž. Bošnjakov, "Taloženje Ni-W legura pulsirajućom strujom", *XLI Savetovanje Srpskog hemijjskog društva*, Beograd, 23-24. januar 2003 (Knjiga radova, EH 2, str. 63).

BIOGRAFIJA

Mr Maja D. Obradović je rođena 1970 godine u Loznici. Osnovnu i srednju školu završila je u Priboju. Diplomirala je 1995. godine na Katedri za fizičku hemiju i elektrohemiju Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu. Magistarsku tezu sa naslovom "Elektrohemijsko dobijanje i karakterizacija legure Zn-Ni" odbranila je 1999. godine na Centru za multidisciplinarne studije Univerziteta u Beogradu. U periodu 25. 03. 1996 – 25. 03. 1997 bila je angažovana kao saradnik na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu preko Zavoda za tržište rada, a od 01. 01. 1998. godine zaposlena je u Centru za elektrohemiju, Instituta za hemiju tehnologiju i metalurgiju. Koautor je sedam naučnih radova objavljenih u časopisima međunarodnog značaja, jedanaest saopštenih radova na međunarodnim i sedam radova na domaćim naučnim skupovima.

Прилог

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Потписани/а

Маја Обрадовић

Изјављујем да је електронска верзија моје докторске дисертације

— “Електрохемијско таложење и карактеризација легуре Ni-W”

коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду** истоветна штампаној верзији која се налази у фонду Универзитетске библиотеке „Светозар Марковић“.

Потпис

У Београду, 17. 04. 2014. год.

Маја Обрадовић

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Обрадовић Маја Д.

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Електрохемијско таложење и карактеризација легуре Ni-W

- 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.

У Београду, 26. 03. 2014. год.

Потпис

Маја Обрадовић

Прилог 2.

Изјава о коришћењу

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

Електрохемијско таложење и карактеризација легуре Ni-W

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).

У Београду, 26. 03. 2014. год.

Потпис

