

УНИВЕРЗИТЕТ У КРАГУЈЕВЦУ
ФАКУЛТЕТ ТЕХНИЧКИХ НАУКА У ЧАЧКУ



ДОКТОРСКА ДИСЕРТАЦИЈА

МОГУЋНОСТИ ДОБИЈАЊА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈЕ
ПРАХОВА Co, Ni и / или Mo ПОСТУПКОМ
ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКОГ ТАЛОЖЕЊА

Кандидат:

Mr Оливера Пешић

Ментор:

Др Бранка Јордовић, ред.проф

Чачак, 2014. год.

ИНДЕТИФИКАЦИОНА СТРАНИЦА ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

I. Аутор

Име и презиме: Оливера Пешић

Датум и место рођења: 17.08.1968. Трстеник

Садашње запослење: Директор производње галванске заштите, "ППТ-ТМО" у Трстенику

II. Докtorsка дисертација

Наслов: **Могућности добијања и карактеризације прахова Со, Ni и/или Мо поступком електрохемијског таложења**

Број страница: 147

Број слика: 90

Број библиографских података: 136

Установа и место где је рад израђен: Универзитет у Крагујевцу, Факултет техничких наука Чачак

Научна област (УДК): Материјали

Ментор: Др Бранка Јордовић, редовни професор у пензији, Факултет техничких наука

III. Оцена и одбрана

Датум пријаве теме: 19.5.2010

Број одлуке и датум прихватања докторске дисертације: бр. 1568/11 од 15.9.2010

Комисија за оцену подобности теме и кандидата:

1. Др Јасмина Стевановић, научни саветник Института за хемију, технологију и металургију, Универзитет у Београду
2. Др Бранка Јордовић, редовни професор, Факултет техничких наука, Чачак
3. Др Алекса Маричић, професор емеритис, Факултет техничких наука, Чачак
4. Др Небојша Митровић, редовни професор, Факултет техничких наука, Чачак
5. Др Ленка Рибич Зеленовић, ванредни професор, Агрономски факултет, Чачак

Комисија за оцену докторске дисертације:

1. Др Јасмина Стевановић, научни саветник Института за хемију, технологију и металургију, Универзитет у Београду
2. Др Бранка Јордовић, редовни професор у пензији, Факултет техничких наука, Чачак
3. Др Алекса Маричић, професор емеритис, Факултет техничких наука, Чачак
4. Др Павле Спасојевић, доцент, Факултет техничких наука, Чачак
5. Др Ленка Рибич Зеленовић, ванредни професор, Агрономски факултет, Чачак

Комисија за одбрану докторске дисертације:

1. Др Јасмина Стевановић, научни саветник Института за хемију, технологију и металургију, Универзитет у Београду
2. Др Бранка Јордовић, редовни професор у пензији, Факултет техничких наука, Чачак
3. Др Алекса Маричић, професор емеритис, Факултет техничких наука, Чачак
4. Др Павле Спасојевић, доцент, Факултет техничких наука, Чачак
5. Др Ленка Рибич Зеленовић, ванредни професор, Агрономски факултет, Чачак

Датум одбране дисертације:

Павлу, Пей̄ру и йородици

Проф. др Бранки Јордовић се захваљујем на поверењу и великој подршци које ми је указала у току читавог процеса изражавања, као и на коментарима и напоменама који су усавршили коначну верзију дисертације.

Др Јасмини Сивановић се захваљујем за корисне савете и дискусије којима ме је усмеравала током свих фаза израде дисертације, као и за напору и подршку неопходних сваком доктору.

Проф. др Алекси Маричићу се захваљујем на одвојеном времену да изврши термометријска мерења, на корисним саветима и дискусијама које су ми помогле у обради података у овој дисертацији.

Проф. др Мирославу Сивојевићу се захваљујем на корисним сугеријама током завршне фазе писања дисертације, које су подигле њен квалитет на знатно виши ниво.

Др Ленки Рибич Зеленовић и др Павлу Сивојевићу се захваљујем на искористиој колегијалности.

Драгим колегама и пријатељима се захваљујем на подршци приликом израде и писања ове дисертације.

Експериментални део ове тезе је урађен у лабораторији "ППТ-ТМО"-а у Трстенику у погонима јалванске заштите. Испитивања добијених прахова су вршена на Технолошко металуршком факултету у Београду, Факултету техничких наука у Чачку, Астрономском факултету у Чачку и Институту за нуклеарну науку у Винчи.

листа симбола

СИМБОЛ	ЗНАЧЕЊЕ
M	метал
(sln)	раствор
e-	електрон
(s)	чврста фаза
$E_r(A^{p+}/A)$	равнотежни потенцијал метала A
$E_r(B^{q+}/B)$	равнотежни потенцијал метала B
$\eta(A)$	пренапетост таложења метала A
$\eta(B)$	пренапетост таложења метала B
$E^\ominus(A^{p+}/A)$	стандардни равнотежни потенцијал метала A
$E^\ominus(B^{q+}/B)$	стандардни равнотежни потенцијал метала B,
$a(A^{p+})$	активност јона метала A у раствору
a	(B^{q+}) активност јона метала B у раствору,
p, q	број електрона који је потребан за редукцију металних јона до метала
x	молски удео
j_A	густина струје таложења метала A
j_B	густина струје таложења метала B
R	универзална гасна константа
T	температура
F	Фарадејева константа
n_A	број молова компоненте A
n_B	број молова компоненте B
η	пренапетост
E_r	равнотежни електродни потенцијал
j_0	густина струје измене

α_a	анодни коефицијент прелаза
α_c	катодни коефицијент прелаза
β	фактор симетрије
μ_d	стехиометријски број
a	Тафелова константа
b	нагиб линеарне зависности
δ	дебљина дифузионог слоја
ν	кинематска вискозност
ω	брзина ротације
D	дифузиона константа
j	густина струје
j^0	густина струје измене
j_0	почетна густина струје измене
j_D	гранична струја дифузије
$j_{кр}$	критична густина струје
D_{hkl}	просечна величина кристалита у правцу нормалном на низ равни hkl
hkl	Милерови индекси кристалне равни
K	фактор облика
λ	таласна дужина употребљеног рендгенског зрачења,
β	ширина дифракционог максимума
θ	Брагов угао
$\Pi(0)$	параметар почетног стања система
$\Pi(t)$	параметар промене стања система у времену (t)
τ_{pi}	време релаксације за i-ту честицу
n	степен, $1 \leq n \leq 3$,
$\Pi(\infty)$	крајна вредност параметара стања респективно

$Q(t)$	функција расподеле
τ_0	време релаксације при температури при којој систем достиже равнотежно стање
E_i	енергија активације
ΔG	промена слободне енергије
$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_v$	температурни коефицијент
$\left(\frac{dV}{dT}\right)$	коефицијент промене запремине
χ	магнетна сусцептибилност
F	сила
m	маса
g	убрзање земљине теже
(dH / dz)	градијент магнетног поља соленоида

СКРАЋЕНИЦЕ

СКРАЋЕНИЦА	ЗНАЧЕЊЕ
АМЛ	аморфне металне легуре
SEM	скенирајући електронски микроскоп
TEM	трансмисиони електронски микроскоп
XRD	рендгенска дифракција
EDS	енергетски дисперзивна спектроскопија X-зрачења

САДРЖАЈ

Листа симбола	III
1.УВОД	1
2.ТЕОРИЈСКИ ДЕО	4
2.1 ДОБИЈАЊА МЕТАЛНИХ ПРАХОВА	5
2.2 ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКО ТАЛОЖЕЊЕ МЕТАЛНИХ ПРАХОВА	7
2.2.1 Ступњеви електрохемијског таложења метала из раствора електролита	8
2.2.2 Кристалне структуре талога на катоде	9
2.2.3 Услови електролизе који доводе до формирања праха	11
2.3 ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКО ТАЛОЖЕЊЕ ЛЕГУРА	13
2.3.1 Услови за електрохемијско таложење легура (истовремено оба метала)	14
2.3.2 Типови електрохемијског таложења легура	17
2.3.2.1 <i>Равноштежно таложење легура</i>	18
2.3.2.2 <i>Неправилно таложење легура</i>	18
2.3.2.3 <i>Правилно таложење легура</i>	22
2.3.2.4 <i>Аномално таложење легура</i>	23
2.3.2.5 <i>Индуковано таложење легура</i>	25
2.4 МОРФОЛОГИЈА МЕТАЛНИХ ДЕПОЗИТА	25
2.5 КАРАКТЕРИЗАЦИЈА МЕТАЛНИХ ПРАХОВА	30
2.6 АМОРФНИ МАТЕРИЈАЛИ И ЊИХОВА СВОЈСТВА	33
2.6.1 Својства аморфних металних легура	34
2.6.1.1 <i>Мајнејне особине аморфних мајеријала</i>	34
2.6.2 Структурне промене аморфних, нанокристалних и микрокристалних легура при загревању	40
2.6.2.1 <i>Структурна релаксација аморфних металних легура</i>	41
2.7 ТРОКОМПОНЕНТНЕ ЛЕГУРЕ Co-Ni-Mo	47
3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО	60
3.1 МАТЕРИЈАЛ И МЕТОДЕ	61
3.2 ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКО ДОБИЈАЊЕ ПРАХОВА	65
3.3 МЕТОДЕ ИСПИТИВАЊА ПРАХОВА	67
3.3.1 Скенирајућа електронска микроскопија- SEM	67
3.3.2 Диференцијална скенирајућа колориметрија- DSC	69
3.3.3 Рендгенско- дифрактометријска анализа- XRD	69

3.3.4 Фарадејева метода	71
3.3.5 Одређивање величине честице праха програмом Image - Pro - Plus 4.0	73
4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА	77
4.1 АНОМАЛНО ТАЛОЖЕЊЕ Co-Ni	78
4.2 ИНДУКОВАНО ТАЛОЖЕЊЕ Mo	78
4.3 МЕХАНИЗАМ ТАЛОЖЕЊА Co-Ni-Mo	79
4.4 АНАЛИЗА СЛИКА ПРАХОВА НА ОСНОВУ SEM СНИМАКА	81
4.5 EDX И EDS СПЕКТРИ ДОБИЈЕНИХ ПРАХОВА	92
4.6 АНАЛИЗА МОРФОЛОШКИХ СВОЈСТАВА У Image-Pro-Plus 4.0 ПРОГРАМУ	101
4.7 РЕНДГЕНСКО-ДИФРАКТОМЕТРИЈСКА АНАЛИЗА	115
4.8 ТЕРМИЈСКА АНАЛИЗА ПРАХОВА-DSC	121
4.9 ТЕРМОМАГНЕТНА МЕРЕЊА ПРАХОВА	123
4.9.1 Термомагнетна мерења наноструктурног праха Ni	123
4.9.2 Термомагнетна мерења наноструктурног праха Co	125
4.9.3 Термомагнетна мерења наноструктурног праха CoNiMo	127
5. ЗАКЉУЧАК	132
6. ЛИТЕРАТУРА	140

1. УВОД

Метални прахови се у последњих неколико деценија примењују у великом броју индустријских грана. У свету се годишње произведе око 1,3 милиона тона праха метала и легура, чија тржишна вредност премашује 3,7 милијарди долара. У укупној производњи металних прахова велики удео имају прахови гвожђа и челика, алуминијума, бакра, никла и волфрама.

Метални прахови се првенствено користе у металургији праха за израду чврстих делова и имају кључну улогу у аутомобилској и електронској индустрији. Процес добијања делова се обично састоји из два ступња и то метални прах се најпре смешта у калуп одговарајућег облика и компактира применом високих притисака. Компактирани материјал се након тога синтерује у пећи у контролисаној атмосфери на високим температурама, како би дошло до срастања честица праха и повећања чврстоће. Овом технологијом добијају се делови који захтевају прецизну израду (зупчаници, ланчаници, лежишта), полупроизводи (плоче, траке, жице), магнетни материјали и материјали велике тврдоће (разни делови и алати). У односу на класичну машинску обраду чврстих тела металургија праха омогућава знатно већу енергетску ефикасност и искоришћење полазног материјала. Прахови метала у некомпактираном облику генерално се употребљавају у мањим количинама али имају примену код ширег спектра производа, укључујући ракетна горива, превлаке млазних мотора, електроде за заваривање, катализаторе, пасте за лемљење, пигменте, боје, тонере штампача и адитиве за брашно.

Поступак производње прахова директно утиче на њихова својства и самим тим одређује њихову погодност за конкретну примену. Од многобројних метода за добијање металних прахова најчешће се користе поступци атомизације растопа метала и редукције фино спрашених оксида метала. Електрохемијско таложење прахова метала може са успехом да конкурише осталим методама. Предности електрохемијског поступка су висока чистоћа производа, изузетна способност пресовања и синтеровања, као и могућност контроле својстава праха променом параметара електролизе. Због високих цена процеса електрохемијског поступка добијања прахова нема велике примене. Тренутно овом методом се комерцијално производе, у значајнијем обиму, само прахови гвожђа, бакра, сребра и никла.

Електрохемијско таложење прахова метала при различитим режимима електролизе, посебно прахови Fe, Ni и Co и њихових легура (феромагнетици), који имају изузетно високу релативну магнетну пермеабилност, као и на прахове њихових легура са Mo, је изузетно значајно, поготову када се зна да постоји директна зависност магнетних особина од величине честица. Ови прахови представљају основу за активне бифункционалне катализаторе за издвајање кисеоника у киселим срединама и његову редукцију у алкалним срединама, као и за издвајање водоника. Могућности примене ових прахова су велике и зато су истраживања везана за њихову производњу веома значајна али и са научне тачке гледишта.

Развој нових технологија и научно-технички прогрес омогућен је у великој мери, развојем нових материјала. Савремена наука о материјалима проучава корелацију синтеза-састав-структура-својства материјала и тиме омогућава развој нових технологија добијања материјала унапред задатих својстава. Наука о материјалима, такође, проучава и понашање материјала у условима механичких, термичких, електричних, магнетних и других утицаја.

Значајно место међу новим материјалима заузимају бинарне и вишекомпонентне легуре и једињења аморфне, нанокристалне или кристалне структуре.

Аморфне металне легуре (АМЛ) због специфичних својстава имају широку примену у многим гранама технике. Развој ових материјала и усавршавање технологија њиховог добијања је већ неколико деценија предмет истраживања многих лабораторија у свету. Нарочито много се истражује структура ових материјала, јер промена структуре материјала на било ком нивоу изазива промену њихових својстава. Зато изучавање структуре представља основу за развој технологија добијања материјала задатих својстава.

Предмет ове докторске дисертације је испитивање могућности добијања и карактеризације прахова чистих метала, двокомпонентних и трокомпонентних легура Co, Ni и Mo добијених електрохемијским таложењем при константној густини струје.

Прахови различитог хемијског састава, структуре и морфолошких карактеристика, односно прахови различитих физичко-хемијских карактеристика добиће се моделирањем параметара електролизе. Променом параметара електролизе

мења се однос брзине формирања нових нуклеуса и брзине раста постојећих, а то условљава различиту структуру, морфологију и својства добијених прахова.

Поред добијања (синтезе) прахова извршиће се њихова карактеризација, односно утврђивање хемијског састава, испитивање структуре и одређивање облика и расподеле величина честица праха.

У циљу побољшања својстава аморфних прахова вршиће се и њихово одгревање. Аморфне легуре налазе се у метастабилном стању и при загревању у њима долази до процеса структурне релаксације на нижим температурама, а на вишим до кристализације, што се одражава на својства добијених прахова.

Циљ ове дисертације је оптимизација процеса добијања прахова чистих метала, двокомпонентних и трокомпонентних легура Co, Ni и Mo, односно утврђивање параметара добијања који би омогућили добијање прахова унапред задатих својстава. Да би се овај циљ постигао неопходно је успоставити корелацију синтеза-состав-структура-својства.

Електрохемијским таложењем могу се добити прахови чији састав, структура и својства могу варирати у ширем интервалу него када су у питању прахови добијени другим методама.

Подесним избором параметара синтезе добиће се прахови чистих метала, двокомпонентних и трокомпонентних легура Co, Ni и Mo, чија ће се својства испитивати.

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

2.1 ДОБИЈАЊЕ МЕТАЛНИХ ПРАХОВА

Полазни прахови морају да задовоље различите захтеве у зависности од њихове намене и облика производа. При томе се морају имати у виду њихова *физичка* (облик и гранулометријски састав честица праха, стање површине), *хемијска* (садржај основног метала и примеса, загађеност гасовима у хемијски везаном, адсорбованом или раствореном стању) и *технолошка својства* (насыпна густина, течљивост, способност пресовања и др.) [1, 2, 3].

Због велике разноврсности захтева који се постављају у односу на област примене прахова постоје различите методе производње прахова. На избор методе добијања праха значајно утиче физичка, хемијска и технолошка својства праха. Тако, на пример, прахови који имају исти хемијски састав, али различите физичке карактеристике, имају различита технолошка својства, што захтева различите услове при изради жељених производа. Са друге стране, конкретан поступак је одређен како степеном чистоће и могућношћу добијања праха са потребним физичким, електричним или магнетним карактеристикама, тако и економским аспектом, односно ценом коштања праха и ценом његове даље прераде.

На основу изложеног видимо да је неопходна разрада већег броја поступака за производњу прахова метала, легура и једињења. Многе методе су већ нашле широку примену у индустрији (механичке, редукација из оксида и једињења, електролитичке и др.), а неке се налазе у фази лабораторијског и полуиндустријског развоја.

Велика пажња се поклања добијању прахова са честицама субмикронских димензија, који се користе за производњу синтерованих материјала, магнетних уређаја за меморисање података, катализатора и др. Производе се комбинацијом различитих процеса у које су укључене и физичко-хемијске методе као што су испаравање и кондензација, односно таложјење из гасне фазе. Насупрот процесима који су засновани на механичком уситњавању честица, ове методе омогућавају не само да се произведу прахови са контролисаном величином зрна, него и да се контролишу својства праха која су значајна за његову крајњу примену.

Постојеће методе добијања прахова могу се поделити у две основне групе: *механичке и физичко-хемијске методе*.

У *механичке методе* добијања прахова спадају: дробљење и млевење, атомизација растопа метала и легура, гранулација и обрада метала резањем. Као резултат примене механичких метода добијања прахова полазни материјал се дејством спољашњих сила уситњава без измене хемијског састава.

У *физичко-хемијске методе* добијања прахова спадају: редуција оксида или соли, електролиза водених раствора соли или растопа соли, испаравање и кондензација, интеркристална корозија, електроерозија, редуција из раствора (цементација) и термодифузионо засићавање. При добијању прахова овим методама долази до физичко-хемијских промена полазног материјала при чему се крајњи производ разликује од полазног материјала по хемијском саставу.

Прецизнија подела метода добијања прахова је [1, 2, 3]:

1. Механичко дробљење и млевење метала:
 - а) Без фазне промене;
 - б) Са фазном променом.
2. Атомизација (распршивање течних метала)
 - а) Атомизација ваздухом и водом под притиском;
 - б) Атомизација инертним гасом;
 - ц) Центрифугална атомизација.
3. Хемијске методе
 - а) Редуција оксида метала;
 - б) Метода реакционе синтезе;
 - ц) Метода хидрирања и дехидрирања;
 - д) Метода испаравања и кондензације.
4. Електрохемијско таложење
 - а) Из раствора соли;
 - б) Из растопа соли.

2.2 ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКО ТАЛОЖЕЊЕ МЕТАЛНИХ ПРАХОВА

Још почетком XIX века добијени су први прахови електрохемијским таложењем [4]. Врло брзо је установљена зависност величине кристала од густине струје и концентрације металних јона и описани су услови под којима се добијају црни талози метала [5].

Метода добијања прахова електролизом водених раствора или растопа соли са успехом конкурише другим методама. Електрохемијско таложење представља методу производње металних прахова, која поседује низ предности [6,7]:

- добија се производ високе чистоће;
- могућа је производња не само прахова чистих метала, већ и легура;
- својства праха могу се мењати модификовањем услова електролизе, састава раствора или растопа и природе електродне површине;
- добијени прах има велику специфичну површину, изузетну способност пресовања и синтеровања, а понекад и побољшану каталитичку активност;
- производња може бити континуална и аутоматизована. То се постиже коришћењем проточних реактора са растворним анодама, при чему се прах непрекидно уклања са катоде стругањем и одводи из реактора таложењем на дну или флуидизацијом.

Електролизом је могуће произвести прахове око 60 метала. Данас се електролизом водених раствора и растопа добијају прахови бакра, сребра, гвожђа, цинка, никла, кадмијума, олова, калаја, антимона, титана, цирконијума, ванадијума, тантала, урана, торијума и др. Већина метала се добија електролизом растопа соли, а прахови око 20 метала могу се исталожити из раствора.

Електрохемијски добијени прахови метала су нашли примену у производњи катализатора, пигмената за проводне премазе, специјалних легура, делова од пресованог метала итд. [6]. У великом броју случајева при добијању металокерамичких производа користе се искључиво прахови добијени електролизом (израда самоподмазујућих лежајева или магнетних материјала).

И поред велике примене постоје и недостаци које ограничавају ширу употребу електролитичке методе [6, 7]:

- прахови захтевају накнадни третман како би се уклониле нечистоће као што су водоник или кисеоник, односно остаци соли након електролизе растопа соли;
- трошкови електролизе су често већи у односу на остале методе;
- јако развијена површина праха може представљати проблем при уклањању метала из реактора, складиштењу или употреби. У реактору се може јавити убрзано растварање исталоженог метала (корозија). Током складиштења или експлоатације може доћи до оксидације, чинећи прах пасивним или мање чистим.

2.2.1 Ступњеви електрохемијског таложења метала из раствора електролита

Приликом електрохемијског таложења металних прахова прво долази до стварања компактних металних талоба на катоди. Формирање и компактних и прашкастих талоба се базира на електрокристализацији [8-11], која представља један од ступњева при електрохемијском таложењу метала.

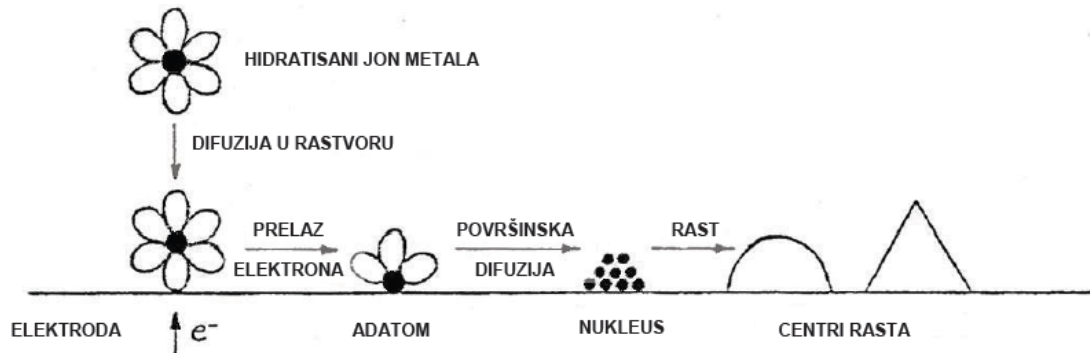
Реакција електрохемијског таложења метала



обухвата низ ступњева током којих се хидратисани јон метала из раствора, $M^{n+}(sln)$, трансформише у атом метала који је уграђен у кристалну решетку, $M(s)$. Ти ступњеви су следећи:

1. дифузија хидратисаног јона метала из масе раствора до површине електроде;
2. електрохемијски ступањ (или ступњеви уколико реакција (2.1) захтева размену више од једног електрона), који обухвата размену електрона између површине електроде и јона метала (редукција);
3. делимична дехидратација јона метала, при чему настаје адатом – честица повезана само једном координационом везом са осталима атомима, способна да дифундује по површини електроде;
4. површинска дифузија адатома;
5. нагомилавање адатома и формирање критичног нуклеуса на савршено равnoj површини или на несродној подлози;

6. уграђивање адатома у кристалну решетку;
7. развој кристалографских и морфолошких карактеристика талоба метала (формирање компактних талоба, дендрита, игличастих талоба, прахова итд.).



Сл. 2.1. *Свиуњеви током таложења метала* [8]. .

Електрокристализација тече у два сукцесивна корака, и то: локално формирање нуклеуса (нуклеација) и даљи раст новоформираних нуклеуса. Енергије (пренапетости) потребне да би се одиграо један или други процес знатно се разликују. За локално формирање нуклеуса потребна је значајна пренапетост таложења, док даљи раст нуклеуса захтева релативно малу пренапетост.

Брзина раста талоба зависи од пренапетости таложења, брзине површинске дифузије, површинске концентрације адатома и броја погодних места за уградњу [12].

Структура талоба зависи од брзине формирања нових нуклеуса и брзине раста постојећих кристала. Однос ове две брзине утиче и на величину зрна. Уколико је брзина нуклеације мала, а брзина раста велика, јавља се талог са великим зрнима, док у супротном случају талог има фина зрна [12, 13].

2.2.2 Кристалне структуре талоба на катоди из којих се добија прах

Кристалне структуре талоба на катоди могу се класификовати на следећи начин [14]:

Група I: сви формиранни нуклеуси или кристали настављају раст са временом електролизе;

Група II: само део формиранних нуклеуса или кристала наставља раст;

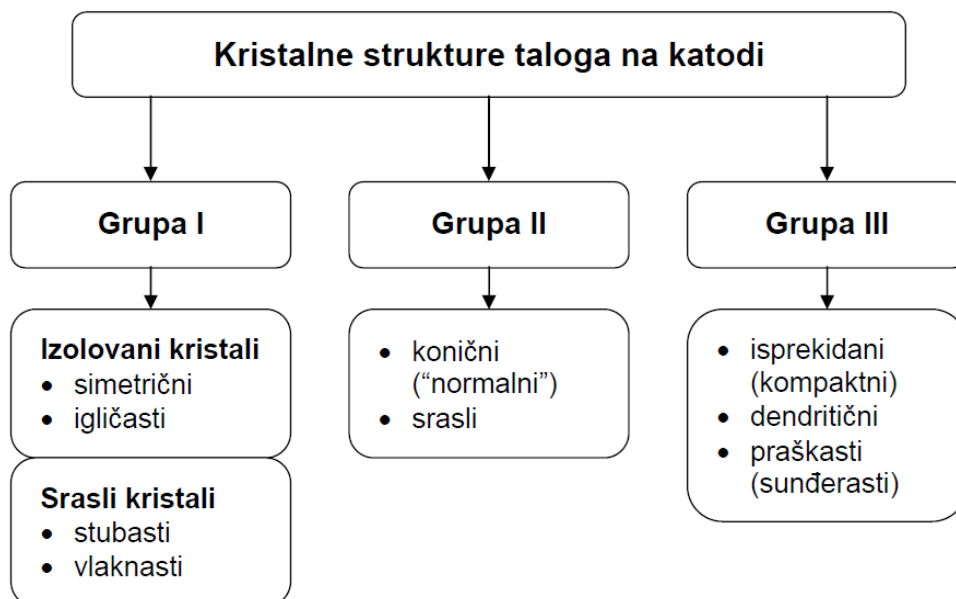
Група III: кристали не настављају раст за неки дужи период.

Прахови метала припадају групи III кристала добијених таложењем на катоди. Карактеристике катодних талоба ове групе одређују начин добијања праха метала.

Применом великих густина струје таложења метала настаје талог који је дисперзан и слабо везан за електроду са које може спонтано да отпада у раствор. То је директна електролитичка метода формирања праха. С друге стране, при таложењу појединих метала могу се одабрати услови електролизе који доводе до стварања талоба који је релативно чврсто везан за електроду, али је крт. Уклањањем са електроде и механичким уситњавањем добијени талог се преводи у прашкасто стање.

Показано је приликом многобројних истраживања [15-41] да се са варирањем састава раствора и режима електролизе добијају прахови са читавим спектром различитих својстава и да се при томе могу предвидети карактеристике праха које су од значаја за његов квалитет и даљу примену. У зависности од услова електролизе, односно природе метала који се таложу, разликују се три врсте катодних талоба из којих се може добити прах [14]:

- чврсти крти талози у виду густих слојева, крљушти или разгранатих кристала (дендрита), који се мрве у прах;
- меки сунђерасти талози (агломерати ситних кристала), који се лако уситњавају трљањем;
- растресити (црни) талози, који представљају високо-дисперзне прахове.



Сл. 2.2. Класификација кристалних структура талоба на катоди [14].

Червџи криџи џалози добијају се електролизом раствора ниске рН вредности и ниског садржаја јона метала при великим густинама струје. Поред режима електролизе и састава раствора процесу добијања ове врсте талоба доприноси коришћење специјалних додатака (глицерин, амонијак, чврсто мазиво и др.).

Сунђерасџи џалози издвајају се при малим густинама струје. Склоност ка образовању сунђерасџих талоба примећује се код цирконијума, цинка, кадмијума, калаја, олова, антимона и др. Осим малих густина струје на стварање сунђерасџих талоба утиче рН вредност раствора, смањење концентрације јона метала у раствору, присуство јона метала електропозитивнијег од метала који се талоби, као и присуство неких оксидационих средстава (водоникпероксид, нитрати и др.). Утицај температуре на процес формирања талоба се не може генерализовати за све метале.

Расџресииџи (црни) џалози могу се добити електролизом како водених раствора, тако и растоба соли у условима велике густине струје талобења.

Од три врсте талоба који се добијају електролизом и примећују за добијање прахова најпогоднији су црни расџресити талози. Крти чврсти талози захтевају допунско млевење, а понекад и загревање и млевење. Сунђерасџи талози такође захтевају допунско млевење. Осим тога, њихово добијање одвија се у условима у којима је омогућена оксидација талоба због чега увек садрже знатну количину оксида који су често непожељни при употреби прахова. Расџресити катодни прахови могу у потпуности бити ослобођени садржаја оксида, не захтевају ни млевење, ни загревање и представљају скоро готов продукт, али са друге стране, при релативно великим густинама струје могу се добити велике честице (агломерати) прахова. Због тога је потребно познавање услова електролизе за добијање једне или друге врсте катодних талоба.

2.2.3 Услови електролизе који доводе до формирања праха

На основу свих резултата до којих се дошло, може се закључити да је настанак талоба прашкастог облика феномен који је условљен спорим транспортом јона метала до површине електроде. Формирање праха започиње када се достигне гранична дифузиона густина струје, односно када концентрација металних јона на површини катоде постане једнака нули [10, 15, 42-44]. Такође је установљено да је формирање праха фаворизовано смањењем концентрације металних јона, немешањем раствора,

снижењем температуре раствора, повећањем концентрације помоћног електролита, повећањем вискозности раствора и знатним повећањем густине струје [8, 9, 15, 45]. Очигледно је да исти фактори који олакшавају настанак дифузионе контроле процеса таложења поспешују формирање металних прахова. Утицај разних фактора на структуру талога приказан је у таб. 2.1.

Таб. 2.1. Утицај промене радних услова електролизе на структуру талога (према сликци 2.2). [45]

Промена радних услова	Промена структурне групе
Повећање концентрације металних јона	III→II→I
Мешање раствора	III→II→I
Повишење температуре раствора	III→II→I
Повећање концентрације помоћног електролита	I→II→III
Повећање вискозности раствора	I→II→III
Повећање густине струје	I→II→III

На величину и облик честица прахова добијених електролизом раствора електролита утиче велики број фактора. Најважнији од њих су: састав раствора електролита, густина струје, концентрација јона метала који се таложи, рН вредност раствора, температура, брзина циркулације раствора и коришћење разних додатака. Деловање сваке променљиве није истог реда величине, а ефекти су међусобно зависни. На пример, промене у концентрацији могу бити важније од варирања температуре, док снажно мешање може компензовати повећање густине струје. Уопштено посматрано, димензије честица расту са повећањем концентрације јона метала који се таложи, смањењем густине струје, повишењем температуре раствора и повећањем брзине мешања раствора [46-54]. Са повећањем димензија честица мења се и њихов облик уз настајање компактнијих и мање дендритичних форми. Према томе, сви фактори који повећавају вероватноћу настајања праха утичу на смањење димензија честица.

При електрохемијском таложењу прахова већине метала из водених раствора на катоди се паралелно одиграва реакција издвајања водоника, која значајно утиче на

карактеристике праха и процес електролизе уопште. На пример, истовремено издвајање водоника показује вишеструки утицај на формирање растреситог талога бакра.

Мехурови водоника врше мешање раствора у близини електродне површине убрзавајући транспорт јона бакра ка катоди и сходно томе утичу на дисперзност и структуру честица талога [55]. Као резултат интензивног издвајања водоника, рН раствора у прикатодном слоју расте све до вредности која одговара образовању хидроксида метала који се таложи. Колоидне честице суспензије која се при томе формира адсорбују се на површини кристала и битно утичу на дисперзност и дендритичност талога. Мехурови водоника могу остати заробљени у талогу, што касније утиче на чврстоћу добијених производа. При интензивном издвајању водоника на датој густини струје значајно се смањује искоришћење струје, што доприноси расту специфичне потрошње електричне енергије.

Присуство колоидних честица има врло сложен утицај на структуру талога. Колоиди настају или додатком комплексирајућих средстава у раствор електролита или за време електролизе. Уколико се колоид налази у виду гела (углавном исталожени хидроксиди), долази до таложења праха, док је присуством сола (комплексни раствор) у већини случајева спречен раст кристала и омогућено формирање глатког, ситнозрног талога. У зависности од услова електролизе доминантан је један или други ефекат колоидних честица. На пример, при мањим густинама струје и високим температурама може се добити ситнозрн, али истовремено и крт талог (сунђери), док се са порастом густине струје крстост талога повећава све до ступња при коме се веза између кристала потпуно прекида и формира се прах.

2.3 ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКО ТАЛОЖЕЊЕ ЛЕГУРА

Легуре представљају супстанце које поседују својства метала и састоје се од два или више хемијских елемената од којих је бар један метал [56]. У легуре се убрајају чврсти раствори, интерметална једињења, смеше фино диспергованих фаза чистих метала, као и хетерогени системи састављени од наведених фаза [56]. Могу се добити термичким путем, напаривањем из вакуума, електрохемијским таложењем, хемијским таложењем, синтеровањем итд.

Електрохемијско таложeње легура уследило је веома брзо након што је откривен поступак електрохемијског таложeња чистих метала. 1842. године добијене су прве легуре електрохемијским поступком, месинг и бронза [57]. Данас се електрохемијским таложeњем из водених раствора може добити више од 180 двокомпонентних легура које представљају комбинације 40 хемијских елемената.

2.3.1 Услови за електрохемијско таложeње легура (истовремено таложeње два метала)

Услов који мора бити испуњен да би се два метала, А и В, истовремено таложила је да имају блиске потенцијале таложeња [56, 58-61], што је приказано релацијом

$$E_r(A^{p+}/A) + \eta(A) = E_r(B^{q+}/B) + \eta(B) \quad (2.2)$$

где су:

$E_r(A^{p+}/A)$, $E_r(B^{q+}/B)$ – равнотежни потенцијали метала А и В,

$\eta(A)$, $\eta(B)$ – пренапетости таложeња метала А и В, односно разлике између

стварног потенцијала таложeња и равнотежног потенцијала метала.

Равнотежни потенцијал се може мењати променом концентрације јона метала у раствору и променом температуре раствора, и дефинисан је Нернстовом једначином

$$E_r(A^{p+}/A) = E^\ominus(A^{p+}/A) + \frac{RT}{pF} \ln a(A^{p+}) \quad (2.3)$$

$$E_r(B^{q+}/B) = E^\ominus(B^{q+}/B) + \frac{RT}{qF} \ln a(B^{q+}) \quad (2.4)$$

где су:

$E^\ominus(A^{p+}/A)$, $E^\ominus(B^{q+}/B)$ – стандардни равнотежни потенцијали метала А и В,

$a(A^{p+})$, $a(B^{q+})$ – активност јона метала А и В у раствору,

p , q – број електрона који је потребан за редукцију металних јона до метала, односно позитивно наелектрисање јона метала А и В у раствору.

Услов дефинисан једначином (2.2) може се усвојити само као апроксимација јер је потенцијал таложeња метала недефинисана величина уколико се не зна вредност густине струје таложeња при том потенцијалу. Боља дефиниција услова потребних да

дође до истовременог таложења два метала била би та да су њихове појединачне густине струје таложења приближно једнаке [62]. Ако се жели двокомпонентна легура са молским уделом племенитије компоненте x , односно молским уделом мање племените компоненте $(1-x)$, онда применом Фарадејевог закона следи:

$$x = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{\frac{j_A}{p}}{\frac{j_A}{p} + \frac{j_B}{q}} \quad (2.5)$$

и

$$(1-x) = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{\frac{j_B}{q}}{\frac{j_A}{p} + \frac{j_B}{q}} \quad (2.6)$$

где су n_A и n_B број молова компоненте А и В. Одавде следи да је

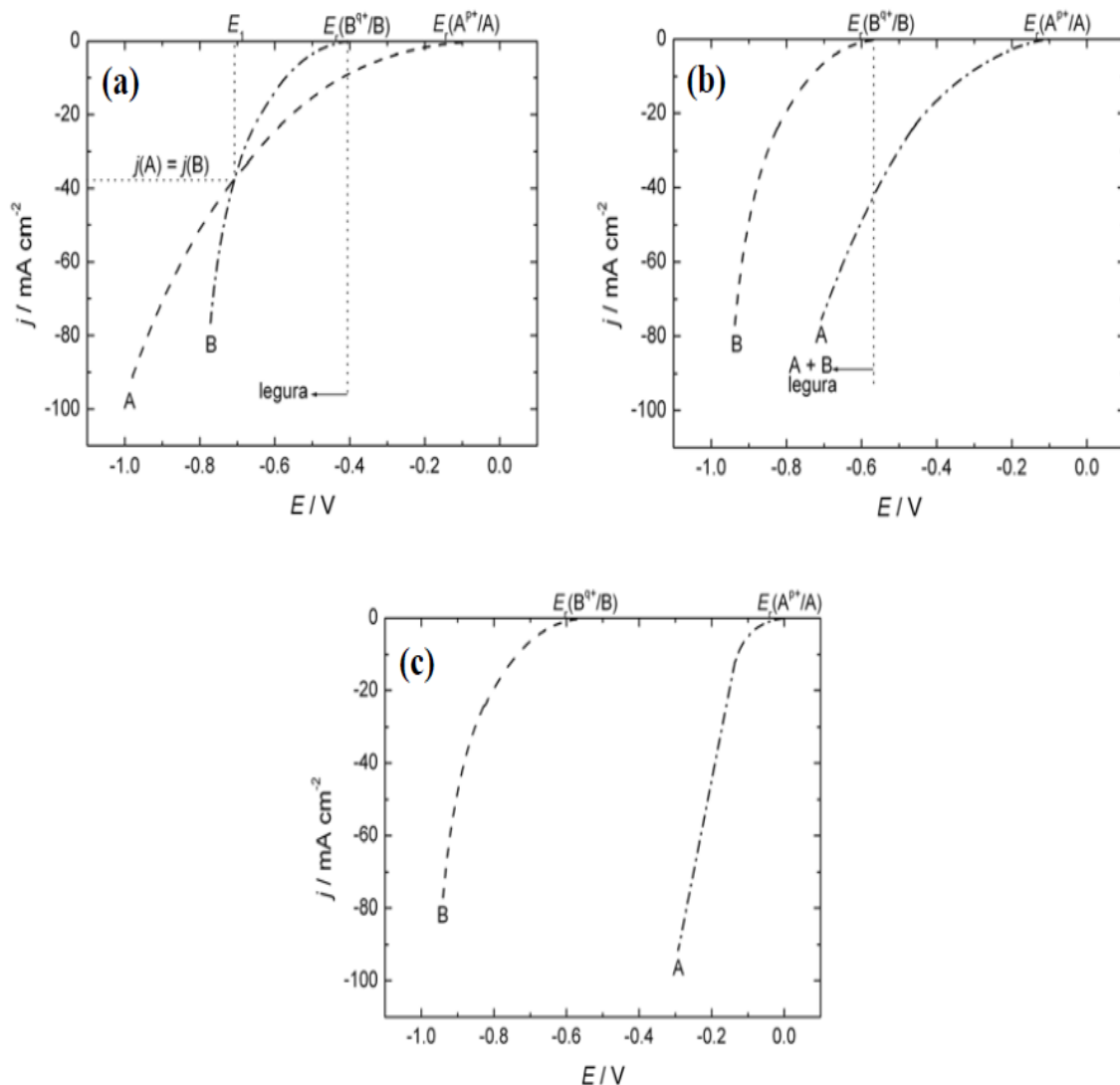
$$\frac{x}{(1-x)} = \frac{j_A q}{j_B p} \quad (2.7)$$

Жељени однос густина струја таложења може се подесити одговарајућим избором три главне променљиве, а то су: концентрација јона који се таложе (на граници фаза електрода/електролит, где долази до разелектрисања јона), електродни потенцијал и температура [62].

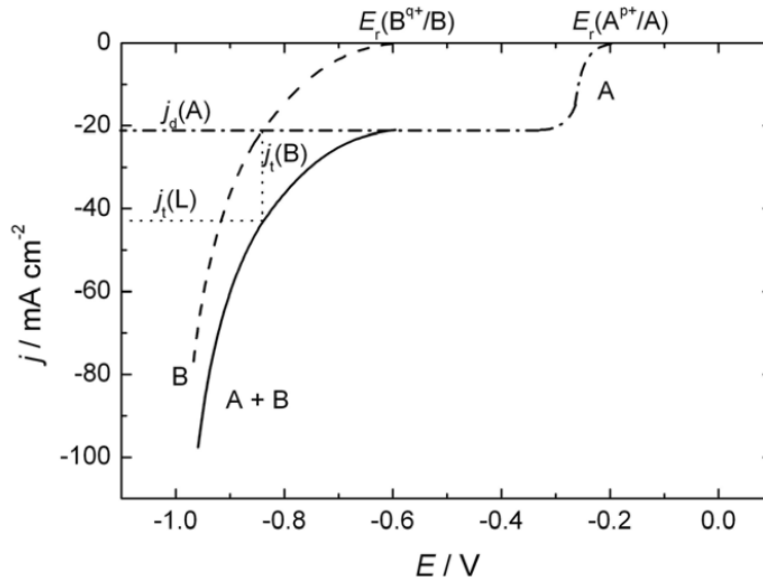
На сл. 2.3 приказани су карактеристични случајеви поларизационих дијаграма при истовременој редукцији јона два метала [62]. Редукција јона племенитијег метала, чији је равнотежни потенцијал $E_r(A^{p+}/A)$, тече са већом пренапетешћу (сл. 2.3а, крива А) него редукција јона метала са негативнијим равнотежним потенцијалом $E_r(B^{q+}/B)$ (крива В), тј. важи $(dj/dE)_A < (dj/dE)_B$. Од потенцијала $E_r(A^{p+}/A)$ до потенцијала $E_r(B^{q+}/B)$ таложи се само племенитији метал. Од потенцијала $E_r(B^{q+}/B)$ редукују се јони оба метала, односно одиграва се електрохемијско таложење легуре. У области потенцијала од $E_r(B^{q+}/B)$ до E_1 метал А се таложи већом струјом од метала В, односно у легури има више метала А. У тачки E_1 оба метала се таложе истом струјом, док се при таложењу на негативнијим потенцијалима добија легура са већим уделом мање племенитог метала В. При редукцији јона два метала чије су катодне поларизационе криве паралелне, сл. 2.3б, легура се таложи при потенцијалима негативнијим од

$E_r(B^{q+}/B)$. Ако је разлика равнотежних потенцијала метала А и В значајна и ако крива катодне поларизације мање племенитог метала има мањи нагиб од криве поларизације племенитијег метала ($(dj/dE)_A > (dj/dE)_B$), на катоди неће доћи до таложења легуре, сл. 2.3с.

Истовремено таложење два метала је могуће и поред велике разлике њихових равнотежних потенцијала уколико је примењена густина струје већа од граничне дифузионе густине струје таложења племенитијег метала. Овај случај приказан је на сл. 2.4 [62].



Сл. 2.3. Карактеристични случајеви поларизационих дијаграма при истовременом таложењу племенитијег (А) и мање племенитог (В) метала: (а) $(dj/dE)_A < (dj/dE)_B$; (б) $(dj/dE)_A \approx (dj/dE)_B$; (с) $(dj/dE)_A > (dj/dE)_B$ [62].



Сл. 2.4. Поларизационе криве таложења метала: *A* - елементијни метал; *B* – мање елементијни метал; (*A+B*) – легура; $j_a(A)$ - гранична дифузиона густина струје таложења елементијне метала; $j_i(B)$ - густина струје таложења мање елементијног метала; $j_i(L)$ - густина струје таложења легура [62].

Легура се талози на потенцијалима негативнијим од $E_r(B^{q+}/B)$, при чему је удео мање племенитог метала у легури већи што је потенцијал таложења негативнији од $E_r(B^{q+}/B)$.

2.3.2 Типови електрохемијског таложења легура

Према Brenner-у [63], електрохемијско таложење легура може бити: правилно, направилно, равнотежно, аномално и индуковано. Основу наведене класификације представља релација између састава електрохемијски исталожене легура и односа концентрација металних јона у раствору. За механизме правилног, неправилног и равнотежног таложења карактеристично је да релативан садржај метала у електрохемијски таложеној легури одговара очекиваном у односу на равнотежне потенцијале.

Индуковано таложење је карактеристично за метале који се не могу таложити из водених електролита. Примери индукованог таложења су таложење молибдена, волфрама и германијума са металима групе гвожђа.

Ландолт истиче да састав електрохемијски добијене легура зависи од кинетичких и термодинамичких параметара таложења, као и интеракције између

паралелних реакција [64]. У случају таложења легура без интеракције, парцијалне струје таложења метала су независне једна од друге. Међутим, при таложењу легура са интеракцијама парцијалне струје таложења метала су често међусобно повезане. Брзина таложења једног метала, M_1 , често зависи од таложења другог метала, M_2 , тако да таложење метала M_2 може довести до повећања (катализе) или смањења (инхибиције) струје таложења метала M_1 . Према овом аутору аномално таложење легуре према Бренеровој класификацији се може објаснити инхибирајућим утицајем, а индуковано таложење каталитичким утицајем таложења једног метала на други.

2.3.2.1 Равнотежно таложење легура

Равнотежно таложење се одвија у условима када су равнотежни потенцијали оба метала врло блиски. Однос садржаја метала у исталоженој легури одговара односу концентрација металних јона у раствору. Теоретски посматрано, да би се смањила разлика између стандардних електродних потенцијала метала који се таложе потребно је да концентрација просте соли племенитијег метала буде што мања, а концентрација просте соли мање племенитог метала што већа. У пракси се овај проблем уобичајено решава комплексирањем металних јона, што омогућава промену њихове активности, а истовремено довољно велику количину и једног и другог метала у електролиту. Активност јона метала у раствору у присуству комплексирајућег агенса зависи од вредности константи равнотеже у реакцији формирања комплекса. Да би се вредности равнотежних потенцијала два метала приближиле потребно је да комплексирајући агенс гради стабилније комплексе са јонима племенитијег метала, пошто у пракси најчешће долази до комплексирања оба присутна катјона. Код равнотежног таложења постоји проблем проналажења адекватног комплексирајућег агенса, пошто се у литератури може наћи ограничен број података о константама равнотеже одговарајућих комплекса.

2.3.2.2 Нејравилно таложење легура

Неправилно таложење легуре се најчешће јавља у условима активационе или мешовите контроле процеса. Овај тип таложења често карактерише истовремени утицај катодног потенцијала и дифузионих феномена. Брзина таложења, изражена преко катодне густине струје j , се може представити Butler-Folmer-овом једначином:

$$\frac{j}{j^0} = \frac{j_0}{j^0} \left[\exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta\right) - \left(\frac{c}{c^0}\right) \exp\left(\frac{-\alpha_c F}{RT} \eta\right) \right] \quad (2.8)$$

где је η пренапетост дефинисана као разлика између актуелног E_a и равнотежног E_r електродног потенцијала:

$$\eta = E_a - E_r \quad (2.9)$$

c и c^0 - концентрације врсте која се редукује на површини електроде и у маси електролита;

j^0 - густина струје измене; α_a и α_c – анодни и катодни коефицијент прелаза, R - универзална гасна константа, T - апсолутна температура.

Коефицијенти прелаза су повезани са механизмом процеса разелектрисања, нпр. за електрохемијски процес који се састоји од неколико ступњева, који могу бити електрохемијски или хемијски, следећим релацијама:

$$\alpha_a = (1 - \beta)z_d + \frac{z''}{\mu_d} \quad (2.10)$$

$$\alpha_c = \beta z_d + \frac{z'}{\mu_d} \quad (2.11)$$

где је β фактор симетрије повезан са енергетском баријером (у већини случајева има вредност 0.5), z' , z'' и z_d су бројеви електрона који се измене пре, у и после ступња који одређује укупну брзину реакције, а μ_d је стехиометријски број – означава колико пута се мора одиграти спори ступањ да би се укупна реакција одиграла. За процес директног разелектрисања једновалентних металних јона важи $\alpha_a = \alpha_c = 0.5$. У случају двовалентних јона, $\alpha_a = 1.5$ и $\alpha_c = 0.5$, или обрнуто, у зависности који од два ступња размене наелектрисања одређује укупну брзину реакције.

При катодним пренапетостима већим од -40 mV, први члан у једначини (2.8) се може занемарити, чиме се дата једначина трансформише у познату Тафелову:

$$\eta = a' - b' \ln\left(-\frac{j}{j^0}\right) = a - b \log\left(-\frac{j}{j^0}\right) \quad (2.12)$$

где је Тафелова константа a' дефинисана следећом релацијом:

$$a' = \frac{RT}{\alpha_c F} \ln \left(\frac{j_0}{j^0} \right) \quad (2.13a)$$

или

$$a = \frac{2.3RT}{\alpha_c F} \log \left(\frac{j_0}{j^0} \right) \quad (2.136)$$

а нагиб линеарне зависности

$$b' = \frac{RT}{\alpha_c F} \quad (2.14a)$$

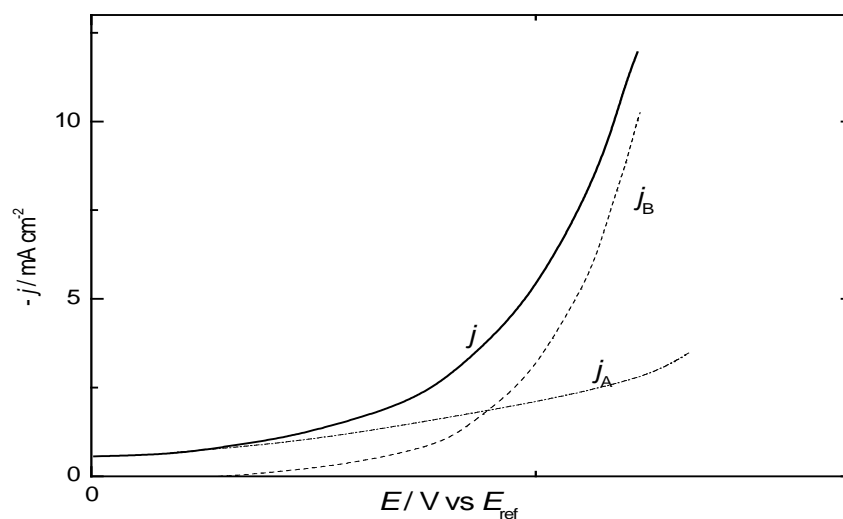
или

$$b = \frac{2.3RT}{\alpha_c F} \quad (2.146)$$

На основу претходних разматрања, густина струје при таложењу два метала се може представити као збир парцијалних струја таложења појединачних метала:

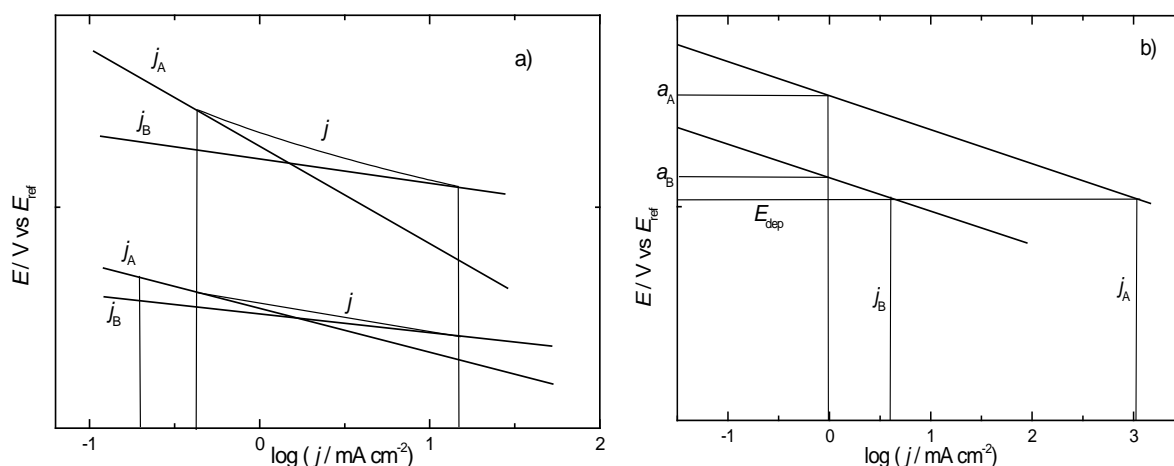
$$j = j_A + j_B. \quad (2.15)$$

Поларизационе криве за типичан случај активационо контролисаног таложења легуре су приказане на сл. 2.5., а одговарајуће Тафелове зависности на сл. 2.6.



Сл. 2.5 Поларизационе криве за случај активационо контролисаног таложења легуре

[65]



Сл. 2.6 Тафелове зависности парцијалних густина струја таложења, j_A и j_B , и укупне густина струје таложења j , за случај када је вредност Тафеловој нагиба b_A већа од b_B (а) и за случај једнаких вредности Тафелових нагиба (б) [65].

У случају када се Тафелова зависност укупне струје струје таложења поклапа са једном или другом Тафеловом зависношћу парцијалних струја, практично долази до таложења једног или другог чистог метала. Што је разлика између Тафелових нагиба b_A и b_B већа то је ужа област густина струје таложења при којима се добијају легуре састава од $x \rightarrow 1$ до $x \rightarrow 0$. У екстремном случају када су Тафелови нагиби за процес таложења појединачних метала једнаки, разлика између $\log j_A$ и $\log j_B$ је константна, што прктично значи добијање легуре константног састава (не односи се и на фазни састав) без обзира на вредност електродног потенцијала и укупне струје таложења. Састав добијене легуре у овом случају зависи од разлике између Тафелових константи a за два метала.

У случају када је Тафелов нагиб таложења племенитијег метала мањи од Тафеловог нагиба мање племенитог метала, практично долази до таложења само племенитијег метала, осим ако се ради о аномалном типу таложења.

Наведена разматрања објашњавају случајеве неправилног таложења у смислу Бренерове класификације - следи да састав легуре не зависи само од односа концентрације два метала у електролиту, већ у исто време од карактеристика система изражених преко Тафелових зависности.

2.3.2.3 Правилно таложeње легура

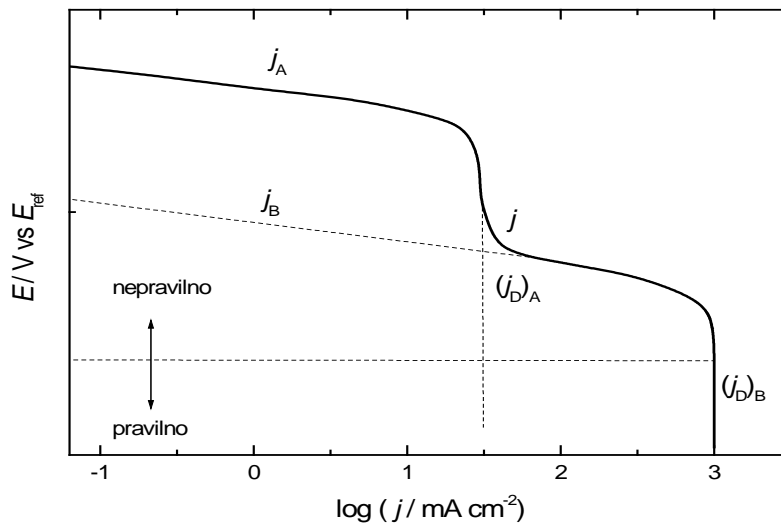
У условима дифузионе контроле процеса легура се таложу по правилном, односно регуларном механизму таложeња. Састав добијене легуре је одређен концентрацијом металних јона у раствору. Садржај електропозитивнијег метала у талогу се може повећати променом параметара који повећавају концентрацију јона метала у дифузионом слоју: смањењем густине струје, повећањем садржаја тог метала у раствору, повећањем температуре и мешањем раствора. Правилно таложeње се јавља при електрохемијском таложeњу легура из раствора простих соли, а знатно ређе при таложeњу из раствора комплексних соли.

Код овог типа таложeња легура, концентрација јона племенитијег метала је уобичајено мања, што подразумева и мању вредност граничне дифузионе струје у односу на мање племенит метал. На тај начин се постижу услови при којима парцијална струја таложeња племенитијег метала лакше достиже вредност граничне дифузионе струје, што је приказано на сл. 2.7.

Са сл. 2.7 се види да померањем потенцијала у негативном смеру, у одређеном моменту, парцијална густина струје таложeња метала А, j_A , постаје константна. Пошто j_B наставља да расте садржај метала В у легури такође расте. У тренутку достизања граничне дифузионе струје метала В састав легуре постаје искључиво одређен односом концентрација два метала у електролиту. Таложeње легуре је у оваквим условима потпуно контролисано транспортом, односно више не зависи од механизма и кинетике процеса разелектрисања. Према Brenner-у, код овог типа таложeња даље повећање катодног потенцијала не доводи до промене састава легуре. Типичан пример правилног таложeња је електрохемијско добијање месинга из алкалних пирофосфатно-оксалатних електролита. Вредности граничне дифузионе струје су добро дефинисане када постоје контролисани хидродинамички услови у електролиту. Дефинисани хидродинамички услови се могу остварити применом ротирајуће диск електроде, пошто је дебљина дифузионог слоја прецизно дефинисана Левичевом једначином:

$$\delta = 1.612D^{1/3}\nu^{1/6}\omega^{-1/2} \quad (2.16)$$

где је ν кинемтаска вискозност а ω брзина ротације и D-дифузиона константа.



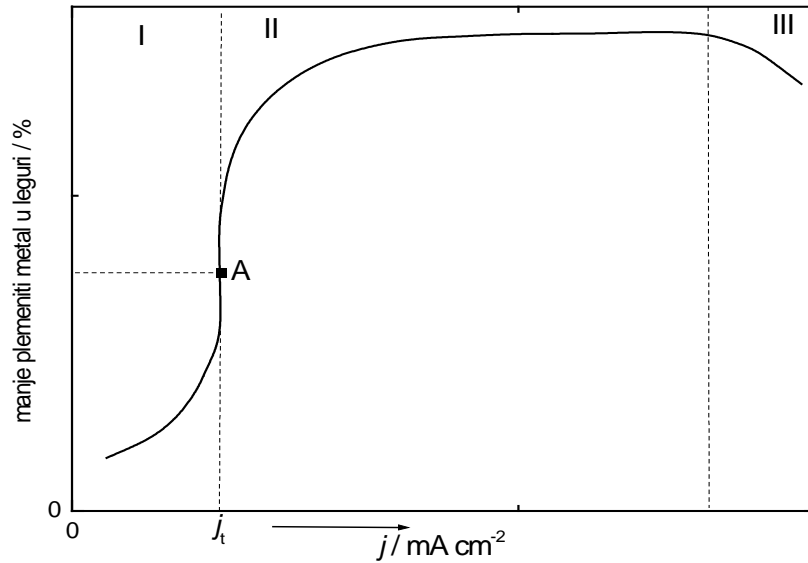
Сл. 2.7 Тафелове зависности парцијалних густина струја таложења у случају правилног таложења; $(j_D)_A$ и $(j_D)_B$ су густине граничних дифузионих струја метала A и B [63].

У системима где постоји више врста једног или другог метала, које могу да се трансформишу једна у другу хемијским реакцијама, релације између струје и потенцијала су нешто комплексније (комбинована дифузиона и реакциона поларизација). Овакви случајеви су обрађени детаљно у литератури [63].

2.3.2.4 Аномално таложење легура

Таложење легура при коме се првенствено талози електронегативнији метал је аномално таложење. Аномално се таложу метали групе гвожђа (гвожђе, кобалт и никл) са цинком или међусобно, без обзира да ли се ради о растворима простих или комплексних соли.

Електрохемијско таложење племенитијег метала може бити инхибирано присуством неких супстанци, тако да на одређеном потенцијалу првенствено почиње таложење мање племенитог метала. Таложење Ni-Zn легура припада типу аномалног таложења [66]. Шематски приказ садржаја Zn у легури у зависности од густине струје је приказан на сл. 2.8.



Сл. 2.8 Шематски приказ односа између садржава исталожене леуре и густине струје таложења за типичног анодалног таложења [66].

При густини струје j_t почиње анодално таложење, односно садржај Zn у леури је већи од очекиваног с обзиром на однос концентрација два метала у раствору. Даље повећање густине струје практично не доводи до значајнијих промена у саставу (област II на сл. 2.8). У тренутку када се достигне гранична дифузиона струја мање племенитог метал (B), његов садржај у леури почиње да опада (област III на сл. 2.8).

Предложена су различита објашњења за овакво понашање, од којих је највероватнији тзв. "hydrokside suppression mechanism" који су предложили Dahms и Croll [67]. Овај механизам објашњава анодално таложење на следећи начин: током електрохемијског таложења леуре паралелно се одвија реакција издвајања водоника, што доводи до локалног повећања рН вредности у приелектродном слоју. Повећање рН вредности даље проузрокује хидролизу Zn јона и добијање чврстог цинкхидроксида. Настали хидроксид спречава транспорт Ni из масе електролита до електродне површине, а истовремено је омогућено несметано разелектрисање јона Zn.

Друго могуће објашњење анодалног таложења је знатно јаче комплексирање јона племенитијег метала, тако да његова вредност равнотежног потенцијала таложења постаје знатно негативнија у односу на првобитно мање племенит метал.

2.3.2.5 Индуковано таложјење легура

Неки елементи, као што су Мо, W, Ti, не могу се електрохемијски редуковати до метала из водених раствора [63]. Редукцију оваквих метала индукују метали из групе гвожђа.

Индуковано таложјење има и друге карактеристике које га издвајају од осталих типова таложјења легура: ограничена је количина хемијског елемента који се индуковано таложје. Што је већи садржај тог елемента у исталоженој легури, мање је катодно искоришћење струје. Поларизациона крива индукованог таложјења легуре лежи у области позитивнијих потенцијала у односу на поларизационе криве таложјења индукујућих метала.

2.4. МОРФОЛОГИЈА МЕТАЛНИХ ДЕПОЗИТА

Процес електрохемијског таложјења метала може бити веома комплексан, а сви могући ступњеви у реакционом механизму на неки начин утичу на величину честица, структуру и морфологију депозита.

Величина кристала који се образују при таложјењу поликристалних талоба, одређена је односом брзине нуклеације и брзине раста формираних нуклеуса. Величина кристалних зрна исталоженог метала зависи од пренапетости (густине струје таложјења) и од присуства адитива, односно нечистоћа. Већа пренапетост узрокује бржу нуклеацију и мања кристална зрна. Адитиви апсорбовани на подлози инхибирају уградњу адатома у кристалну решетку или површинску дифузију адатома до места уградње и на тај начин смањују величину кристалних зрна [68-69].

Форма кристала зависи од односа брзине раста различитих грана. Морфологија талоба зависи од много фактора као што су оријентација подлоге, кристалографске особине метала који се таложје, густине струје таложјења, температуре, присуства адитива или нечистоћа итд. Највећи утицај на морфологију талоба имају такозвана "примарна расподела струје ", брзина и начин транспорта реагујућих честица до површине електроде. У зависности од услова таложјења, као што су састав купатила, густина струје, односно пренапетост таложјења, могу се добити:

- *компактни и*

- *распресии (дисперзни) талози.*

Компактни талози се добијају како из раствора простих тако и из раствора комплексних соли таложењем у области активационе контроле, јер је обезбеђено равномерно допремање и уградња атома метала на целој површини. Подлога на којој се метал талози може утицати на првих неколико слојева металног талоба. Метал који се талози тежи да задржи кристалну структуру подлоге, а колико ће у томе успети зависи од разлике у пречницима атома који се талози и метала подлоге. Што је разлика мања, утицај оријентације подлоге је већи. Величина кристала, као и порозност превлаке се смањује повећањем пренапетости таложења. Присуство адитива адсорбованих на подлози инхибира уградњу адатома у кристалну решетку или површинску дифузију до места уградње и на тај начин смањује величину кристалних зрна. Крупно кристалични талози се добијају при нижим, а ситнокристалични при повишеним пренапетостима таложења.

Катодни талози, у виду чврстих крстих талоба густих слојева, крљушти или разгранатих кристала, који се мрве у прах, добијају се када у електролизи постоји велика концентрација јона водоника у електролиту, када је мали садржај јона метала и велика густина струје. Добијању чврстих крстих талоба може допринети додавање специјалних додатака (амонијак, глицерин, чврсто мазиво,...).

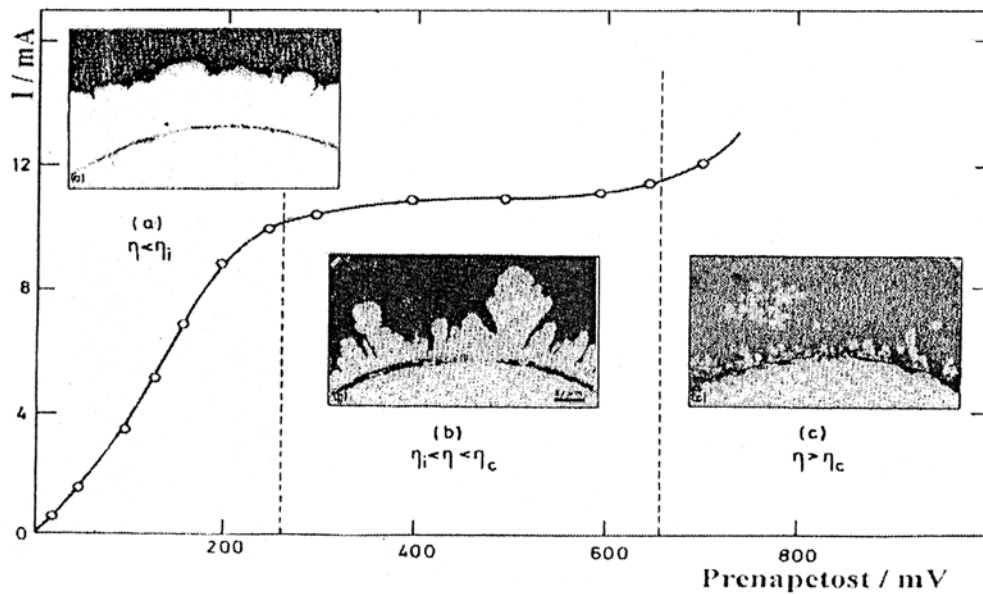
Сунђерастии талози су катодни талози који се издвајају при ниским густинама струје. Образовање сунђерастиих талоба посебно је изражено код цирконијума, цинка, олова, калаја и др. Осим малих густина струје, образовању сунђерастиих талоба доприноси рН вредност електролита, смањење концентрације јона метала у електролиту, постојање примеса јона метала који су електропозитивнији од метала који се талози и постојање неких оксиданаса (водоник-пероксида, нитрата и др.)

Црни дисперзни талози се могу добити електролизом, како из водених раствора, тако и из растопљених електролита струјом велике густине.

Од ове три врсте талоба који се добијају електролизом и примењују за добијање високо дисперзних прахова, најпогоднији су талози који су добијени при високим густинама струје. Сунђерастии талози издвајају се под утицајем фактора који врше оксидацију при електролизи, због чега такви талози увек садрже знатну количину оксида који су непожељни при коришћењу прахова.

Растресити катодни прахови, који се добијају при великим густинама струје могу бити у потпуности слободни од оксида и не захтевају ни млевење, ни загревање, тако да представљају скоро готов продукт. С друге стране, при релативно великим густинама струје могу се добити агломерати честица.

На сл. 2.9 је на примеру таложења бакра из раствора бакар-сулфата и сумпорне киселине приказано на који се начин мења квалитет исталоженог метала у зависности од густине струје односно пренапетости таложења.



Сл. 2.9 Поларизациона крива таложења бакра из $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CuSO}_4$ у $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ и њихови пресеци талога бакра на бакарној жици при различитим пренапонима таложења: а) $\eta = -200 \text{ mV}$, б) $\eta = -300 \text{ mV}$ и ц) $\eta = -700 \text{ mV}$ [70].

При пренапонима нижим од -250 mV која одговара почетку платоа граничне дифузионе струје, (сл.2.9а), односно одговарајућим густинама струје, добијају се компактни, благо храпави талози, да би при пренапонима већим од -250 mV који одговарају платоу граничне дифузионе струје, сл. 2.9б), талог био дендритичног облика. При пренапонима већим од -650 mV , долази до паралелног таложења бакра и издвајање водоника, а талог поприма облик прашкасте форме, сл. 2.9 ц). Осим густине струје, односно пренапетости, значајну улогу има и природа метала који се таложи, на пример при таложењу кадмијума компактни талози се добијају при веома малим пренапонима, мањим од -20 mV . Дендритичне форме јављају се већ при

пренапетостима од око - 30 mV (већа струја измене за реакцију таложења Cd у односу на Cu што условљава знатно већу брзину реакције и ранију појаву растреситих талога).

Вредност пренапетости при којима долази до формирања растреситих талога се приближно може одредити према једначини:

$$\eta = b_k \log \frac{4j_d}{j_0} \quad (2.17)$$

На пример при таложењу бакра из киселих раствора датог у примеру , сл. 2.9, гранична густина струје дифузије је око 15 mAcm⁻², а густина струје измене око 1 mAcm⁻². Пренапетост при којој би се очекивала појава растреситих талога би износила - 200 mV.

Пренапетост и густина струје измене таложења су величине које одређују квалитет талога. Ове две величине су међусобно повезане једначином:

$$\eta = \frac{2,3RT}{\alpha_k F} \log j_0 - \frac{2,3RT}{\alpha_k F} \log |j_k| \quad (2.18)$$

Може се закључити да ће при истој густини струје таложења (мањој од граничне дифузионе густине струје), квалитет талога зависити од густине струје измене. Што је мања густина струје измене већа је пренапетост таложења, а добијени талог је мање храпав и мањи су изгледи за појаву растреситих талога.

Појава дендритичних форми и на нижим пренапетостима је последица знатно веће густине струје измене што условљава знатно већу брзину реакције при мањим пренапетостима и ранију појаву растреситих талога. Основну теорију раста дендрита дали су Barton и Vokris [71]. Они су дали квантитативно тумачење брзине раста заснивајући га на чињеници да око врха дендрита владају услови сферне, а на остатку дендрита услови површинске дифузије. Показали су да је потребно да протекне неко извесно време до појаве првог дендрита (индукционо време) и да је то време експоненцијална функција пренапетости η . Такође је установљено да при свакој задатој пренапетости, постоји оптималан полупречник закривљености врха који омогућава максималну брзину раста кристала. Изведене су једначине за критичну густину струје и пренапетост при којима се може детектовати дендритичан раст:

$$j_{kr} = j_0 [f_k(\eta) - f_a(\eta)] \gg j_d \quad (2.19)$$

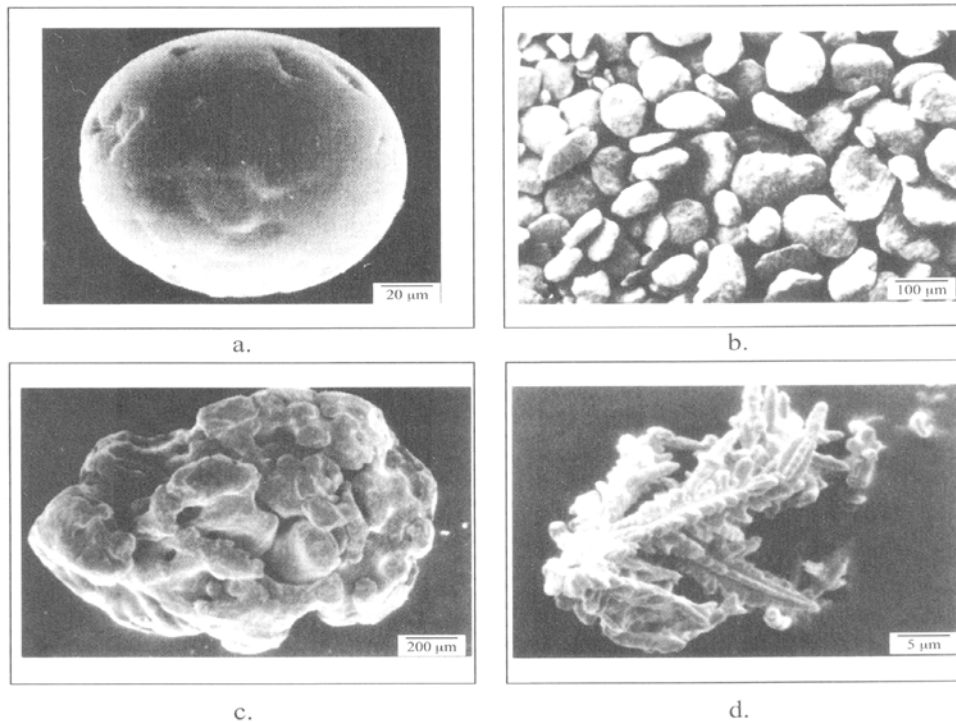
Критична густина струје зависи само од услова дифузије, а критична пренапетост зависи и од густине струје измене. Различити дендрити расту различитом брзином при датој пренапетости. Дендрити који расту брже при задатој пренапетости су обично они који су настали при већим пренапетостима. Постепено повећање пренапетости изазива пораст брзине раста одређеног дендрита све до момента када се мења конфигурација врха дендрита распадањем на неколико мањих грана.

Кончаст раст јавља се када се поред услова за појаву дендрита, у раствору налази и нека супстанца која се адсорбује само на одређеним кристалним равнима. За разлику од дендрита (сл. 2.10d), металне конце карактерише велика дужина уз константу попречну димензију кристала.

Прашкasti талози јављају се при таложењу многих метала када се таложење изводи при високим густинама струје у области дифузионе контроле, када је транспорт реагујућих честица ограничен. Прахови метала су сасвим растресити талози, за које је карактеристичан велики степен расипања, што изазива појаву црне боје. Они су по правилу дендритичног карактера, али су нуклеуси од којих су дендрити потекли слабо везани за подлогу, тако да и најмања вибрација може изазвати њихово отпадање са површине електроде у електролит.

Постоји одређена критична вредност густине струје, при којој су остварени услови за добијање прашкастих депозита. Када се достигне критична густина струје протекне одређен период до појаве талоба (индукционо време). За то време талоби се релативно компактан талоб. Изразитије формирање прашкастих талоба постиже се смањивањем концентрације металних јона у раствору, повећањем концентрације и вискозитета основног електролита, смањењем температуре и успоравањем кретања електролита. Сви ови фактори, такође, умањују величину честица.

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



Сл. 2.10 *Метални прахови: легира Ni (a), дисперзно ојачан алуминијум (b), сунђерасто њвожђе (c), електролитички бакар (d)* [72]

Подешавањем услова таложења могу се добити прахови различите гранулације и различите запреминске масе. Посебну класу прашкастих талога представљају тзв. нано честице. То су зрнасти талози настали из тродимензионалних нуклеуса, чији се раст зауставља када достигну нано размере. Формирање праха почиње када се достигне гранична струја, односно када је концентрација металних јона на граничној површини катода-раствор једнака нули.

2.5. КАРАКТЕРИЗАЦИЈА МЕТАЛНИХ ПРАХОВА

По дефиницији прах представља фино уситњену чврсту супстанцу састављену од честица мањих од 1 mm [1].

Карактеризација прахова обухвата: а) анализу праха у целини и б) анализу појединачних честица праха [1, 73]. Понашање прахова описује се помоћу низа специфичних својстава као што су течљивост, насипна густина, специфична површина, порозност итд. [1, 2]. Својства праха као целине зависе од својстава појединачних

честица. У главне карактеристике честица праха спадају величина, облик и хомогеност састава.

За одређивање величине честица користи се већи број метода: микроскопска анализа, методе сепарације, методе седиментације, метода расипања светлости итд. Нађена величина честица може да варира у зависности од технике мерења тако да употреба различитих техника понекад даје различите резултате. За микроскопску анализу карактеристика честица користе се: оптички микроскоп, скенирајући електронски микроскоп (SEM) и трансмисиони електронски микроскоп (ТЕМ). Избор инструмента зависи пре свега од величине честица. За честице мање од 1 μm најчешће се користи ТЕМ, док се за веће честице користе SEM и оптички микроскоп.

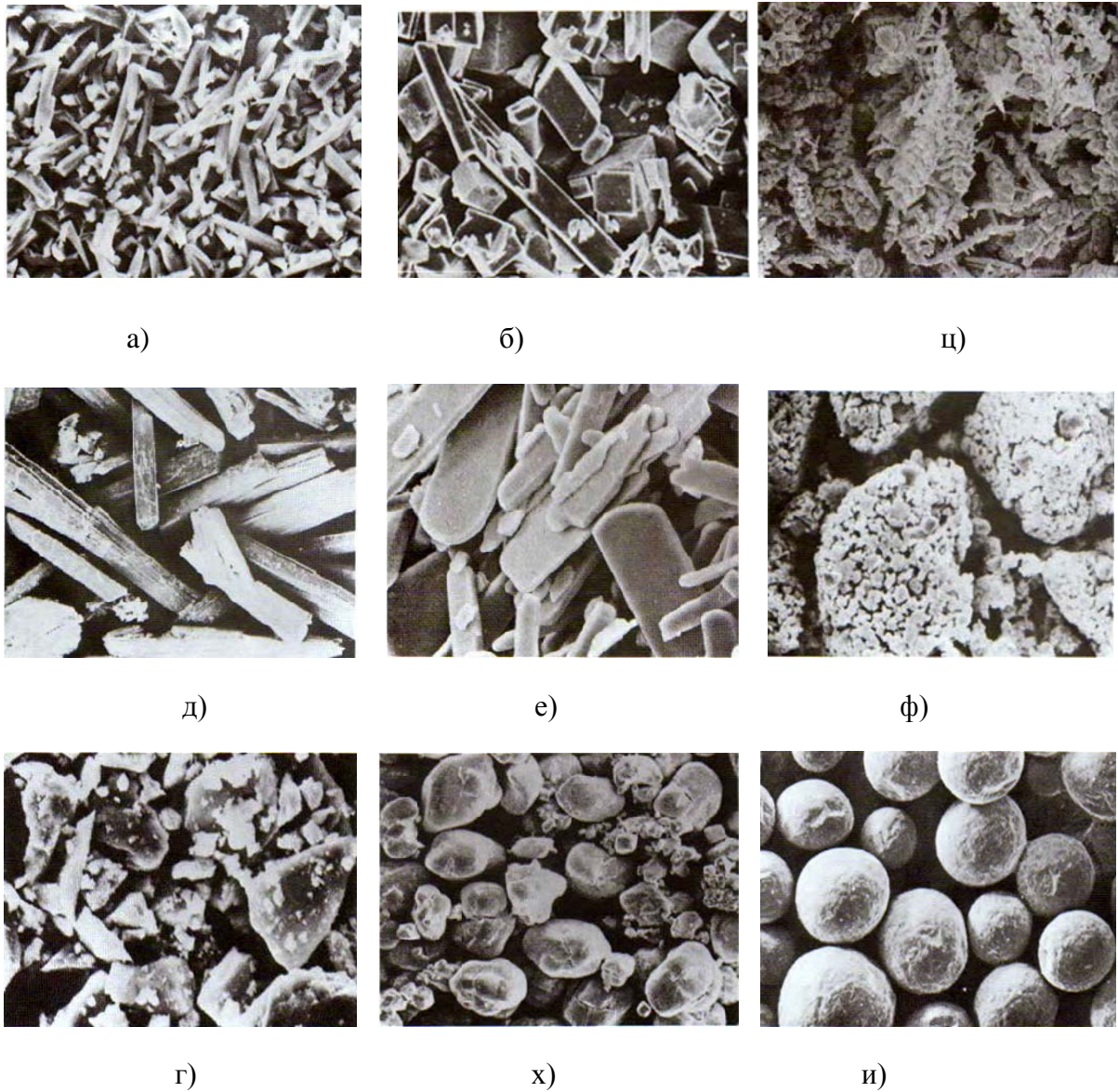
Морфологија честица утиче на својства прахова као што су: густина, насипна густина, течљивост, паковање и способност пресовања. На основу облика честица праха могу се добити информације о одговарајућим параметрима процеса производње праха. Облик честица праха тешко је геометријски дефинисати [1] поготову у случају честица неправилног или дендритичног облика какав се најчешће добија електрохемијским путем због тога се врло често у пракси прибегава квалитативном описивању морфологије честица праха.

Облик честица варира у зависности од њихове величине и начина производње. Према ИСО-стандарду 3252 честице прахова метала и легура могу да имају један од следећих облика (сл. 2.11): ацикуларни, ангуларни, дендритични, тракасти, плочасти, грануларни (сунђерасти), неправилни, нодуларни и сферни [79].

Рендгенском дифракцијом (XRD) може се одредити фазни састав праха, величина кристалита, микронапрезања итд. На основу вредности углава 2θ и Милерових индекса hkl који одговарају дифракционим максимумима кристалне фазе могу се одредити параметри јединичне ћелије кристалне фазе. Постоји велики број графичких и аналитичких метода које се користе за израчунавање параметара јединичне ћелије [74-78].

На дифрактограму се лако препознају фазе ниског степена уређености и то по карактеристичним широким дифракционим максимумима при малим угловима 2θ , док се добро искристалисале фазе уочавају као оштри дифракциони максимуми. Смањење димензија кристалита који сачињавају кристално зрно и присуство микронапрезања у

кристалној решетки доводе до ширења дифракционих максимума. Величина кристалита се може израчунати коришћењем Шерерове формуле [78].



Сл. 2.11. Различити облици честица прахова метала и легира по ИСО-стандарду 3252: (а) ацикуларни, (б) ацикуларни, (ц) дендритични, (г) иракасџи, (е) илочасџи, (ф) ирануларни (сунђерасџи), (и) неиравилни, (х) нодуларни, (и) сферни [79].

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.29)$$

где су:

D_{hkl} – просечна величина кристалита у правцу нормалном на низ равни са којих се дифрактују рендгенски зраци,

K – фактор облика,

λ – таласна дужина употребљеног рендгенског зрачења,

β – ширина дифракционог максимума измерена на полувисини максимума,

θ – Брагов угао.

У случају врло малих кристалита и изразитих микронапрезања дифракциони максимуми постају толико широки да се практично не виде на дифрактограму. Шерерова једначина се може применити на кристалите величине од 1 - 100 nm.

2.6 АМОРФНИ МАТЕРИЈАЛИ И ЊИХОВА СВОЈСТВА

Чврста тела код којих не постоји периодични распоред атома у решетки називају се некрystalним или аморфним. За аморфну чврсту супстанцу карактеристично је одсуство макроскопске уређености као и код течности. Различита међучестична растојања и различите јачине веза између честица условљавају да се процес топљења аморфне супстанце одвија постепено у одређеном температурном интервалу.

Са атомске тачке гледишта структура аморфне супстанце аналогна је структури течности. Идеална аморфна структура подразумева хомогену и изотропну неуређеност структуре. И поред одсуства уређености на већим растојањима, код реалних аморфних легура макроскопска изотропност може бити нарушена и то углавном као последица технолошких услова при добијању (нпр. магнетна својства аморфних трака).

Термодинамичка неравнотежа аморфне супстанце је основно својство по којој се разликује аморфна супстанца од кристалне. Растоп и одговарајућа кристална фаза која настаје при хлађењу, карактеришу се одговарајућим вредностима слободне енергије (F). Аморфно стање, које се током хлађења формира, ће поседовати већу вредност слободне енергије у односу на кристално стање. Ако се температура аморфне супстанце довољно повећа доћи ће до кристализације, зато што ће атоми поседовати довољно енергије да пређу у положај ниже енергије. Овај процес се може одиграти на два начина (сл. 2.12) [80]:

а) директан прелаз у кристално стање (I)

б) индиректан прелаз кроз квазикристално (нанокристално) стање (II)



Сл. 2.12. Промена слободне енергије F за две класе аморфних материјала: (I) директна трансформација аморфног стања у уређеније кристално стање, (II) трансформација стакла у квазикристално стање, а затим у кристално стање [80].

2.6.1 Својства аморфних металних легура

Својства аморфних металних легура, АМЛ, знатно се разликују од одговарајућих метала у кристалном стању. Аморфне металне легуре као и друга чврста тела, на собним температурама и релативно малим напрезањима показују особину еластичности. Такође имају знатно израженија магнетноеластична својства у односу на друге магнетне материјале. Та својства су уско повезана са појавом магнетострикције (промена димензија магнетног материјала изложеног дејству магнетног поља) и јако зависе од локалног уређења, као и од накнадног одгревања и структурне релаксације. АМЛ имају добра магнетна својства.

2.6.1.1. Магнетне особине аморфних материјала

Магнетизам као феномен који се исказује преко силе привлачења и одбијања материјала, или његовим утицајем на друге материјале познат је већ хиљадама година. Због велике употребе у савременим техничким уређајима и технолошким поступцима, од електричних генератора, трансформатора, електромотора, преко радио, ТВ и видео технике до савремених рачунарских система, магнетни материјали и данас представљају предмет интензивних научних истраживања.

Аморфне металне легуре типа Т-М имају изразито добра магнетна својства (Т-прелазни метал, М-металоид). Већина магнетних аморфних легура у свом саставу садрже 3-d прелазне метале као носиоце магнетних својстава (60-90 % Fe, Co, Ni) и неметале који обезбеђују формирање аморфне структуре (B, P, Si, C, Ge). Остали прелазни метали (Mo, Cr, Mn, V, Nb) додају се у малим количинама ради побољшања појединих карактеристика, као што су повишење температуре кристализације, смањење раста зрна кристала при одгревању итд.

За тумачење магнетизма у аморфним структурама користе се модели локалног окружења, који су у великој мери дефинисани хемијским уређењем атома на кратком растојању. Овим моделом добијамо одговор на питање које промене настају у магнетним моментима атома феромагнетика ако не постоји уређеност на даљину. За магнетизам су значајна четири аспекта хемијског уређења на близину: број, тип, растојање и симетрија суседних атома око фиксираних положаја магнетног атома.

Према моделу кога су предложили Corb (Корб) и други [81], за дати садржај металоида М (М= B, Si, C, N) у легурама типа $T_{1-x}M_x$ атом металоида М је у великој мери повезан са атомом прелазног метала Т, што доводи до смањења магнетизма. Степен p-d веза пропорционалан је броју атома Т који су окружени атомима металоида М. Величина средњег магнетног момента, који се односи на атом Т у аморфној легури, смањује се на рачун повећања броја координационих веза између атома Т и М.

Можемо рећи да се сваки атом Т налази у окружењу атома М са којим образује везу, дакле губи једну петину магнетног момента због тога што је његова пета 3-d електронска орбитала везана немагнетном ковалентном везом. Величина магнетног момента феромагнетног елемента у аморфном стању одређена је степеном уређености на кратком растојању и узајамним дејством електрона са d-орбитале.

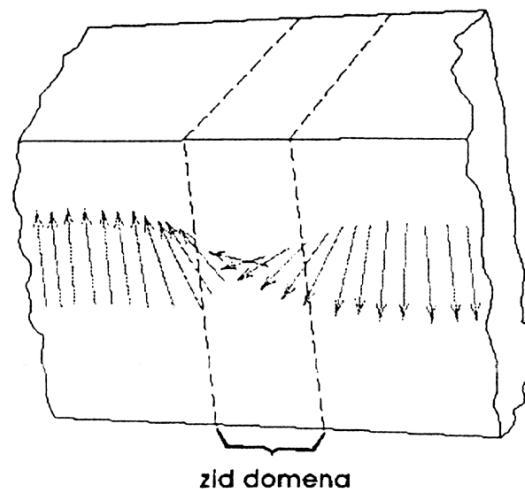
Класично објашњење магнетних својстава феромагнетних материјала предложио је P. Weiss још 1907. године, док се потпуније објашњење може добити једино помоћу квантне механике. P. Weiss (Вајс) је предпоставио да се сваки феромагнетни материјал састоји од малих области - домена димензија од 10 до 100 μm . Број атома у домену је реда 10⁵ или већи.

Магнетни моменти атома у домену услед јаког узајамног дејства су оријентисани у истом смеру и због тога је сваки домен намагнетисан до засићења.

Намагнетисаност домена се назива спонтана намагнетисаност. Како су домени микроскопске величине тада макроскопски узорак материјала садржи веома велики број домена различитих оријентација магнетних момената. Величина намагнетисања - магнетизације целокупног узорка тада ће се добити као векторски збир магнетизације свих домена, при чему је појединачни допринос сваког домена одређен његовом запремином.

Када се феромагнетни материјал не налази под утицајем спољашњег магнетног поља или када није макроскопски намагнетисан, онда су магнетни моменти (вектор магнетизације M) хаотично распоређени па је резултантна намагнетисаност материјала једнака нули.

Између суседних домена различитих оријентација магнетног момента постоје прелазни слојеви дебљине око $0,1 \mu\text{m}$. Ови прелазни слојеви се називају Блохови (F. Bloch) зидови и у њима се правац магнетних момената постепено мења до угла од 180° као што је приказано на слици 2.13.

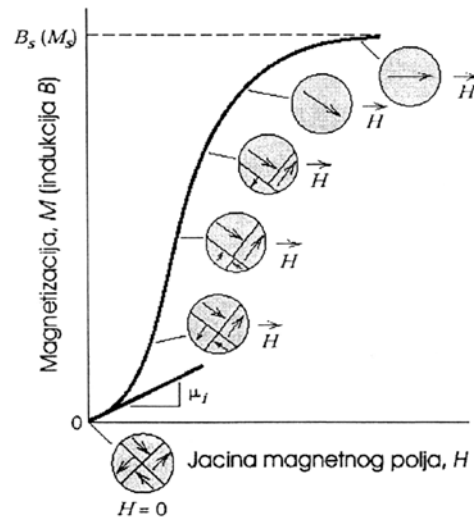


Сл. 2.13 Шематски приказ два домена суседних магнетних момената раздвојена Блоховим зидом [82]

Ако се макроскопски ненамагнетисан феромагнетни материјал унесе у спољашње магнетно поље чија је јачина у почетку једнака нули, а затим се постепено повећава доћи ће до низа промена у материјалу као што је приказано на слици 2.14.

У почетку док је јачина магнетизујућег поља једнака нули, намагнетисаност појединих домена феромагнетног материјала је различита од нуле, а макроскопска намагнетисаност је једнака нули. При малом повећању јачине спољњег магнетног поља

долази до померања граница домена, односно до повећања оних домена чији магнетни моменти заклапају најмањи угао са вектором јачине магнетног поља. Ово ширење домена се одвија на рачун осталих домена. Померање граница домена при малој јачини поља је повратно (реверзибилно) јер се по престанку деловања спољњег поља границе домена враћају у првобитни положај.

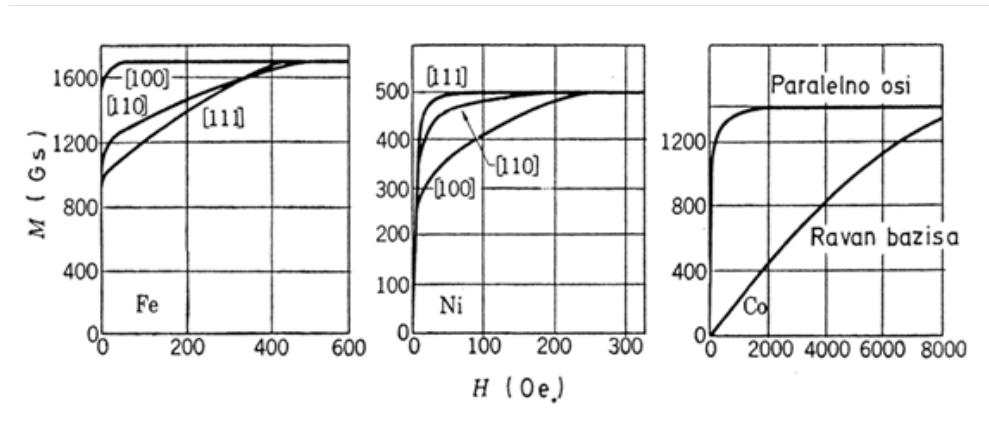


Сл. 2.14 Првобитна крива магнетизовања [82]

Са даљим повећањем јачине магнетног поља померање границе домена се одвија све док неки домени потпуно не ишчезну. Са смањењем јачине поља границе домена у оваквом случају се неће вратити у првобитан положај, па се може рећи да је дошло до неповратних (иреверзибилних) промена у феромагнетном материјалу. Ако се јачина магнетног поља и даље повећава, доћи ће до ротације магнетних момената преосталих домена, мењаће се правци вектора магнетизације пошто магнетни моменти ових домена теже да се поставе у правцу спољњег магнетизујућег поља. При још већим интензитетима магнетних поља, нестају границе домена у материјалу. При веома великим јачинама магнетног поља промена јачине поља практично не изазива промену магнетизације, па се може рећи да је узорак феромагнетног материјала намагнетисан до zasiћења. Графичка зависност магнетизације M или густине флукса (индукције) B од јачине магнетног поља H , приказана је на сл. 2.14 назива се крива првобитног магнетизовања односно намагнетисања [82].

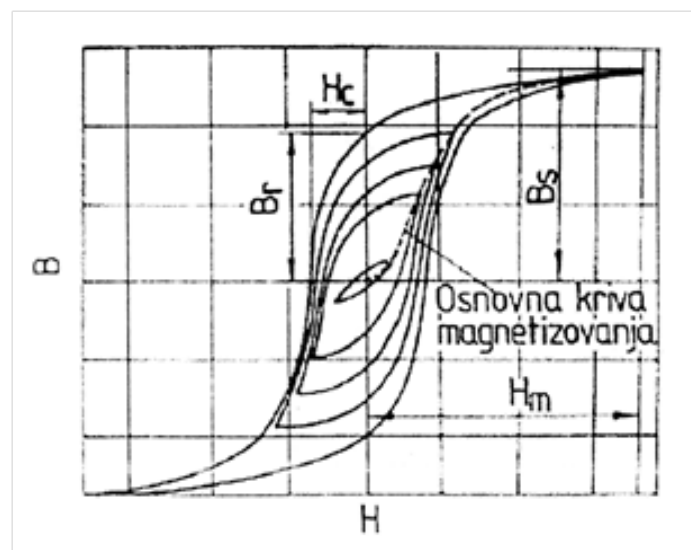
Уколико је узорак монокристал онда су магнетна својства анизотропна и облик криве магнетизовања зависи од правца магнетизовања односно и од оријентације магнетног поља.

На сл. 2.15 су приказане три криве магнетизовања за различите правце поља елементарних ћелија гвожђа, никла, и кобалта. Са слике се види да се узорак гвожђа магнетизује до zasiћења при мањим јачинама поља у правцима $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$. То значи да се за магнетизовање узорака гвожђа у правцима $\langle 100 \rangle$ утроши најмање енергије и зато се за ове правце каже да представљају правце лаког намагнетисавања, док су правци $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ правци средњег, односно тешког магнетизовања [82].



Сл. 2.15 Крива магнеџизације за монокристале гвожђа, никла и кобалта [82].

Спајањем врхова различитих хистерезисних циклуса добија се крива линија која се назива основна крива магнетизовања. Основна крива магнетизовања се скоро увек наводи као карактеристика феромагнетног материјала, јер представља геометријско место врхова хистерезисних циклуса. У литератури се основна крива магнетизовања назива и кривом магнетизовања. Она се разликује од криве првобитног магнетизовања, лежи испод ње иако се ове две криве практично поклапају при slabим интензитетима магнетних поља.



Сл. 2.16 Хистерезисни циклус и основна крива магнеџизовања [82]

Магнетна пропустљивост феромагнетика смањује се са повећањем температуре. Спонтана паралелност вектора магнетних момената свих атома унутар домена је перманентна особина феромагнетика само до неке одређене " критичне " температуре, Киријеве тачке. Изнад те карактеристичне температуре за сваки феромагнетик магнетни моменти атома постају хаотично оријентисани, па се материјал понаша као парамагнетик. За Fe Киријева тачка је око 730°C , за Ni Киријева тачка је око 365°C , а за Co око 1130°C .

Побољшање фреквентних карактеристика пермеабилности је добијено израдом Fe-Ni легура. Међутим, легуре на бази гвожђа имају изражену појаву магнетострикције, која се манифестује као промена димензија магнетног материјала изложеног дејству магнетног поља. У циљу смањења утицаја магнетномеханичке интеракције на карактеристике уређаја, развијене су легуре на бази кобалта.

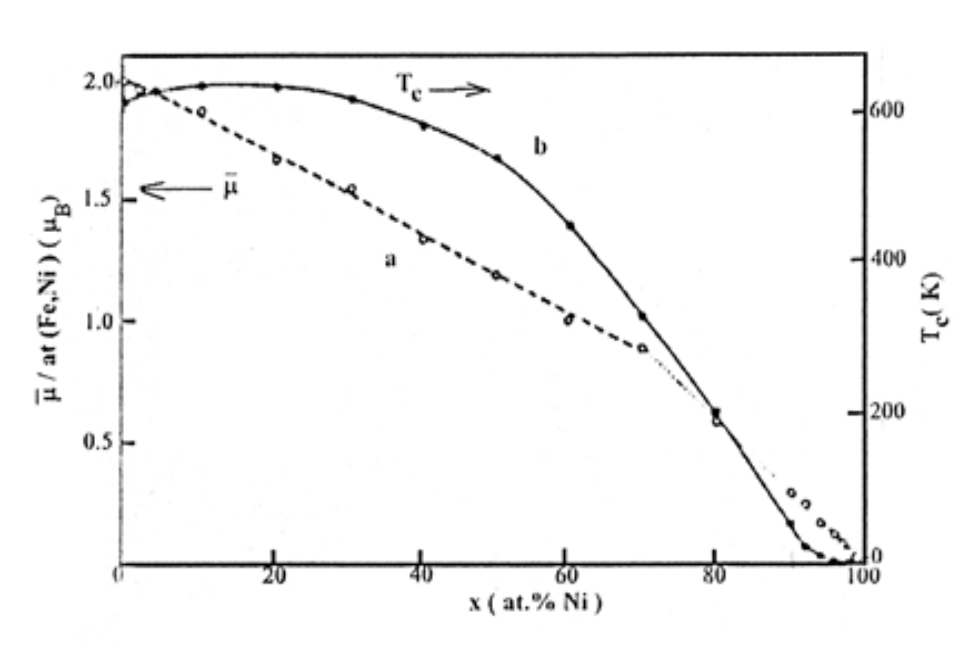
Ове легуре на бази кобалта имају ниже вредности магнетне индукције и коерцитивног поља у односу на легуре на бази гвожђа, а мала количина кристала у аморфној матрици знатно смањује магнетне губитке. Легуре на бази кобалта уз додаток 5-6 % гвожђа и 20-25 % неметала (B, Si) имају коефицијент магнетнострикције једнак нули на собној температури, што их чини погодним за техничке примене. Њихове магнетне особине се могу побољшати правилним одгревањем уз примену механичког напрезања, а без појаве кртости.

Магнетострикција јако зависи од локалног уређења, као и од накнадног одгревања и релаксације структуре. На Киријевој температури услед престанка намагнетисаности и магнетострикција тежи нули.

Код легура на бази прелазних метала најзначајније је директно узајамно међудејство услед прикривања d-орбитала суседних атома. Прекривање орбитала зависи од односа међуатомских растојања и односа пречника орбитала. Како у аморфној структури постоји расподела међуатомских растојања, то има за последицу и расподелу директног узајамног међудејства и локалног магнетног поља.

Магнетна својства јако зависе од концентрације атома 3-d прелазних метала. Утицај концентрације атома Ni на магнетни момент атома прелазних метала у систему Fe-Ni-P-B је приказан на сл. 2.17.

За концентрације атома никла $x > 50$ ат.%, магнетни момент по атому прелазних метала је мањи од Боровог магнетона, тако да ове легуре поседују парамагнетна својства на собним температурама.



Сл. 2.17 Зависности магнетног момента $\bar{\mu}$ и температуре прелазних метала, а, и Киријеве температуре T_c од концентрације атома Ni у легири $Fe_{100-x}Ni_xP_{13}B_8$, б. [83]

2.6.2 Структурне промене аморфних, нанокристалних и микроструктурних легура при загревању

Одгревањем на температурама испод температуре кристализације омогућава се релаксација аморфне структуре и отклањање унутрашњих напрезања, чиме се смањује и број центара "магнетног отпора" (током процеса магнетисања доменски зидови бивају заустављени у померању због граница зрна, нехомогености унутар зрна, дислокација, немагнетних укључака-инклузија, области нехомогених напрезања). Ови центри представљају енергетску баријеру приликом ширења магнетних домена, што има за последицу релативно велике вредности коерцитивног поља (H_c) и ниже вредности магнетне пермеабилности (μ). Накнадна одгревања која се могу изводити са или без присуства спољашњег магнетног поља, омогућавају значајно побољшање ових карактеристика, уз истовремено повећање магнетне индукције засићења (B_s).

2.6.2.1 Структурна релаксација аморфних металних легира

Испитивања структуре аморфних чврстих тела су показала да се АМЛ, независно од начина добијања, налазе у метастабилном стању. Прелаз у нешто уређеније стање, карактеристичан за дати аморфни систем при одређеним условима, праћен је променом физичких својстава. При изотермском одгревању испод температуре кристализације, опажа се повећање густине, пораст модула еластичности, смањење коефицијента дифузије, промена магнетних својстава итд. Промена ових и других својстава повезана је са процесом структурне релаксације, када аморфна структура релаксира ка нешто уређенијем стању.

Квантитативно, процес структурне релаксације се описује изменама параметара Π , који карактерише унутрашње стање система за неко време t [84]. Структурне промене имају активациони карактер, који се остварује као последица преласка атома са сопствених потенцијалних баријера из стања 1 у стање 2. Ако почетно стање система карактерише параметар $\Pi(0)$, његова промена у времену, $\Pi(t)$, може се представити следећим изразом:

$$\frac{\Pi(t) - \Pi(\infty)}{\Pi(0) - \Pi(\infty)} = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_{pi}}\right)^n\right] \quad (2.20)$$

где је τ_{pi} -време релаксације за i -ту честицу, n - степен, $1 \leq n \leq 3$, $\Pi(t)$ -тренутна, $\Pi(0)$ - почетна и $\Pi(\infty)$ -крајна вредност параметара респективно.

У целој ширини спектра могућих времена релаксације, равнотежа се може представити следећим изразом:

$$\frac{\Pi(t) - \Pi(\infty)}{\Pi(0) - \Pi(\infty)} = \int_0^{\infty} Q(t) \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_{pi}}\right)^n\right] dT \quad (2.21)$$

где је $Q(t)$ - функција расподеле, која је зависна од услова нормирања $\int_0^{\infty} Q(t) dT = 1$

Време релаксације може се мењати са температуром по Аренијусовој једначини:

$$\tau_{pi} = \tau_0 \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad (2.22)$$

где је τ_0 - време релаксације при температури, при којој систем достиже равнотежно стање, E_i -енергија активације.

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

- међусобног растојања између ближих суседа;
- средњег међуатомског растојања;
- средњег хемијског поредка.

Ефекти који прате структурну релаксацију могу се анализирати рендгено-структурним испитивањима АМЛ. Утврђено је да пикови на кривама структурног фактора постају виши и ужи након структурне релаксације Структурна релаксација условљава прегруписавање атома, што доводи до уређења суседних атома око изабраног атома. При структурној релаксацији и висина основног дифракционог пика увеличава се, као што се висина споредног супика умањује. То сведочи о томе да се структурна релаксација не појављује у почетној фази кристализације. У процесу структурне релаксације смањује се асиметрија првог дифракционог максимума, а његова се величина може мењати како у страну увеличавања, тако и смањења. При нискотемпературном одгревању АМЛ измене трпе више крупни дефекти који се налазе у аморфној матрици, произилази релаксација преосталих напрезања. Под утицајем унутрашњих напрезања може проистећи само произвољна трансформација структуре и без додатног топлотног дејства.

Процес трансформације аморфне структуре из неравнотежног стања у нешто уређеније стање назива се структурна релаксација, за разлику од процеса кристализације при коме систем прелази у стање апсолутног минимума слободне енергије. Промена слободне енергије ΔG у зависности од температуре T и запремине V може се представити релацијом:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_T dV \quad (2.23)$$

односно:

$$\frac{\partial G}{\partial T} = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial G}{\partial V} \right)_T \frac{dV}{dT} \quad (2.24)$$

Дакле, у опште случају, температурни коефицијент слободне енергије G одређен је температурним коефицијентом $\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_V$ и неком величином која је једнака температурном коефицијенту промене запремине $\left(\frac{dV}{dT} \right)$ помноженим коефицијентом који зависи од структуре $\left(\frac{\partial G}{\partial V} \right)_T$. Следи да су физичка својства АМЛ суштински зависна од структуре и мењају се са променом структурних параметара.

Промена запремине V са температуром за равнотежно кристално и метастабилно стање повезано је са једне стране са анахронизмом осциловања атома, а са друге стране са променама равнотежне концентрације дефектних конфигурација ваканционог типа. Испод температуре остакљивања концентрација дефектних конфигурација је неравнотежна и може се мењати током процеса структурне релаксације. У суштини, као могући механизми структурне релаксације предложени су модели према којима је свежа аморфна метална структура представљена као стање од изобличених тригоналних призми са случајним паковањем, које релаксира ка већој густини паковања недеформисаних тригоналних призама, или пак, као стање представљено комплексом икосаедра, које се трансформише у стање боље пакованих икосаедра. Компјутерско моделовање показало је да неповратни део релаксације може бити условљен анхилацијом позитивних и негативних флукуација запреминских дефеката.

Процес структурне релаксације може се остварити и при смањењу концентрације замрзнутих дефектних конфигурација ваканционог типа до вредности која је карактеристична за метастабилно стање на датој температури. Овај процес подразумева прераспodelу атома на кратком растојању у односу на избрани. Дакле, процес је активациони и одвија се знатно брже на температури блиској температури остакљивања T_g .

Брзина приближавања неравнотежне аморфне структуре ка метастабилној равнотежној структури на одређеној температури $T_1 < T_g$ пропорционална је степену равнотеже.

Промене физичких својстава аморфних металних легура, условљених променама структуре у процесу структурне релаксације, једнозначно је повезано са постојањем разних врста дефеката у аморфној структури АМЛ. Одступање структуре АМЛ од метастабилне равнотеже при њиховом хлађењу условљено је замрзавањем одређене концентрације дефектних конфигурација. Међутим, у многим случајевима структурна релаксација се одвија дифузионом прерасподелом елемената који образују легуру, тј. фазним раслојавањем.

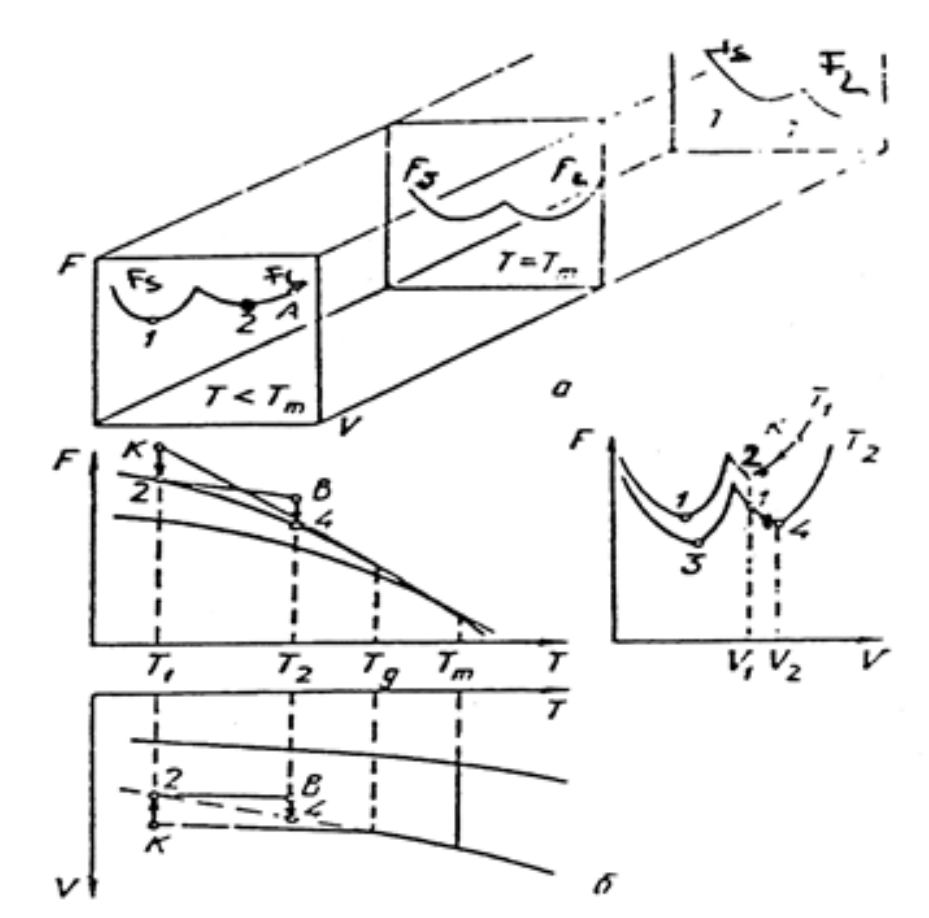
Такозване повратне релаксације структуре су повезане са променама физичких својстава. На сл. 2.18 је приказана зависност $F(T, V)$ представљена у виду две пројекције $F(V)$, $F(T)$ и два пресека $F(V)$ на температурама T_1 и T_2 [84]. После изотермског опорављања на температури T_1 , систем са аморфном структурном релаксацијом прелази из неравнотежног стања, које одговара тачки К, у своје метастабилно стање, које је окарактерисано минимумом слободне енергије (тачка 2 на сл. 2.18.б). То стање се карактерише одређеном концентрацијом структурних дефеката или запремине V_1 . При загревању материјала до температуре T_2 , која је нижа од температуре остакљивања, систем услед великог времена релаксације поново излази из стања своје метастабилне равнотеже. При изотермском одгревању на температури T_2 систем релаксира уз смањење термодинамичког потенцијала из тачке В у стање метастабилне равнотеже, која се карактерише тачком 4 (сл. 2.18.б). Тај процес се разликује од процеса структурне релаксације који се догодио на температури $T=T_1$. Ако се на температури $T=T_1$ структурна релаксација одвијала уз смањење структурног параметра V , то се у току процеса при $T=T_2$ структурни параметар повећава. Такав процес доводи до повећања концентрације дефектних конфигурација и, према томе, обрнутом успостављању структуре (или В), што представља процес обрнут структурној релаксацији.

Промене физичких својстава аморфних металних легура, условљених променама структуре у процесу структурне релаксације, једнозначно је повезано са постојањем разних врста дефеката у атомској структури АМЛ. Одступање структуре АМЛ од метастабилне равнотеже при њиховом хлађењу условљено је "замрзавањем" одређене концентрације дефектних конфигурација.

Аморфне металне легуре имају добра магнетна својства. За тумачење магнетизма у аморфним структурама користе се модели локалног окружења, који су у

великој мери дефинисани хемијским уређењем атома на кратком растојању. За магнетизам су значајна четири аспекта хемијског уређења на близину: број, тип растојање и симетрија суседних атома око положаја магнетног атома.

У неким легурама типа прелазни метал-металоид приметан је механизам посредног узајамног међудејства између суседних атома прелазних метала раздвојених атомима металоида. Магнетна својства јако зависе од концентрације атома 3d метала прелазних метала као и од броја електрона које атом неметала удружује у d-зону атома прелазних метала. На магнетна својства аморфних металних легура утиче и температура.

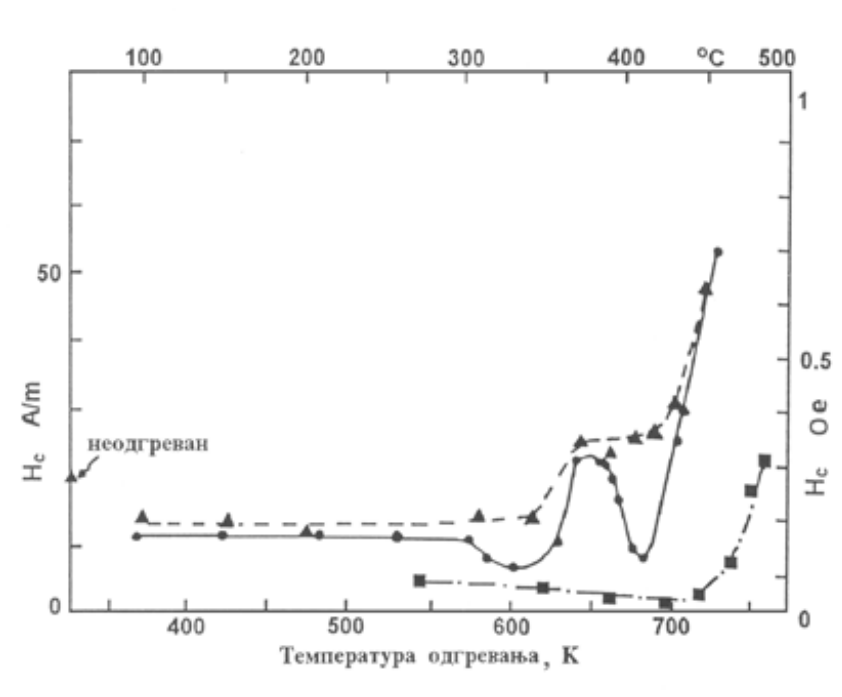


Сл. 2.18. Зависности слободне енергије кондензованог стања од температуре и запремине, F_s -слободна енергија за чврсто кристално стање; F_l -слободна енергија за течено стање [84].

Аморфне легуре, непосредно после добијања, поседују унутрашња напрезања која се процесом структурне релаксације смањују. Тај процес се дешава одгревањем у магнетном пољу или ван њега. Структурном релаксацијом се снижава коерцитивно поље H_c и магнетни губици W_M , а магнетизација засићења B_c се повећава. Оптимални услови одгревања нису исти за сваку легуру. Параметри као што су: температура, време, положај и јачина спољашњег магнетног поља се разликују за сваку легуру понаособ.

Зависност коерцитивног поља H_c од температуре одгревања за легуру $Fe_{78}B_{13}Si_9$ при различитим условима одгревања је приказана на сл. 2.19.

Са сл. 2.19 се види да узорак траке одгреван при јачини магнетног поља од 800 A/m има минимум коерцитивног поља на 410 °C. На температурама које су ниже од 410 °C вредности коерцитивног поља се смањују са порастом температуре одгревања. То је последица релаксационих процеса тј. последица уклањања заосталих унутрашњих напрезања. Изнад ове температуре од 410 °C вредности коерцитивног поља се повећавају што указује на процес кристализације тј да су релаксациони процеси су завршени. Када кристали нарасту до величине око 200 nm, која одговара дебљини доменског зида, магнетноеластична интеракција између доменског зида и дефекта кристалне решетке узрокује нагли пораст коерцитивног поља.



Сл. 2.19 Утицај температуре одгревања на коерцитивно поље H_c за легуру $Fe_{78}B_{13}Si_9$ при јачини спољашњег магнетног поља 800 A/m (■), 1600 A/m (●) и без поља (▲) [85]

Торус одгреван у магнетном пољу од 1600 A/m (сл.2.19) има још додатни минимум на 340⁰С. Због механизма магнетног уређења спинова долази до почетног смањења коерцитивног поља. На температурама одгревања вишим од 340 ⁰С расте вредност коерцитивног поља због појаве површинске кристализације. Са повећањем температуре одгревања интензивирају се процеси релаксације и појављује се минимума на 410 ⁰С (као за предходни узорак).

Торус одгреван ван магнетног поља, такође показује повећање коерцитивног поља на температурама од 340⁰С и 410 ⁰С. Коерцитивно поље се повећава због појаве површинске кристализације на 340 ⁰С, а на 410 ⁰С повећање коерцитивног поља је последица запреминске кристализације. При нижим температурама одгревања магнетно уређење спинова је доминантнији процес у односу на релаксацију зато што је почетно смањење коерцитивног поља врло мало.

За аморфне металне легуре на бази 3-d прелазних метала показано је да постоји накнадни допринос механизму проводности од d-електрона.

2.7 ТРОКОМПОНЕНТНЕ ЛЕГУРЕ Co-Ni-Mo

Због велике употребе магнетних материјала у савременим техничким уређајима од електричних генератора, трансформатора, електромотора, преко радио, ТВ и видео технике до савремених рачунарских система, они и данас представљају предмет интензивних научних истраживања.

Данас је све веће интересовање за примену микроелектромеханичких система (МЕМС). Микроелектромеханичка технологија је широка област са пуно примене у биомедицини, микрофлуидици и интегралним колима. Она представља конкуренцију физичким методама за високосеријску производњу, јефтинија је и пружа могућност добијања превлака на неравним субстратима. У многим применама за магнетне покретаче (актуаторе) су потребне ниска коерцитивност, висока магнетизација засићења и велика пермеабилност. Легура Permalloy (80 % Ni- 20 % Fe) је широко распрострањена за примену у магнетним микроуређајима, али постоји све веће интересовање за примену легура на бази кобалта. Уградњом молибдена у превлаке кобалта значајно је смањена коерцитивна сила [86] .

Магнетне особине електродепонованих легура Со-Мо су првенствено диктиране саставом превлаке, који је одређен саставом електролита и примењеним напоном током таложења. Молибден се не може таложити сам из водених раствора, али може са металима из групе гвожђа у присуству одговарајућих комплексаната .

Pionteli (Piontelli) [87] је на основу вредности густине струје измене, j_0 , извршио електрохемијску класификацију метала у три категорије:

- Нормални метали;
- Прелазни метали;
- Инертни метали.

Нормални метали (Cd, Zn, Sn) имају ниску температуру топљења и високу вредност густине струје измене ($j_0 > 10 \text{ mA cm}^{-2}$), док су за прелазне метале (Au, Cu, Ag) карактеристичне умерено високе температуре топљења и вредности густине струје измене ($0,1 < j_0 < 10 \text{ mA cm}^{-2}$). Метали тријаде гвожђа, Fe, Co и Ni, по овој класификацији припадају групи инертних метала са високом температуром топљења и ниском вредношћу густине струје измене ($10^{-11} < j_0 < 0,1 \text{ mA cm}^{-2}$) за које је карактеристично формирање компактних и глатких талоба у широком опсегу пренапетости [87, 88].

Таложење праха Fe, Co и Ni је због врло ниских вредности j_0 праћено интензивним издвајањем водоника. Као последица тога долази до мешања раствора и повећања концентрације јона метала уз површину електроде, па је таложење праха много теже него у случају када је издвајање водоника мање [89, 90, 91]. Тајима и Ogata [88] показали су да је за таложење дендрита Fe, Co и Ni из водених раствора потребан напон ћелије реда величине неколико волти.

Сви прахови метала тријаде гвожђа имају важну индустријску примену. Прахови кобалта превасходно се користе као везивни материјал у цементираним карбидима ("тврди метали"), као матрица у дијамантским алатима, у производњи суперлегура и других специјалних легура на бази кобалта, за добијање синтерованих сталних магнета, као додатак електродама у производњи NiCd, литијумских батерија итд. [92]. У радовима [93, 94] објављени су нови резултати који се односе на морфологију, структуру и механизам раста честица праха кобалта.

Прахови никла углавном се користе за добијање електрода батерија и горивних ћелија, затим у хемијској индустрији као катализатори и као пигменти за антикорозионе премазе [15, 95, 96]. Испитивана су два типа раствора за таложење прахова никла: кисели [97-105] и амонијачни [97, 98, 106]. Општа карактеристика прахова добијених из киселих раствора је да повећање густине струје и смањење концентрације јона никла у раствору води смањењу кртости прахова. Овако добијени прахови не садрже оксиде и соли основног електролита, а суви прахови се могу чувати на сувом месту без појаве оксидације и структурних промена. Карактеристика прахова добијених из амонијачних раствора је да повећање концентрације амонијачних јона условљава стварање дисперзних талоба који се састоје од тамних честица чистог метала, чија величина варира у опсегу од 4 - 10 μm до око 400 μm .

Молибден и његове легуре су интересантне за проучавање због низа карактеристичних својстава овог метала, првенствено због отпорности ових легура на корозију и хабање. Поред тога неке од њих поседују каталитичке особине и обично магнетно меке карактеристике. Физичке и хемијске особине молибдена су сличне особинама волфрама. Са становишта практичне примене значајне особине овог метала су висока тачка топљења, (2610 $^{\circ}\text{C}$) и релативно велика механичка отпорност на повишеним температурама. У односу на волфрам, молибден поседује знатно већу дуктилност. Мали коефицијент линеарног ширења, $4.82 \times 10^{-6} / ^{\circ}\text{C}$ између 0 и 100 $^{\circ}\text{C}$ је особина молибдена од практичног интереса. У поређењу са другим металима, молибден има релативно велику вредност Јанговог модула еластичности, као и добру електричну и термичку проводност. Молибден одликује и постојаност према хемијским агенсима. Практично се не раствара у већини неорганских киселина и база. Раствара се у јаким киселинама у присуству оксидационих агенаса, као и у растопима база у присуству кисеоника. Неке легуре молибдена, тзв. "Hastelloys", имају значајну примену у заштити од корозије.

На жалост, као што је раније напоменуто, електрохемијско таложење молибдена није могуће како из водених тако ни из органских раствора. Могуће је његово таложење из растопа соли, међутим таква купатила раде на температурама 600-900 $^{\circ}\text{C}$, што је само једна од низа околности које чине овај процес непогодним за практичну примену, зато електрохемијско таложење легура молибдена са металима групе гвожђа има посебан значај.

Постоје различите хипотезе о механизму таложења молибдена и волфрама са металима групе гвожђа. Легуре молибдена и волфрама се талоче при позитивнијим потенцијалима од потенцијала таложења метала групе гвожђа, на основу чега је настала *хипотеза о деполаризацији волфрама и молибдена услед легирања*, односно формирања чврстог раствора или интерметалног једињења [107]. Међутим, одређивањем парцијалних поларизационих кривих при таложењу Ni-W легура показано је да не долази до деполаризације у односу на процес таложења никла.

Један од претпостављених механизма заснован је на *хипотези о формирању мешовитог комплексног јона*, који садржи и волфрам и метал групе гвожђа, у електролиту за таложење легуре [108]. Редукција комплексног јона је лакша од редукције јона појединачних метала па долази до деполаризације. Поларографска испитивања раствора указују на постојање комплекса никла са волфраматима из којег се волфрам редукује делимично до нижевалентних оксида или до металног стања.

Током редукције молибдата и волфрамата из чистих раствора на катоди се издвајају производи у мешовитом оксидационом стању, између шестовалентног и металног стања. Тако *хипотеза заснована на присуству оксидног филма на катоди* полази од претпоставке да се оксидни слој делимично редукованих оксида молибдена и волфрама редукује услед реакције са водоником адсорбованим на свеже исталоженим металима групе гвожђа [109-110]. Према овом каталитичком редукционом механизму, број атома водоника адсорбованих на металима групе гвожђа по атому метала једнак је броју неспарених електрона.

Голубков и Јурев [111] указују да током катодне поларизације при таложењу легура молибдена са гвожђем и никлом долази до редукције молибдата из раствора и формирања слоја нерастворних једињења ниже валентности, највероватније Мо(III)-оксида/хидроксида. Формирана оксидна превлака је слабо пропустљива за гвожђе (II) и никал (II)-јоне па се зато редукција тих јона одиграва при већим пренапетостима. Присутни јони мењају структуру и састав слоја оксида молибдена. Брзина формирања превлаке нижевалентних једињења молибдена расте са повећањем концентрације молибден (VI)-јона у раствору и са повећањем температуре, пошто се на тај начин повећава брзина дифузије јона према катоди. Брзина редукције оксидног слоја расте са повећањем концентрације јона гвожђа и никла, као и са повећањем густине струје таложења. На катодни процес редукције утиче однос брзина две паралелне реакције:

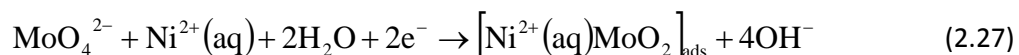
делимична редукција молибден (VI)-јона уз формирање превлаке нижевалентних једињења молибдена и редукција оксидног слоја са никлом и гвожђем уз таложње легуре.

Испитивања механизма индукованог таложња легуре Ni-Mo, методом спектроскопије електрохемијске импедансе, показала су да долази до вишестепене редукције молибдата уз учешће метала групе гвожђа [112].

Испитивања механизма таложња молибдена са никлом из цитратних електролита довела су до *хипотезе о адсорпцији и катализијској реакцији редукције молибдатних врста* [113-116]. Према овом моделу редукција двовалентног комплекса никла је контролисана процесима транспорта, дифузијом до електроде, а затим двостепеном консекутивном реакцијом редукције према једначинама:



укључујући постојање адсорбованог интермедијара. Молибдат се катализијски редукује паралелном реакцијом преко адсорбованог Ni-Mo интермедијара. Реакциони механизам вероватно укључује више ступњева, али се у основи може описати следећим једначинама:



Према овом механизму врсте $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ катализују редукцију молибдата формирајући адсорбовани реакциони интермедијар $[\text{Ni}^{2+}(\text{aq})\text{MoO}_2]_{\text{ads}}$. Редукцијом адсорбованог интермедијара талози се метални молибден, а истовремено се врсте двовалентног никла регенеришу. Стехиометрија интермедијарних врста није битна, а најзначајније у самом механизму је неопходно присуство јона никла при редукцији молибдата. Овај модел је заснован на чињеници да је таложње молибдена могуће само уз присуство Ni^{2+} јона у раствору, а реакције редукције јона никла и молибдена се одигравају преко две независне паралелне реакције. Издвајање водоника из воде, у неутралној или алкалној средини, одиграва се независном реакцијом. У раствору са

релативно великом концентрацијом никла и малом концентрацијом молибдена реакција таложења никла је активационо контролисана, а редукција молибдена контролисана транспортом масе. У условима релативно мале концентрације никла и велике концентрације молибдена садржај молибдена расте са повећањем катодног потенцијала, а таложење никла је контролисано транспортом масе. Развијени модел је показао добру сагласност са добијеним експерименталним резултатима.

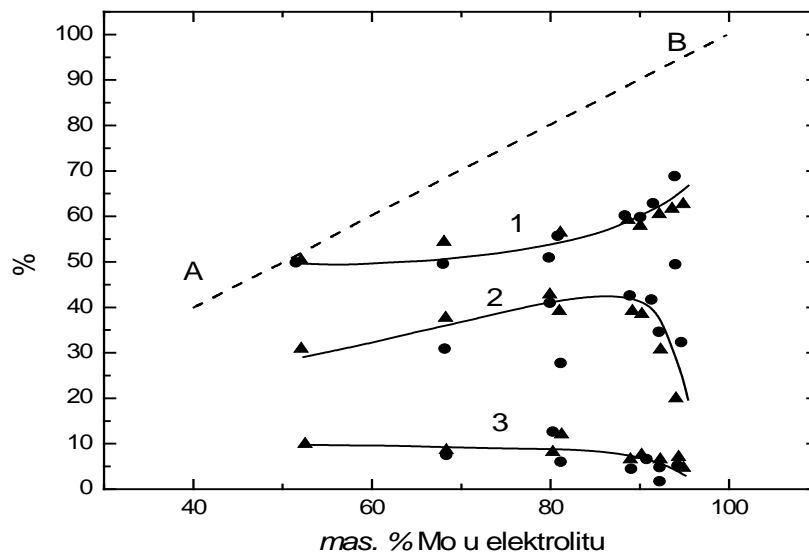
У литератури постоји велики број купатила, како киселих тако и алкалних, за електрохемијско таложење легура молибдена са металима групе гвожђа. Од алкалних раствора најзначајнији су: амонијачни, пирофосфатни, карбонатни и алкални са органским комплексирајућим агенсима. За електрохемијско таложење легура гвожђа са молибденом препоручена је употреба пирофосфатног купатила [117]. Прво пирофосфатно купатило је развио Mayers [118], који је испитивао електрохемијско таложење молибдена са металима групе гвожђа, бакром или цинком. Карактеристика пирофосфатних електролита из литературних података је да садрже, поред соли метала који се таложе, натријум пирофосфат као комплексирајући агенс за метал групе гвожђа и натријум бикарбонат за подешавање рН, чија вредност треба да буде око 8.

Гвожђе и кобалт формирају низ комплекса са пирофосфатним јонима. За гвожђе је познато да настају три различита комплекса. Растворљиви пирофосфатни комплекси постоје у врло уском опсегу рН раствора. Тако при $\text{pH} \approx 7$ настају нерастворни пирофосфати, а при $\text{pH} > 9.8$ долази до поновног таложења нерастворних једињења гвожђа или кобалта. Пошто комплексна једињења гвожђа и кобалта имају врло ограничену растворљивост, пирофосфатна купатила за таложење садрже само по неколико грама ових метала по литру раствора. Уобичајено је да је моларна концентрација пирофосфата у електролиту за таложење три пута већа од концентрације метала групе гвожђа.

На сл. 2.20 приказане су зависности искоришћења струје при таложењу, садржаја молибдена у легури и садржаја неметалних укључака у легури од концентрације молибдена у раствору за таложење.

На основу сл. 2.20 може се закључити да је молибден метал који се мање таложи, пошто крива зависности садржаја молибдена у легури од концентрације тог метала у раствору лежи испод референтне линије АВ. Такође је евидентно да катодно искоришћење струје при таложењу легура Fe-Mo из пирофосфатног електролита има

максимум (крива 2). Крива 3 на истој слици показује да се садржај неметалних укључака у легури креће од 5 до 10%.



Сл. 2.20. Утицај концентрације молибдена у електролиту на садржај молибдена у легури, садржај неметалних укључака у легури и катодно искоришћење струје при таложењу Fe-Mo и Co-Mo легура из пиррофосфатног раствора АВ-референтна линија, крива 1-садржај молибдена у легури, 2-катодно искоришћење струје, 3-садржај неметалних укључака у легури, ● - подаци за кобалт-молибден, ▲ - подаци за гвожђе-молибден [117-119].

Утицај различитих параметара таложења на састав легуре и на искоришћење струје при таложењу Fe-Mo легура приказан је на сл. 2.20. Подаци за Fe-Co су врло слични и из тог разлога нису приказани.

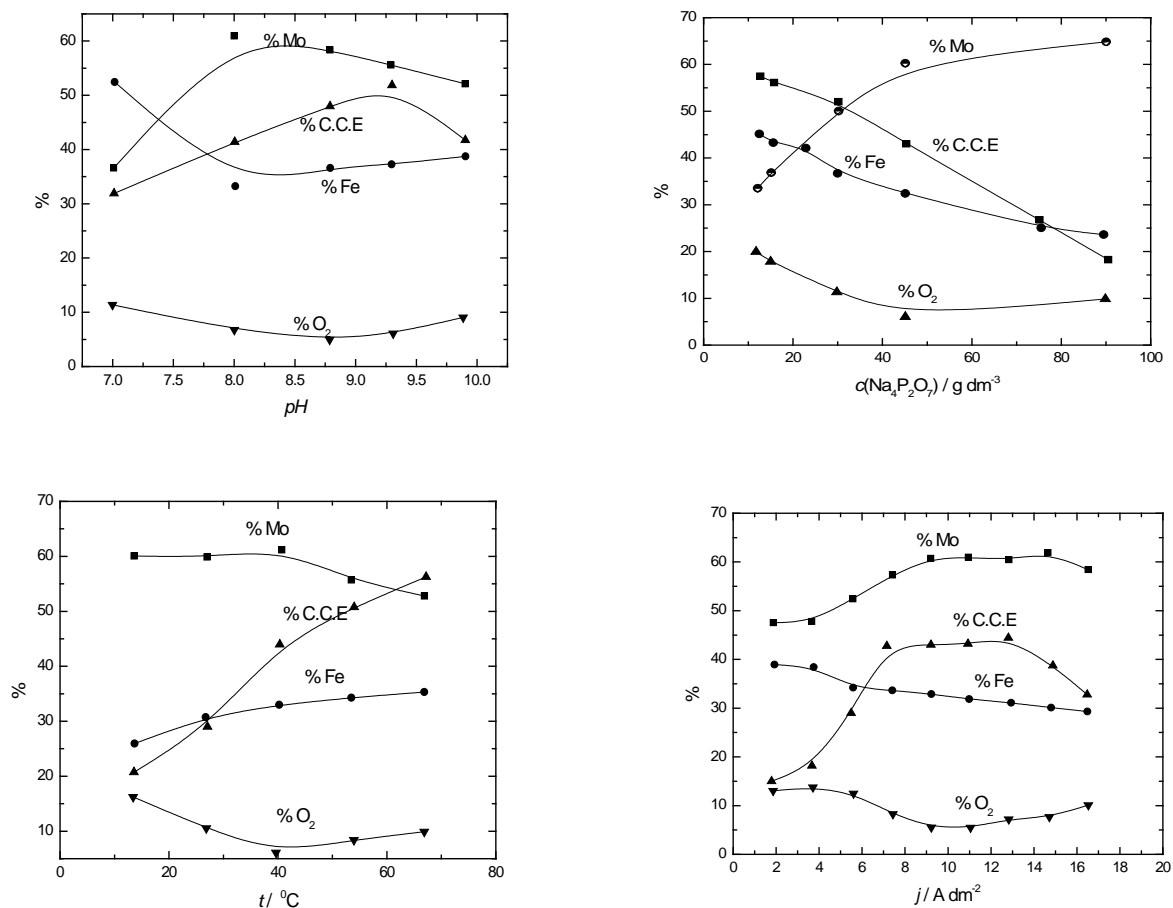
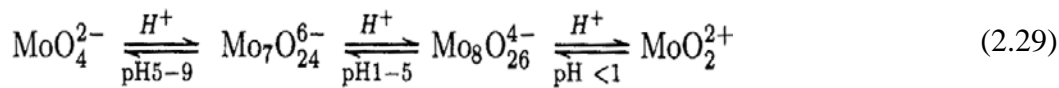
Са сл. 2.20 може се закључити да је Мо метал који се мање таложи пошто крива зависности садржаја молибдена у легури од концентрације тог метала у раствору лежи испод референтне линије АВ. Такође је евидентно да катодно искоришћење струје при таложењу легура Fe-Mo из пиррофосфатног раствора има максимум (крива 2). Крива 3 на истој слици показује да се садржај неметалних укључака у легури креће од 5 до 10% .

Велика количина неметалних укључака у исталоженим Fe-Mo легурама, сл. 2.21, је вероватно резултат утицаја два фактора: малог катодног искоришћења струје и ограничене растворљивости пиррофосфатних комплекса гвожђа. Повећање рН вредности у приелектродном слоју (услед разелектрисуња водоничних јона), може довести до стварања нерастворних једињења гвожђа, па рН = 9.8 представља горњу

границу стабилности растворљивих комплексних једињења гвожђа. Такође, сматра се да неметални укључци потичу од кисеоника, који је вероватно везан за молибден, у виду нестехиометријских оксида.

Сва претходна разматрања, која се тичу електрохемијског таложења Fe-Мо легура из пирофосфатног електролита, односе се на легуре дебљине до 10 μm .

Молибден се не може електрохемијски таложити из водених електролита без метала групе гвожђа, а може бити присутан у електролиту за таложење у јонима различитих комплексних облика. У ком облику је Мо присутан у електролиту за таложење може се утврдити дифузионом рефлексионом спектроскопијом [120].



Сл. 2.21 Утицај параметара таложења на састав легуре и искоришћење струје при таложењу легура Fe-Мо из пирофосфатног електролита [118].

На основу дате једначине 2.29 се види да је при рН вредностима већим од 5, Мо присутан само у облику молибдата. При рН вредностима у интервалу од 1-5 Мо формира тзв. полиоксалате.

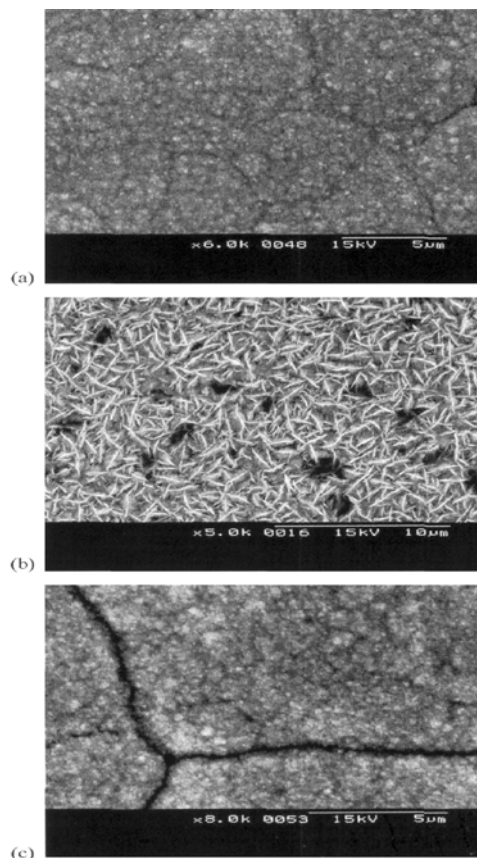
До сада су добијени меко-магнетни тернарни филмови легуре Co-Ni-Mo електрохемијским или механичким путем. Електрохемијским путем је добијена легура из сулфатно-цитратног купатила чији је рН раствора био 4,0 (одржаван са H_2SO_4), при константној брзини таложења од 2,5 μm . Раствор је садржао $CoSO_4$, $NiSO_4$, $Na_3C_6H_5O_7$ и Na_2MoO_4 . Изабран је однос концентрације јона $Co(II)/Ni(II) = 5/1$, због аномалне природе таложења Co-Ni. Концентрација молибдата је држана ниско, између 0,005 и 0,012 mol/dm^3 , због великог афинитета за уградњом Мо у превлаку. Одређивањем садржаја молибдена на стаклом карбону [86], установљено је да се проценат молибдена повећава са растом концентрације молибдата у раствору. Високи садржаји кобалта се добијају увек из раствора са већом концентрацијом соли никла. Ово одговара аномалним талозима Co-Ni, чак и у присуству молибдата у раствору.

Упоредиване су особине добијених талоба Co-Ni-Mo као и њихова морфологија са легуром Co-Mo. Талози ове тернарне легуре су сребрно сјајни, док су талози Co-11% Мо тамни и мало матирани. Установљено је да присуство никла у легури побољшава изглед материјала. Разлике у сјају могу се објаснити разликом у величини зрна и храпавошћу површине. Талози Co-Ni-Mo су финијег зрна и имају глаткију површину од талоба Co-Mo који повећавају рефлексију светла са њихове површине.

На SEM сликама може се уочити да талози с процентом молибдена већим од 6 % имају изглед карфиола, као и да се садржај прскотина повећава са порастом дебљине превлаке, сл. 2.22а). Игличаст изглед металне превлаке се јавља при нижем садржају молибдена, 2.22б). На сл. 2.22с уочавамо повећане прскотине са растом дебљине талоба или применом негативнијег потенцијала таложења.

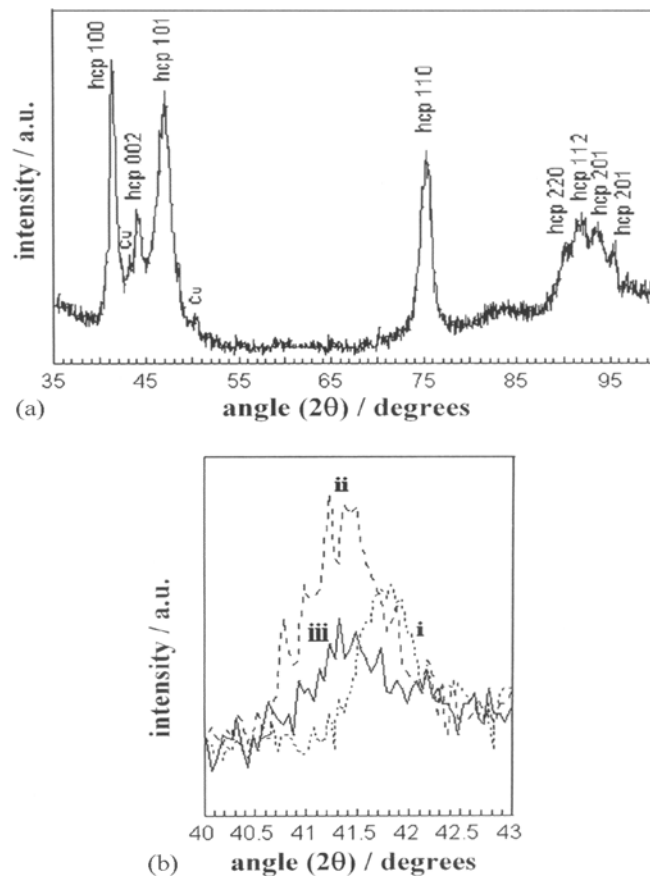
Добијени танки трокомпонентни филмови легуре Co-Ni-Mo су термички третирани тако што су одгревани у атмосфери водоника. На температури одгревања која је била нижа од 200 $^{\circ}C$ структура је била аморфна [121]. У температурном интервалу од 300-600 $^{\circ}C$ добијен је нанокристални талог без аморфне матрице. На 600 $^{\circ}C$ аморфна структура се трансформише у пресићене ϵ -Co и κ - Co_3Mo фазе. Одгревањем на температури вишој од 800 $^{\circ}C$ ϵ -Co се преводи у α -Co, док κ - Co_3Mo остаје главни део фазе.

Дифракцијом X зрака добијена је структурна анализа талога Co-Ni-Mo. Због боље адхезије талога коришћени су бакарни супстрати. Анализирани су талози са садржајем молибдена између 4-12 %. Добијен дифрактограм показује групу главних пикова распоређених у депонованом филму повезаним са два мала пика ($43,3$ и $50,4^{\circ} 2\theta$), сл. 2.22 [122]. Овако добијени талози Co-Ni-Mo су кристалне структуре и главни пикови указују на густо паковање хексагоналне структуре (hcp). Пикови су широки што указује на нанометријску величину зрна (8 nm). Параметри решетке су слични параметрима за чист Co ($a = 0,2507 \text{ nm}$, $c = 0,4092 \text{ nm}$), мада је утврђен благи пораст за параметар a како проценат молибдена расте, а никла опада. Врло мале промене су уочене за параметар c . Пораст параметара решетке a тернарних кристалних филмова Co-Ni-Mo је повезан са померањем позиције пика за 2θ ниже у односу на чист кобалт. Никал и молибден су уграђени у ϵ - Co фазу. Пошто су атомски радијуси Ni и Co слични, а атомски радијус Mo већи од радијуса Co, решетка кобалта је проширена као последица раствореног молибдата.



Сл. 2.22 SEM снимци за превлаку тернарне лејуре Co-Ni-Mo а) дељина превлаке $10 \mu\text{m}$ са садржајем од 9,7% Mo; б) дељина превлаке $2 \mu\text{m}$ са садржајем од 4,2 % Mo; с) дељина превлаке $42 \mu\text{m}$ са садржајем од 7,3 % Mo [122].

Анализиране су и механичке особине превлака дебљине 2 μm легуре Со-Мо и Со-Ни-Мо и установљено је да је тернарна легура тврђа зато што ова има компактнију и ситнозрнију структуру. Поред тога тернарна легура је много отпорнија на локализовану пластичну деформацију, зато што никал побољшава отпорност на хабање материјала. Еластичност је особина која је веома битна за употребу ових легура у МЕМС технологији. На основу Young-овог модула, Со-Мо и Со-Ни-Мо легура установљено је да је бинарна легура мало еластичнија од тернарне легуре.

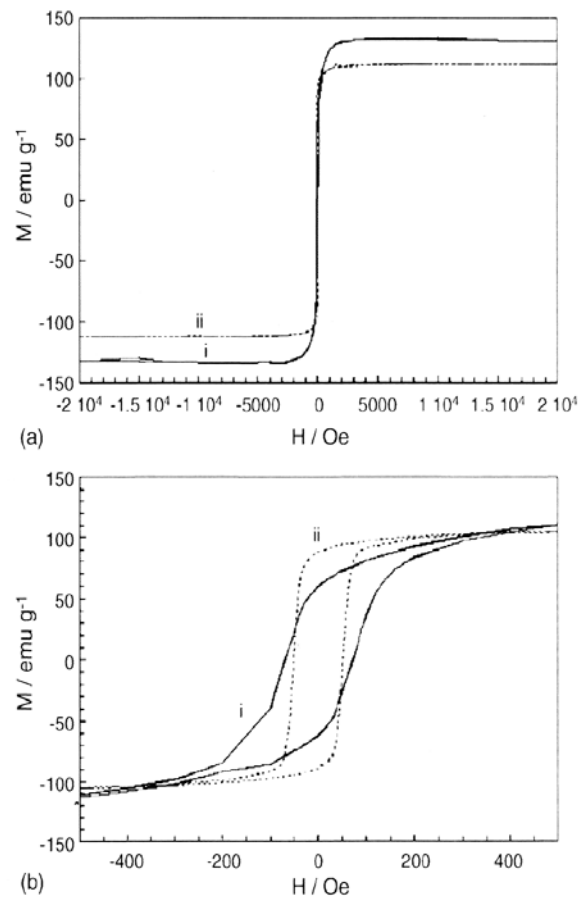


Сл. 2.23 Дифракциограм x зрачења леуре Со-Ни-Мо састава а) 79 % Со, 17 % Ни, 4 % Мо, дебљина превлаке 10 μm ; б) састава и) 79 % Со, 17 % Ни, 4 % Мо, дебљина превлаке 17 μm ; ii) 78 % Со, 13 % Ни, 9 % Мо, дебљина превлаке 16 μm ; iii) 77 % Со, 11 % Ни, 12 % Мо, дебљина превлаке 19 μm [122].

Најбоље меко магнетне карактеристике су добијене (из кисело сулфатно-цитратних електролита) код превлака са садржајем Мо \sim 11 % [86]. Због побољшања особина развијених превлака Со-Мо додат је трећи легирајући елемент- никал, Ни. Танки Со-Ни-Мо филмови поседују већу микротврдоћу у односу на Со-Мо филмове и

боље магнетне карактеристике ($H_c=50$ Ое, $M_s=90$ ему/г и $\mu_p=670$). Међутим развијени тернарни слојеви су са већим напонима који се чак и повећавају како је примењени напон негативнији или је превлака веће дебљине.

Након добијања бинарних легура Со-Мо и тернарних легура Со-Ni-Мо вршена су поређења магнетних својстава ових легура. Магнетна мерења су вршена ну SQUID магнетометру на собној температури. На сл. 2.24 су приказане хистерезисне криве филма ових легура применом магнетног поља паралелним филмовима.



Сл. 2.24. Хистерезисне криве *i*) лејуре Со-Ni, *ii*) лејуре Со-Ni-Мо [86].

Трокомпонентни филмови Со-Ni-Мо показују магнетизацију засићења од $\mu_s=110$ ему/г. Увођењем никла у ниском проценту у легуру Со-Мо проузрокује лагани пад магнетизације засићења. Пермеабилност је рачуната за сваки случај за максималну вредност М-Н нагиба. Коерцитивност опада, док реманенција и пермеабилност јасно расту увођењем никла у превлаку Со-Мо (пермеабилност је рачуната за сваки случај за

максималну вредност М-Н нагиба). Дакле, трокомпонентна легура Co-Ni-Mo показује боље магнетне перформансе од двокомпонентне.

Процент молибдена у трокомпонентној легури треба да буде сличан као у двокомпонентној, ако желимо да одржимо сличне вредности коерцитивне силе. Велики процент молибдена значајно снижава магнетизацију засићења. Садржај кобалта у превлаци је мало завистан од примењеног потенцијала, док процент никла и молибдена расте и опада респективно како је примењени потенцијал нижи. Процент молибдена расте са концентрацијом молибдата у електролиту. Високи садржаји кобалта се добијају увек из раствора са високим садржајем Ni. Ово одговара аномалним талозима Co-Ni, чак и у присуству молибдена у раствору.

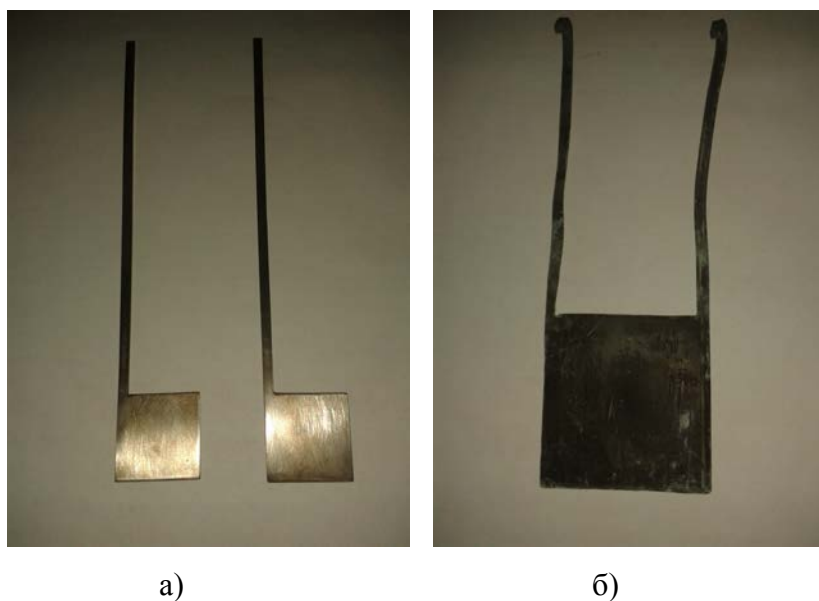
Могуће је добијање и аморфне структуре Co-Ni-Mo филмова применом једносмерне струје електролитичким таложењем из сулфатног алкалног електролита.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

3.1 МАТЕРИЈАЛ И МЕТОДЕ

Добијени су прахови Co, Ni, CoMo, NiMo, CoNi, CoNiMo (однос соли Co и Ni је био 1:1) и CoNiMo (однос соли Co и Ni је био 5:1). Ови прахови су електрохемијски добијени при густинама струје од 400, 800 и 1600 mA/cm² у погонима галванске заштите у „ППТ-ТМО“-у у Трстенику.

Прахови су добијени у електрохемијској ћелији запремине 5,5 dm³. Анода је била Pb/PbO₂ површине 100 cm², а катода титанска плоча површине 32 cm² и дебљине 0,5 cm, сл.3.1. У процесу електрохемијског добијања прахова су коришћене две аноде постављене на бакарним носачима сл 3.2, тако да је однос анодне и катодне површине био 1:6, анодна површина је била 6 пута већа од катодне. Процес таложења прахова се одвијао са обе стране катоде. Време трајања електролитичког процеса добијања прахова је било око 30 минута.



Сл.3.1 Електроде које су коришћене за добијање прахова Ti катода (а) и Pb/PbO₂ анода (б)

Због издвајања топлоте током процеса било је неопходно да се омогући проточно хлађење. Електрохемијска ћелија за добијање прахова, сл. 3.2 је била постављена у ћелију са проточним хлађењем како би температура приликом електролитичког процеса била константна, тј. била у границама од 20-25⁰С. За 5 минута трајања процеса температура електролита се повећавала чак за 3⁰С.



Сл. 3.2 Електролитичка ћелија за добијање прахова

Приликом електролитичког процеса добијања прахова све време је било присутно интензивно издвајање водоника, сл. 3.3. Код депоновања прахова при већим густинама струје издвајање водоника је било интензивније, долазило је до већег загревања радног електролита, али је принос депонованих прахова био скоро дупло већи, сл.3.4.



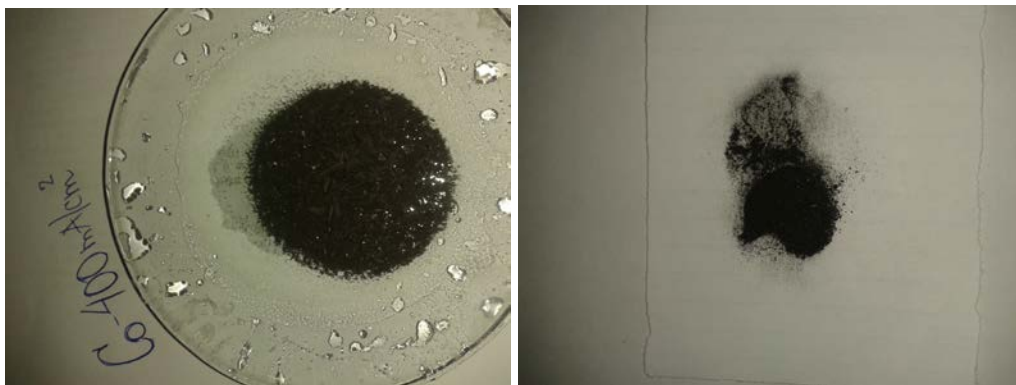
а)



б)

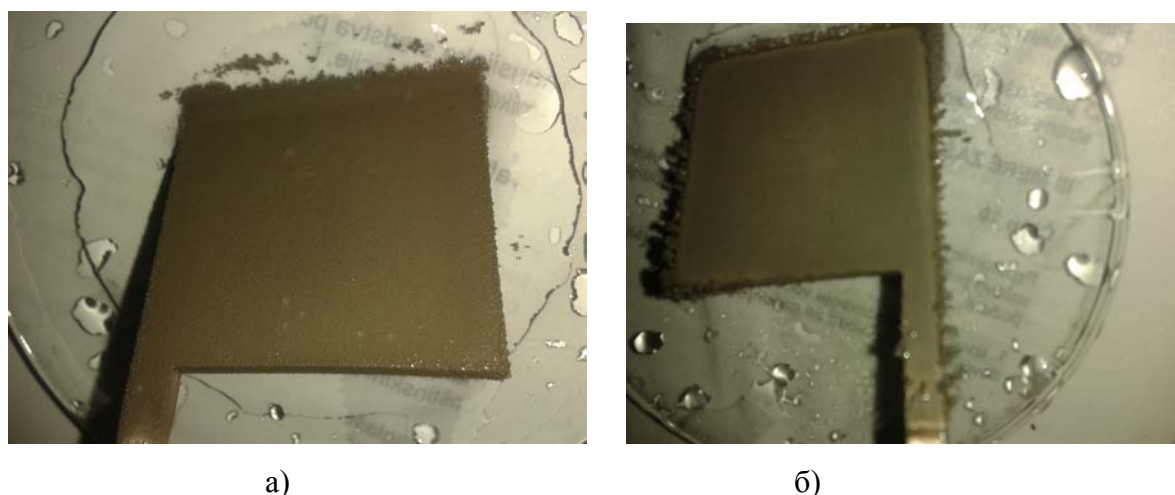
Сл. 3.3 Електрохемијско добијање прахова $CoNiMo$ при густинама струје i $i_{аложeња}$ од 400 mA/cm^2 (а) и 800 mA/cm^2 (б).

Приноси свих депонованих прахова нису били исти при истим режимима електrolитичког процеса. Принос прахова кретао се од 0,8514 g до 1,7227 g. На сл. 3.4а је приказан прах чистог Со депонованог при 400 mA/cm^2 где је максимални принос био 1,7227 g и праха СоNiМо при односу соли Ni и Со 1:1 при 400 mA/cm^2 са минималним приносом од 0,8514 g, сл.3.4б.



Сл. 3.4 Принос праха чистог Со депонованог при 400 mA/cm^2 од 1,72 g (а) и праха СоNiМо при односу соли Ni и Со 1:1 при густина струје депоновања од 400 mA/cm^2 од 0,85 g (б)

На сл. 3.5 се види титанска катода на којој је наталожен прах Ni при различитим густинама струје таложења. При већој густини струје таложења од 800 mA/cm^2 принос праха је знатно већи, сл. 3.5б.



Сл.3.5 Титанска катода на којој се таложени прах Ni при густина струје таложења од 400 mA/cm^2 (а) и 800 mA/cm^2 (б)

Исправљачем јачине од 60 А и 25 V са дигиталним амперметром и волтметром тачности од $\pm 0,1$ (сл. 3.4) је мерен напон и јачина струје током елетролитичког процеса депоновања прахова.



а)



б)



ц)

Сл. 3.6 Исправљач за мерење јачине задате струје и напона уриликом електролитичког процеса депоновања прахова (а), вредности напона и струје при 400 mA/cm^2 (б) и при 800 mA/cm^2 (ц).

Напон и густина струје при процесу електролитичког депоновања прахова је варирао око 5 минута од почетка процеса ($\pm 1,2$) и након тога параметри су били константни. При густини струје од 400 mA/cm^2 струја је била 12,8 А, напон од 7,6 V, од 800 mA/cm^2 струја од 25,6 А напон од 11,9 V и од 1600 mA/cm^2 струја од 51,2 А и напон од 19,5 V (сл. 3.6).

Добијени прахови су сушени у ексикатору сл.3.7.



Сл. 3.7 Ексихатор у коме су сушени добијени прахови

Раствори су прављени од р.а. хемикалија и два пута дестилисане воде, сл.3.8. Вредност рН свих радних раствора је била 10,6 и приликом процеса добијања ових прахова није се мењала.



Сл. 3.8 Р.А. хемикалије које су коришћене за формирање радних електролита за електрохемијско добијање прахова.

3.2 ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКО ДОБИЈАЊЕ ПРАХОВА

При добијању прахова, Co, Ni, CoMo, NiMo, CoNi, CoNiMo (однос соли Co и Ni био 1:1) и CoNiMo (однос соли соли Co и Ni био 5:1), описаном технологијом коришћени су следећи електролити:

1. Прах Со:

CoSO ₄ -----	0,10 mol/dm ³
NH ₄ Cl -----	0,52 mol/dm ³
NH ₄ OH -----	228 ml/dm ³

2. Прах Ni :

NiSO ₄ -----	0,10 mol/dm ³
NH ₄ Cl -----	0,52 mol/dm ³
NH ₄ OH-----	228 ml/dm ³

3. Прах СоМо:

CoSO ₄ -----	0,10 mol/dm ³
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ -----	0,005 mol/dm ³
NH ₄ Cl -----	0,52 mol/dm ³
NH ₄ OH -----	228 ml/dm ³

4. Прах NiMo:

NiSO ₄ -----	0,10 mol/dm ³
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ -----	0,005 mol/dm ³
NH ₄ Cl -----	0,52 mol/dm ³
NH ₄ OH -----	228 ml/dm ³

5. Прах СоNi:

CoSO ₄ -----	0,10 mol/dm ³
NiSO ₄ -----	0,10 mol/dm ³
NH ₄ Cl -----	0,52 mol/dm ³
NH ₄ OH -----	228 ml/dm ³

6. Прах СоNiМо где је однос соли Со и Ni био 1:1

NiSO ₄ -----	0,10 mol/dm ³
CoSO ₄ -----	0,10 mol/dm ³
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ -----	0,005 mol/dm ³
NH ₄ Cl-----	0,52 mol/dm ³
NH ₄ OH-----	228 ml/dm ³

7. Прах CoNiMo где је однос соли Co и Ni био 5:1

NiSO ₄ -----	0,235 mol/dm ³
CoSO ₄ -----	0,047 mol/dm ³
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ -----	0,005 mol/dm ³
NH ₄ Cl-----	0,52 mol/dm ³
NH ₄ OH-----	228 ml/dm ³

3.3 Методе испитивања

Испитиван је утицај промене концентрације соли Co, Ni у електролиту за таложeње и утицај промене густине струје таложeња од 400 mA/cm² до 800 mA/cm² (1600 mA/cm² код праха CoNiMo где је однос соли Co и Ni био 5:1) на структуру и хемијски састав добијених прахова легуре CoNiMo.

Морфологија и величина честица добијених прахова испитивана је сканирајућом електронском микроскопијом (SEM анализа) на уређају JEOL JSM-6460 LV и Image Pro Plus 4.0 у програму за анализу слика.

Анализа квантитативног састава добијених легура извршена је помоћу енергетског спектра при дифракцији X-зрачења (EDX) на уређају Oxford Instruments -INCA Energy.

Рендгеноструктурна анализа добијених прахова спроведена је на уређају Bruker AXS D8 Advance, при кораку од 0,02^o експозицији од 10 секунди, а коришћено је X-зрачење Cu K_α линије таласне дужине $\lambda = 0,154$ nm.

Испитивање термичког понашања добијених легура урађено је диференцијалном сканирајућом калориметријом (DSC) на уређају SDT Q 600, TA Instruments, при брзини загревања од 20 ^oC/min. у атмосфери азота.

Магнетна пермеабилност је мерена Фарадејевом методом.

3.3.1 Скенирајућа електронска микроскопија - SEM

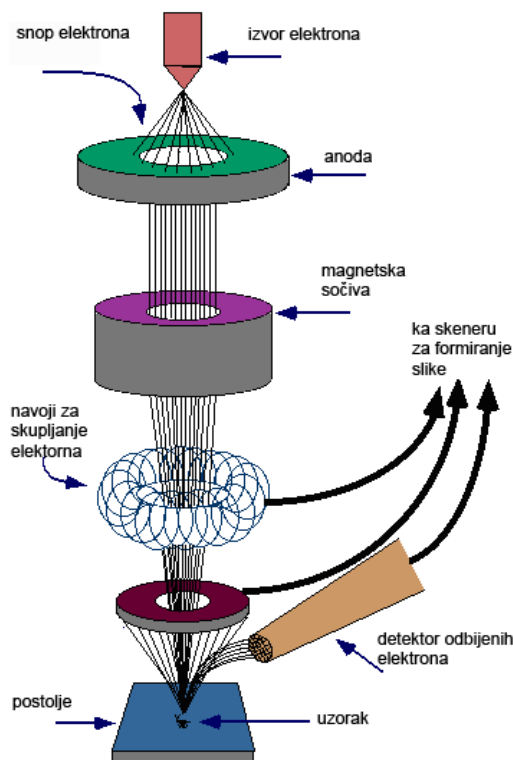
Скенирајући електронски микроскоп (SEM) за формирање слике користи сноп електрона уместо светлости. Овај начин посматрања слике има више предности у односу на посматрање коришћењем светлосног микроскопа: већа дубина поља оштрине што омогућава посматрање веће области узорка, већа резолуција слике што омогућава

уочавање ситнијих детаља, релативно једноставна припрема узорака, иако већина скенирајућих електронских микроскопа захтева да узорци буду проводљиви.

Сноп електрона производи се загревањем металног влакна и усмерава се у вертикалном правцу кроз тело микроскопа. Сноп електрона пролази кроз електромагнетна сочива која фокусирају и усмеравају сноп према узорку. Када стигне до узорка сноп електрона се одбија од површине и тако настају секундарни електрони који се усмеравају ка детектору који их сакупља и претвара у сигнал који се шаље на екран који је сличан ономе код телевизора и на тај начин се формира слика. На сл. 3.9 дат је шематски приказ рада електронског микроскопа.

Узорци за SEM морају обавезно да буду електропроводни, јер се непроводни узорци под дејством снопа електрона статички наелектришу и померају сноп, па изгледа као да сноп бежи са места које се посматра. Да би могли да се посматрају непроводни узорци на њих је потребно направити проводни слој од угљеника или метала који не ремети топологију узорка.

Електронски сноп помоћу кога се врши посматрање је одређен пречником, дивергенцијом и струјом, а параметри снопа се бирају у зависности од одабране методе формирања лика, типа узорка и жељеног увећања. Један од параметара снимања је и време за које сноп пређе са једне на другу страну узорка, односно направи једну линију. Обично се подешава да буде око 1000 линија, а укупно време скенирања читаве површине износи од 1 до 30 секунди.



Сл. 3.9. Шематски приказ рада електронској микроскопи

3.3.2. Диференцијална скенирајућа калориметрија – DSC

Диференцијална скенирајућа калориметрија (Differential Scanning Calorimetry) или скраћено DSC је метода термијске анализе која се базира на мерењу разлике топлотног флукса ка узорку и ка еталону при њиховом истовременом загревању. У погледу температурних података о одигравању процеса праћених променом енталпије DSC и DTA методе су еквивалентне, с тим да DSC знатно повољнија и тачнија за квантитативна одређивања промене енталпије.

Уређај поседује грејач са могућношћу програмираног загревања хелије који обезбеђује врло хомогену температуру у току експеримента по читавој запремини, при чему се еталон и узорак равномерно загревају. Испод места где се постављају посуднице са узоком и еталоном налазе се два термопара везана диференцијално, од којих један мери температуру узорка а други температуру еталона. Термопар испод платформе са еталоном служи за контролу и програмирано повећање температуре хелије. Када у узорку почне процес праћен променом енталпије појављује се температурна разлика између узорка и еталона што изазива појаву ЕМС између два термопара. У случају ендотермног процеса заостајање температуре узорка у односу на еталон изазива

повећање флукса топлоте ка узорку, док ће егзотермни процес довести до смањења флукса.

Конструкционо решење уређаја може бити такво да се сви фактори који утичу на топлотни флукс, а који се поклапају са факторима који утичу на DTA криву учине константним или да он ради у условима константне нулте разлике температура узорка и еталона. Првим решењем се постиже да између температурске разлике узорка и еталона и топлотног флукса између узорка и еталона влада пропорционалност која омогућује да се региструје разлика температура узорка и еталона у јединицама топлотног флукса dQ/dt док је X оса температурска или временска. Друго решење омогућује да се мери брзина довођења топлоте узорку или еталону у зависности од тога да ли је процес ендотерман или егзотерман која је потребна за одржавање једнакости температуре узорка и еталона.

Поред темепературских података о одигравању реакција и промена енталпија које даје DSC крива могуће је извршити и њену кинетичку анализу односно она садржи податке за одређивање константе брзине посматране реакције у функцији температуре. Такође је могуће и одређивање енергије активације коришћењем података прочитаних са DSC кривих.

3.3.3 Рендгенско – дифракциометријска анализа - XRD

Рендгенско дифрактометријска анализа (XRD, X-ray diffraction) је по први пут омогућила да се обави одређивање кристалне структуре и величине елементарне ћелије чврстих материјала. Метода се заснива на Bragg-овом закону (слика 3.10) из кога произилази да се мерењем упадног угла θ при познатој таласној дужини λ упадног X-зрака који пада на кристал може одредити растојање d између равни које садрже структурне елементе кристала .

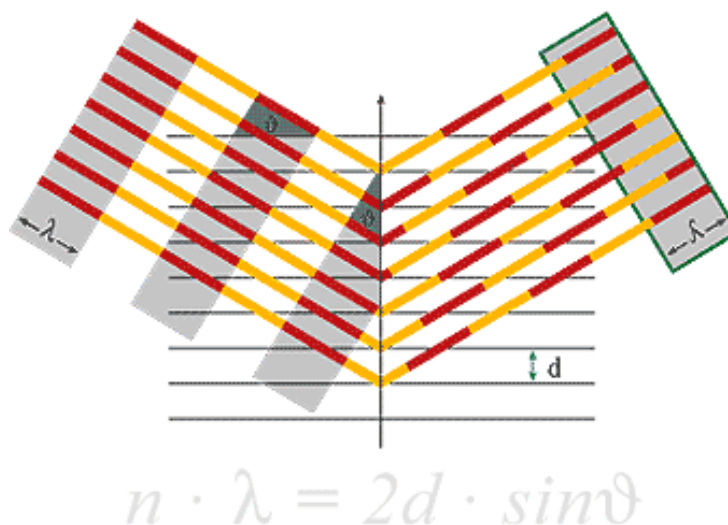
$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (8)$$

$$d = n\lambda / 2 \sin \theta \quad (9)$$

До дифракције долази само за одређене вредности реда рефлексије n (1, 2, 3, ...) и упадног угла θ .

Због великог броја могућих положаја које зрна у праху материјала могу да заузму може се очекивати да ће само изванредан број атомских равни у тим зрнима бити паралелан са површином. Скенирањем материјала при промени угла θ од 0 до 90° за

очекивати је да ће се наћи сви углови при којима долази до дифракције, а сваки од ових углова је везан за различито атомско растојање g преко кога се коначно могу добити подаци о кристалној структури и величини елементарне ћелије.



Сл. 3.10 Графички приказ Bragg-овог закона

Уређај ради на Bragg-Bragg-овом принципу и може бити изведен у геометрији $\theta - \theta$ или 2θ . Састоји се од рендгенске цеви као извора монохроматског зрачења која у зависности од геометрије може да се ротира у опсегу од 0 до 90° . Узорак се поставља у посебан држач. За детекцију дифрактованих X-зрака користи се детектор који такође има могућност ротације у истом опсегу као и извор зрачења. Склоп помоћу кога се ротирају рендгенска цев и детектор назива се гониометар. Гониометар региструје вредности угла θ док детектор мери интензитет зрачења изражен у јединицама (број/секунд) добијене информације о вредности угла θ и интензитету одбијеног зрачења прослеђују се до система за аквизицију и обраду података - рачунара.

Након скенирања испитиваног материјала односно узорка добија се графичка зависност интензитета зрачења у функцији угла θ или 2θ што зависи од геометрије уређаја. За вредност угла 2θ сваког дифракционог максимума помоћу Брегове једначине могуће је израчунати вредност растојања g . Пошто свако једињење са истом кристалном структуром даје исти дифракциони спектар ови спектри служе као средство за идентификацију присутних супстанци. Спектри органских и неорганских супстанци се чувају у базама ICDD-a (International Center Diffraction Data) Интернационалног центра дифракционих података који је раније био познат као JCPDS (Joint Committee on

Powder Diffraction Standards). Поређењем добијеног спектра са постојећим спектрима у бази омогућена је релативно једноставна идентификација.

3.3.4 Фарадејева метода за мерење магнетне пермеабилности

За мерење магнетне суцептибилности магнетних материјала користи се, поред других метода и модификована Фарадејева метода (тј. Фарадејева вага). Принцип мерења је да се у јако нехомогено магнетно поље унесе узорак и измери магнетна сила која на њега делује. Нехомогеност поља мора да буде таква да је производ магнетног поља и његове промене по вертикалној x-оси константан:

$$H \cdot dH / dz = \text{const.} \quad (3.8.)$$

Овај услов се постиже посебном конструкцијом полова сталног магнета или коришћењем соленоида за формирање градијента магнетног поља. Када је магнетно поље успостављено, поред силе земљине теже на узорак делује и додатна магнетска сила у смеру градијента поља. Привидна промена тежине узорка мери се вагом велике осетљивости. По поменутој методи, магнетна суцептибилност по јединици масе материјала се одређује као :

$$\chi_m = \frac{F}{m \cdot \mu_0 H \cdot dH / dz} \quad (3.9.)$$

где је: F- сила, m- маса, g-убрзање земљине теже, (dH / dz)-градијент магнетног поља соленоида

Израз 3.9 занемарује промену магнетног поља због присуства узорка и чињеницу да долази до закривљења линија на раздвојној површини два материјала различите магнетне пермеабилности.

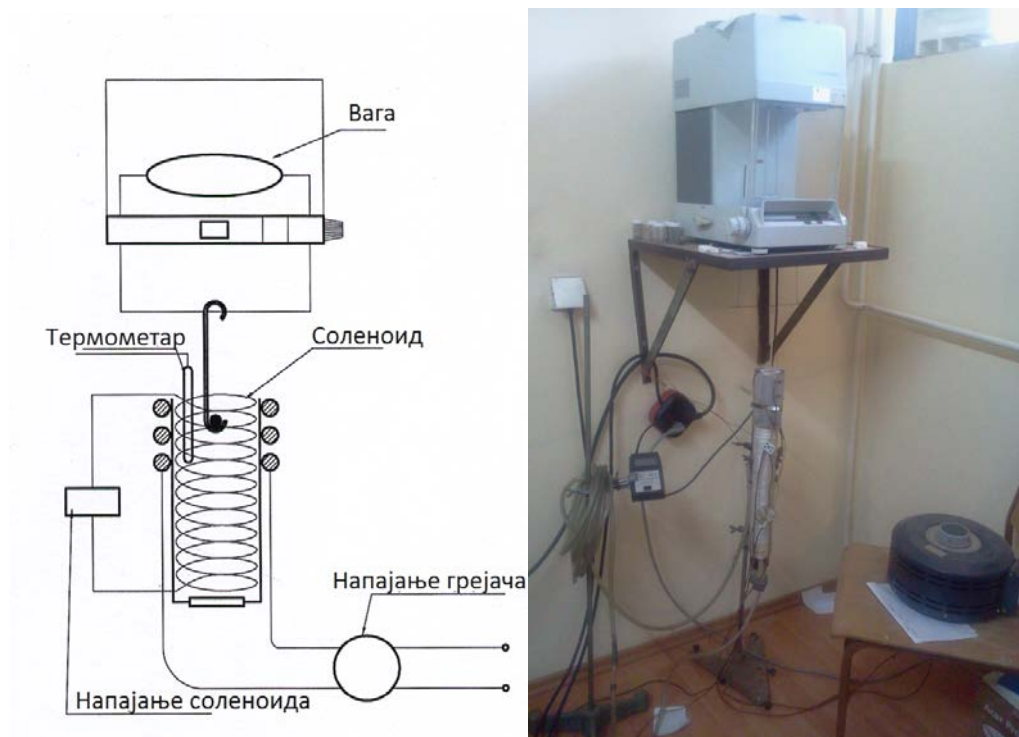
Узорак се налази око тачке А (слика. 3.15б) у којој је градијент (dH / dz) магнетног поља соленоида константан. За мерење силе (тј. масе m, јер је F=m·g, g- убрзање земљине теже) коришћена је електронска вага Sartorius - 2462 осетљивости 10⁻⁴ g.

На сл. 3.15. приказана је принципска шема уређаја за одређивање релативне промене магнетне силе по Фарадејевој методи. Апаратура је према овој шеми

конструисана на Техничком факултету у Чачку, Одсек за аморфне системе Здружене лабораторије за савремене материјале САНУ.

Код ове апаратуре као извор нехомогеног магнетног поља искоришћен је соленоид (сл. 3.11, узорак се поставља у тачку А на уласку у соленоид). На овај начин могуће је пратити релативне промене магнетне суцептибилности феромагнетних узорака.

Да би измерене вредности могле да се искористе за процену магнетних својстава узорака, неопходно је што тачније дефинисати магнетни систем. Као извор магнетног поља употребљен је соленоид дужине 700 mm, унутрашњег пречника 35 mm на који је намотано 1088 навојака. Соленоид је прикључен на извор константне струје (у експерименту интензитет једносмерне струје је износио $I = 7\text{ A}$).

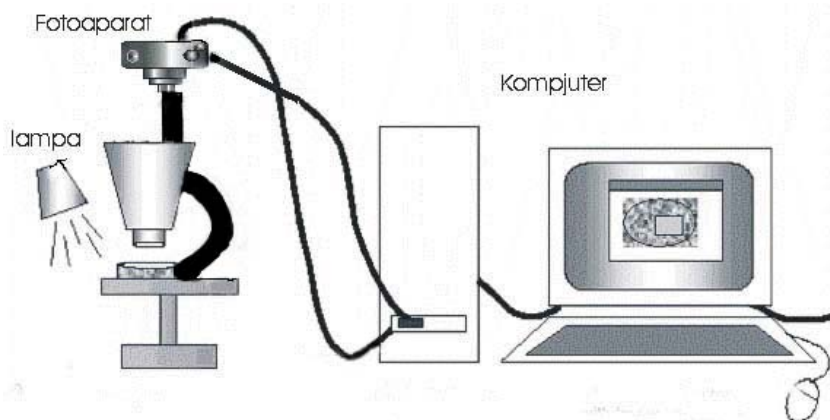


Сл. 3.11 Принцијска шема мерења магнетне силе Фарадејевом методом (а) и слика апаратуре за мерење магнетне силе Фарадејевом методом (б)

3.3.5 Метода за мерење величине честице помоћу програма Image - Pro – Plus 4.0

Систем за анализу слике садржи уређај за снимање у општем случају микроскоп из кога се слика преноси на дигитални фотоапарат. У фотоапарату слика се

трансформише у формат који препознаје рачунар у коме се складиште визуелне информације. Рачунар служи и за анализу слике пошто се у њему покрећу одговарајући програми.



Слика 3.12. Шема повезивања микроскопа и фотоапарата са компјутером

Image-Pro Plus је направљен за истраживаче и техничаре којима су потребна побољшана решења за анализу слике и решења за прикупљање слика података. За оне који користе микроскопе или друге системе, овај програм је водећи софтвер за анализу слика, који нуди контролу и аутоматизацију алата за стварање слика. За разлику од мануелних метода или већ постојећих система који су или прескупи или компликовани за коришћење, програм који се веома лако користи даје веома поуздане и константне резултате на хардверу.

У табели 3.1. приказана су мерена својства која описују слику у Image Pro plus 4.0 програму.

У зависности од хемијског састава својства честице могу да варирају. Најзначајније је да својство може да разликује појединачне честице праха и агломерате. Такође, величина расподеле кристала у агломерату може да варира.

За прву евалуацију својстава, ручно се бирају се 33 честице, које чине тест серију. Партикуле узимају у обзир широк спектар особина од појединачних честица праха до

Партикуле узимају у обзир широк спектар особина од појединачних честица праха до агломерата које чине делићи чија величина и број варира.

Мерења су извршена на појединачним честицама праха које су настале таложењем, посматране су појединачне честице и агломерати. Величина агломерата је

упоређивана са појединачним честицама и потом је урађена анализа морфолоских параметара за све честице.

Табела 3.1 Својства која описују слику у Image-Pro-Plus 4.0 [123]

Својство	Дефиниција
Површина, μm^2	Површина објекта.
Максимални пречник, μm	Дужина најдуже линије која спаја две крајње тачке ивице објекта и пролази кроз његов центар.
Минимални пречник, μm	Дужина најкраће линије која спаја две крајње тачке ивице објекта и пролази кроз његов центар.
Средњи пречник, μm	Просечна дужина полупречника која се мери другостепеним интервалима и пролази кроз центар.
Обим, μm	Дужина целокупне ивице објекта.
Округлост	$O^2/4\pi P$, O-обим, P- површина (све величине су деф.)
Кластер	Процењени број индивидуалних објеката у оквиру површине бројања.
Коефицијент обима	Дужина целокупне ивице објекта.
Фрактална димензија	Фрактална димензија ивице објекта.
Грудвичавост	Фракција пиксела која одступа од просечног остатка после дилатације варијација рефлексције структуре.
Хетерогеност	Фракција пиксела који прелазе одређени опсег (обично 10 %) у односу на просечни интензитет.



Сл. 3.13. Сортирање честица оштрајућим редом по величини различитих својстава: (a) однос оса (a), хетерогености (b) и фрактална димензија (c) [123].

Способност својства да категорисхе честице, нпр. да разликује појединачну честицу праха од агломерата, процењена је визуелном провером предметне слике. Из примера датих на слици. 3.13, закључује се да однос оса није својство које добро разликује појединачне честице праха од агломерата. Хетерогеност је боље својство али не и потпуно поуздано док је фрактална димензија сасвим задовољавајућа. На сличан начин својства као што је однос обима и индекс конкавности која нису приказана на слици 3.13. задовољавају при разликовању појединачних честица праха од агломерата.

4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

4.1 АНОМАЛНО ТАЛОЖЕЊЕ Co и Ni

При заједничком таложењу Co и Ni из алкалног, амонијачног електролита долази до аномалног таложења. Стандардни равнотежни потенцијал Ni је за 20 mV позитивнији од Co. Поларизационе криве електрохемијског таложења појединачних метала показују да се чист Ni из овог електролита таложи на потенцијалу за око 100 mV негативнијем од таложења чистог Co (сл. 4.1, криве означене као Ni и Co) [124]. Поларизациона крива заједничког таложења прахова Co-Ni легуре налази се између ове две поларизационе криве и њен положај зависи од односа концентрација соли Co и Ni у основном електролиту.

У пуферованом амонијачном електролиту, при рН вредности од 10,6 утицај свих осталих лиганата је занемарљив тако да су Co и Ni присутни искључиво као комплексни јони октаедарског типа: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ са константом стабилности $10^{4,39}$ и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ са константом стабилности $10^{8,01}$. На основу вредности константи стабилности, види се да је много лакше остварити таложење Co, јер је слабије везан у комплекс, него Ni. Аномално таложење Ni је последица знатно јачег комплексирања јона Ni, тако да његова вредност потенцијала таложења постаје знатно негативнија у односу на првобитно мање племенит метал Co.

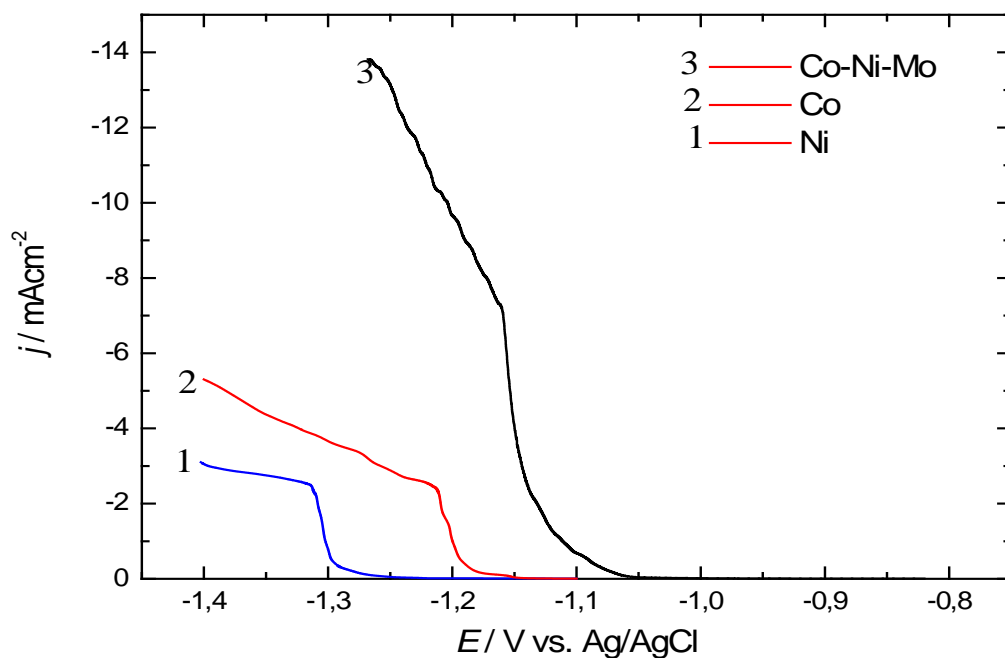
4.2 ИНДУКОВАНО ТАЛОЖЕЊЕ Mo

Прахови Ni, Co, као и легура Ni-Co нису била циљ ових истраживања, већ услови њиховог добијања су испитивани да би се објаснио механизам таложења легуре прахова Co-Ni-Mo и утврдио ко од метала групе гвожђа: кобалт или никл, преференцијално утиче на таложење Mo из амонијачног електролита.

Mo је унет у раствор за таложење у облику молибдата $[\text{MoO}_4]^{2-}$ и немогуће га је самог исталожити. И ако склон да формира полимерне јоне, кластере $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, који се могу детектовати у раствору дифузионом рефлексионом спектроскопијом, при рН вредностима већим од 9, а у овом раду је рН око 10.6, Mo је преференцијално присутан у облику молибдата. Тек додатком киселине, односно H^+ јона при рН мањим од 5 долази до формирања полимерних јона Mo [116].

4.2 МЕХАНИЗАМ ТАЛОЖЕЊА Co-Ni-Mo ЛЕГУРЕ

Добијање прахова из амонијачног електролита подржава хипотезу о адсорпцији и каталитичкој реакцији редукције молибдатних врста [113-116]. Метали групе гвожђа индукују таложење Мо, а Мо катализује реакцију таложења метала групе гвожђа. Мо помера потенцијал таложења Ni за 200 mV, а Co за више од 100 mV у позитивну страну (сл. 4.1). Чист Ni из амонијачног електролита креће да се таложи на потенцијалима негативнијим од -1.3 V, чист Co на потенцијалима негативнијим од -1.2 V, а прах легуре Co-Ni-Mo на потенцијалима негативнијим од -1,1V.



Слика 4.1 Зависности густине струје дејозиције Co, Ni и Mo и реакције издвајања водоника од потенцијала: 1) чисти Ni (NiSO_4 0,10 mol/L); 2) чисти Co (CoSO_4 0,10 mol/L) 3) праха Co-Ni-Mo (CoSO_4 0,10 mol/L, NiSO_4 0,10 mol/L и молибдата 0,005 mol/L).

На основу поларизационе криве праха CoNiMo (слика 4.1 крива 3.) депонованог из раствора где је однос соли Co и Ni био 1:1 и концентрација молибдата 0,005 mol/L, видимо да прах креће да се таложи на потенцијалу од -1,07 V. Вредност густине струје таложења превојне тачке за концентрацију од 0,005 mol/L молибдата износи 7,183 mA/cm².

Механизам таложења предложен од групе аутора [113-116], прихваћен је у овом раду и важи само за алкалне електролите где је Мо присутан у облику молибдата, али

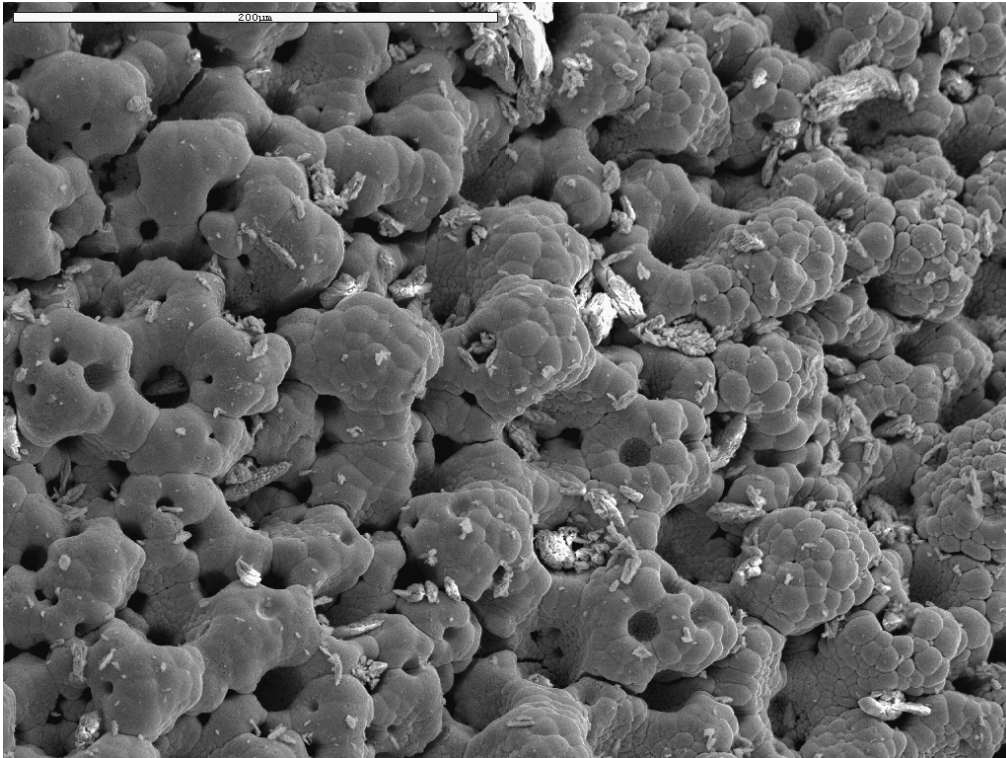
не и за киселе електролите где је Мо присутан у облику полимерних јона. Ni и Co би требали да се таложе двостепеном консекутивном реакцијом редукције. Мо би по предложеном механизму могао да се таложи као чист метал, у облику оксида или чак и једињења са Co и Ni. Адсорбовани реакциони интермедијари по предложеном механизму у киселом раствору су $[\text{Co}^{2+}(\text{aq})\text{MoO}_2]_{\text{ads}}$ и $[\text{Ni}^{2+}(\text{aq})\text{MoO}_2]_{\text{ads}}$. Било би такође очекивано да због веће стабилности амонијачног комплекса Ni, он буде много мање заступљен у адсорбованом слоју.

Резултати EDX анализе указују да садржај Ni у праху који је депонован галваностатски из електролита где је однос соли Co и Ni 1:1 је занемарљив и у односу на густину струје таложења се мења 50%, што је приказано у табели 4.6. Уколико се концентрација Ni повећа у односу на концентрацију Co у електролиту за таложење пет пута и његов садржај у праху се повећава, али у односу на садржај Co 50%, табела 4.7. Може се закључити да Co у односу на Ni преференцијално индукује таложење Мо.

У праху Co-Ni-Mo, Мо може бити присутан као чист Мо, у облику оксида MoO , Mo_2O_3 , MoO_2 , MoO_3 и Mo_2O_5 , као и у облику једињења са Co или Ni. Може се претпоставити да адсорбовани слој формиран на катода чине $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Mo}_x\text{O}_y]^{2+}_{\text{ads}}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Mo}_x\text{O}_y]^{2+}_{\text{ads}}$, где је $x \geq 1$ и $y \geq 0$. Међутим, очигледно је преференцијално заступљен $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Mo}_x\text{O}_y]^{2+}_{\text{ads}}$. Овакав комплексни катјон понаша се тако да спречава адсорпцију и самим тим се не одвија транспорт Ni из масе електролита до електродне површине, а истовремено омогућава несметано таложење Co и Мо. Због константе стабилности амонијачног комплекса никла која је за четири реда величине већа од константе стабилности амонијачног комплекса кобалта, Ni највероватније у присуству Co и не стиже да са Мо направи комплексни катјон, чиме би олакшао таложење било у облику једињења са Мо, било у чистом металном облику или облику оксида. Из EDX методе, таб. 4.6 и 4.7, се види да сваки пораст садржаја Мо у праху прати и раст Co у праху, а да је садржај Ni из амонијачног, алкалног електролита занемарљив код односа концентрација соли Co и Ni 1:1 у раствору за таложење.

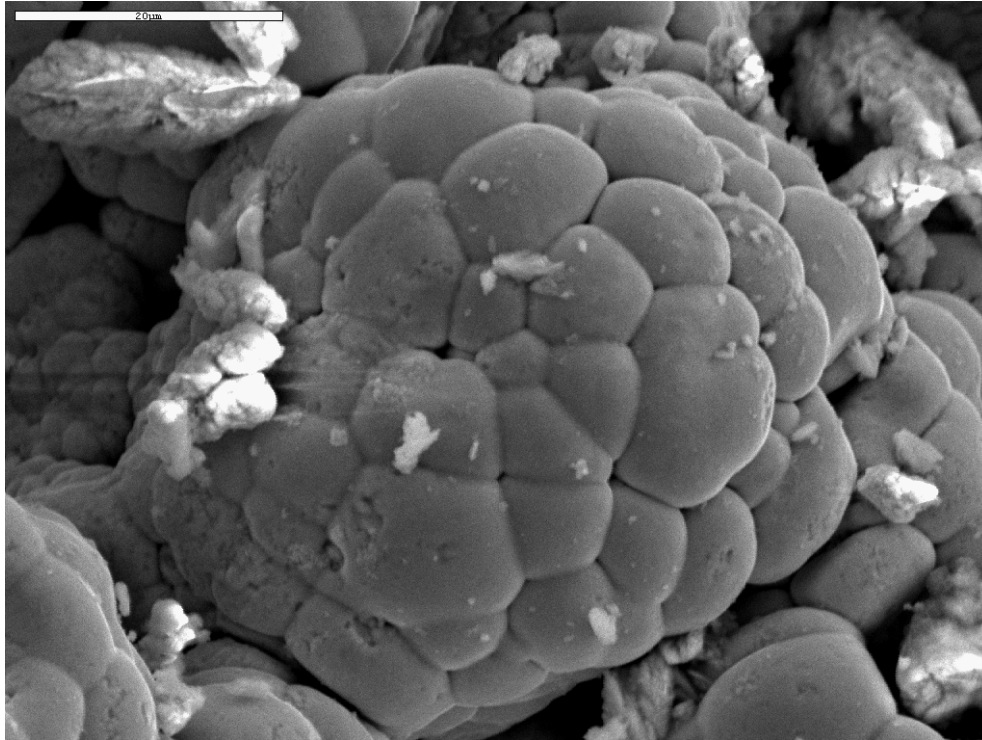
4.4 АНАЛИЗА СЛИКА ПРАХОВА НА ОСНОВУ SEM СНИМАКА

На сликама од 4.2 до 4.11 приказани су SEM снимци прахова који су електрохемијски депоновани на различитим густинама струје, од 400 и 800 mA/cm², док је састав соли у електролиту био исти.

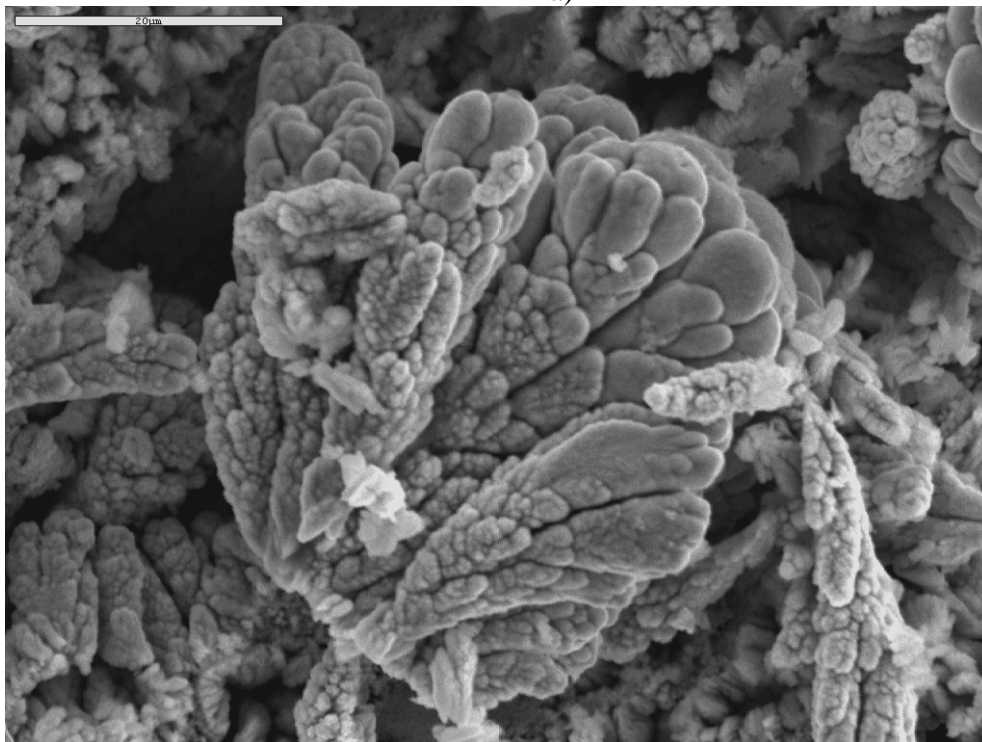


Сл. 4.2. SEM снимак добијеног праха Co (CoSO_4 0,10 mol/L) при густини струје таложења од 400 mA/cm²; $\times 1\ 000$,

Анализом снимака на сл.4.2 и сл. 4.3 може се закључити да на морфологију праха Co утиче густина струје таложења, тако што се при мањим густинама струје добија прах чије честице имају облик карфиола са присутним шупљинама које настају због интензивног издвајања водоника током целог процеса таложења праха, сл. 4.2. Са повећањем густине струје таложења честице праха Co су у облику дендрита (слика 4.3 б). На врховима грана уочавају се веће честице за разлику од оних на дну грана. Такође и при већој густини струје таложења је интензивно издвајање водоника током процеса добијања праха што се јасно уочава на основу шупљина између густо збијених грана.



а)

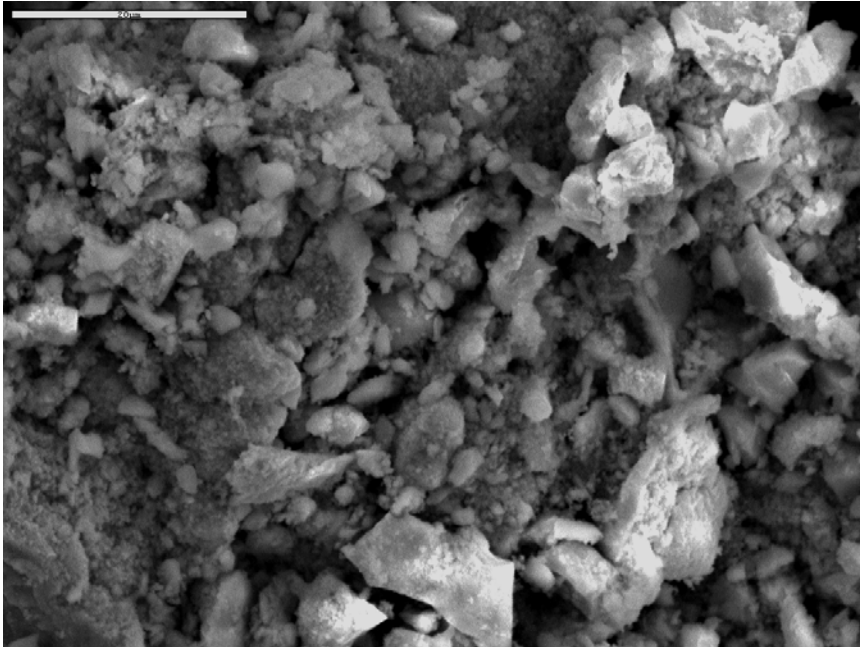


б)

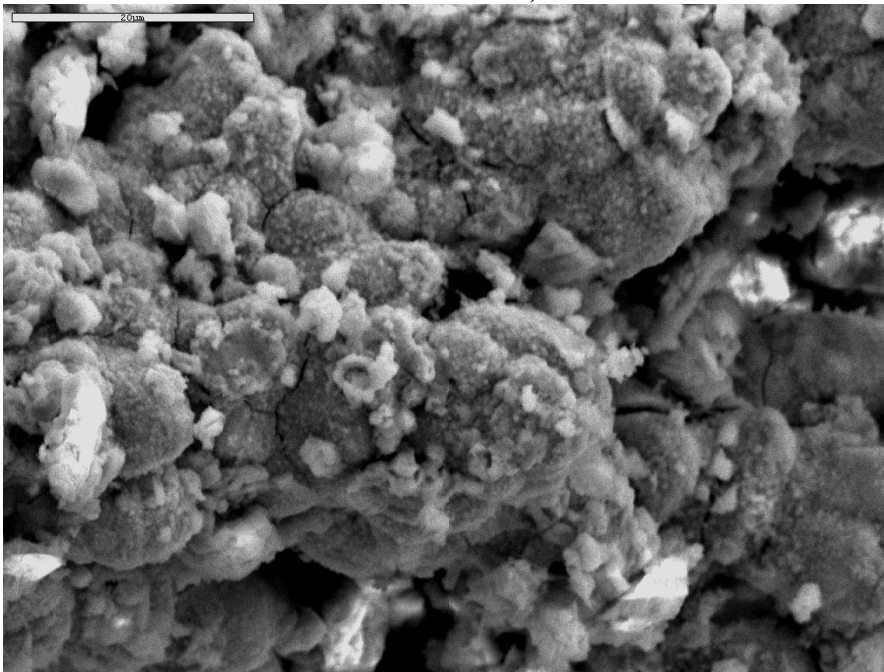
Сл. 4.3. SEM снимак добијеног праха Co (CoSO_4 0,10 mol/L) при густини струје таложења од 400 mA/cm^2 (а) и од 800 mA/cm^2 (б); $\times 5000$

Анализом сл.4.4 праха CoMo види се да на морфологију утиче густина струје таложења, где се при нижој густини добијају компактни талози на којима започиње формирање дендрита на површини (сл. 4.4 а). Са повећањем густине струје формирање дендрита по површини је веома изражено (сл. 4.4 б) . Такође са повећањем густине

струје таложења долази до још интензивнијег издвајања водоника као и формирање још већих напруса због већих унутрашњих напрезања. Садржај Мо такође утиче на морфологију добијених прахова. Додатком молибдата у електролит из ког се електрохемијски добија прах, честице праха немају јасно изражен облик карфиола као код чистог праха кобалта.

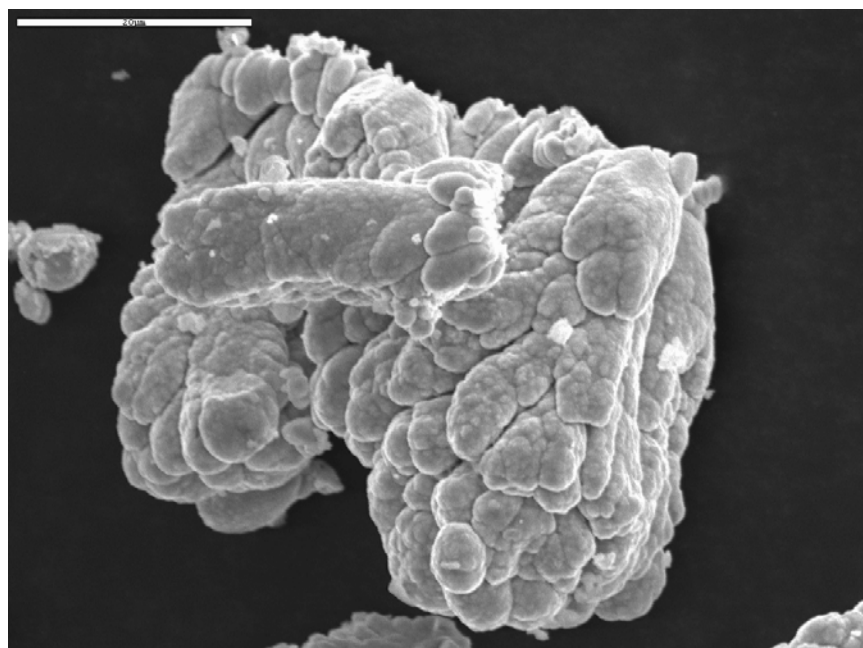


а)

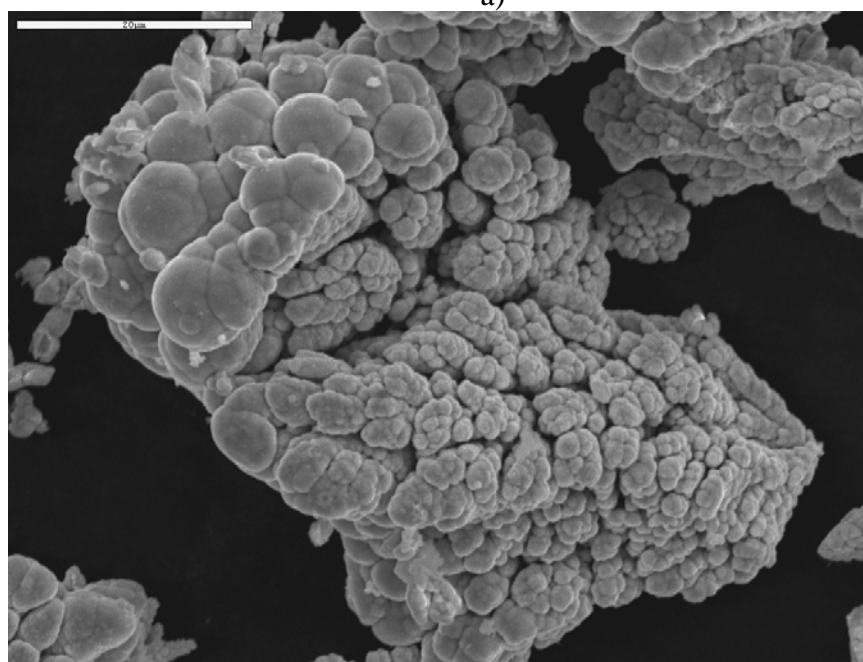


б)

Сл. 4.4 SEM снимак добијеног праха $CoMo$ ($CoSO_4$ $0,10 \text{ mol/L}$ и молибдата $0,005 \text{ mol/L}$) при густина струје таложења од 400 mA/cm^2 (а) и од 800 mA/cm^2 (б); $\times 5\ 000$



а)

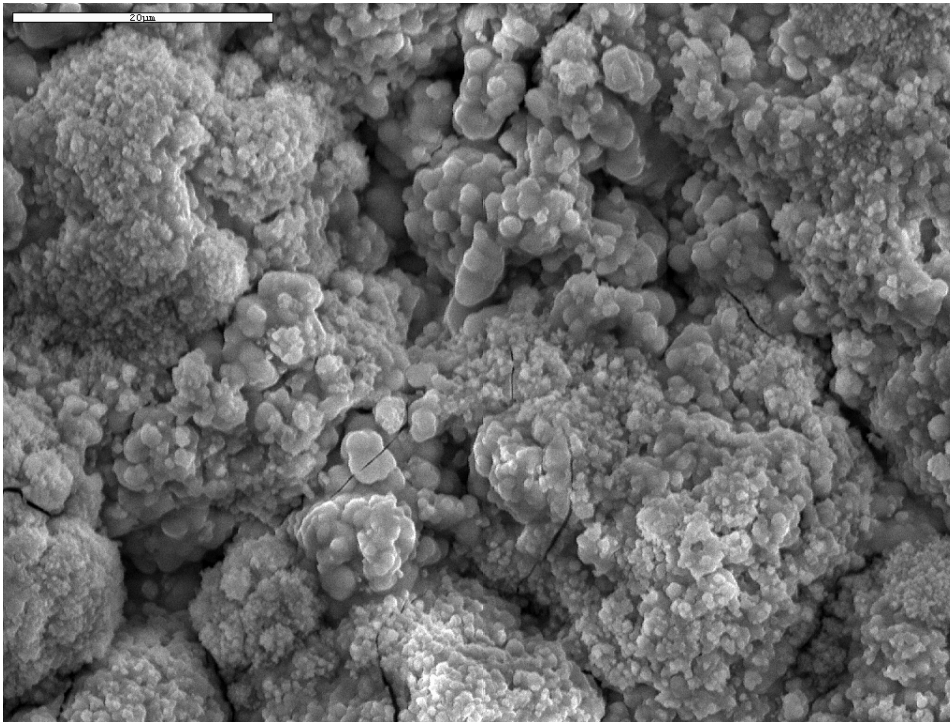


б)

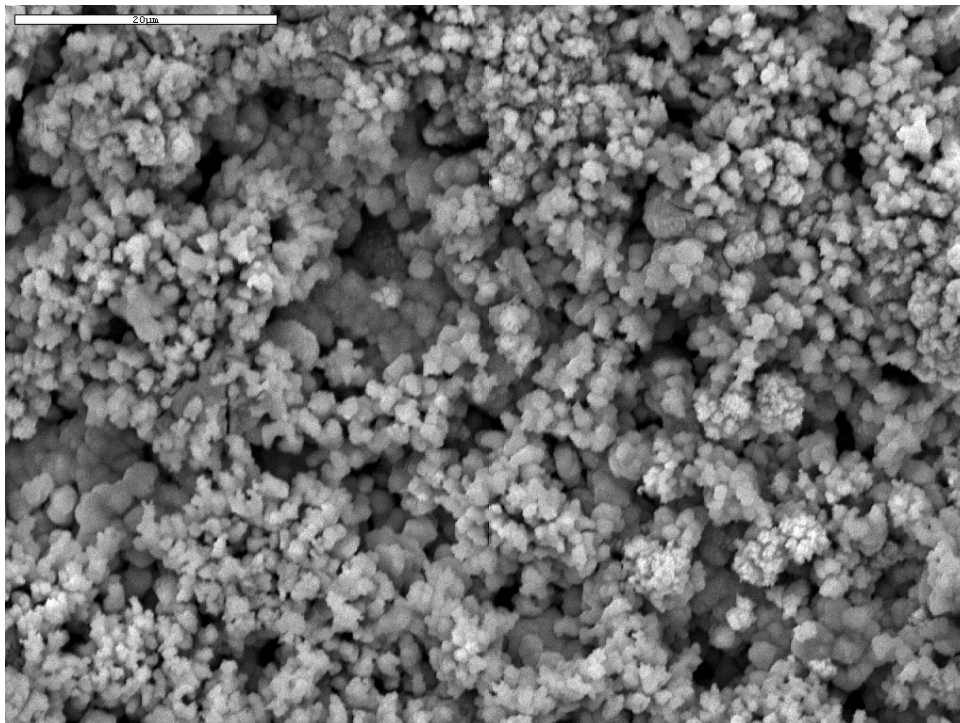
Сл. 4.5. SEM снимак добијеног праха Ni (NiSO_4 0,10 mol/L) при густици струје таложења од 400 mA/cm^2 (а) и од 800 mA/cm^2 (б); $\times 5\,000$

Анализом SEM снимака на сл.4.5 праха Ni види се да на морфологију праха битно не утиче густина струје таложења. Честице праха Ni имају облику дендрита који се гранају, сл. 4.5а. Са повећањем густине струје таложења повећава се број дендрита, сл. 4.5б. Шупљине (кратери) које се јасно уочавају указују на интезивно

издвајање водоника приликом процеса добијања прахова. На врховима дендрита уочавају се нешто крупније честице.



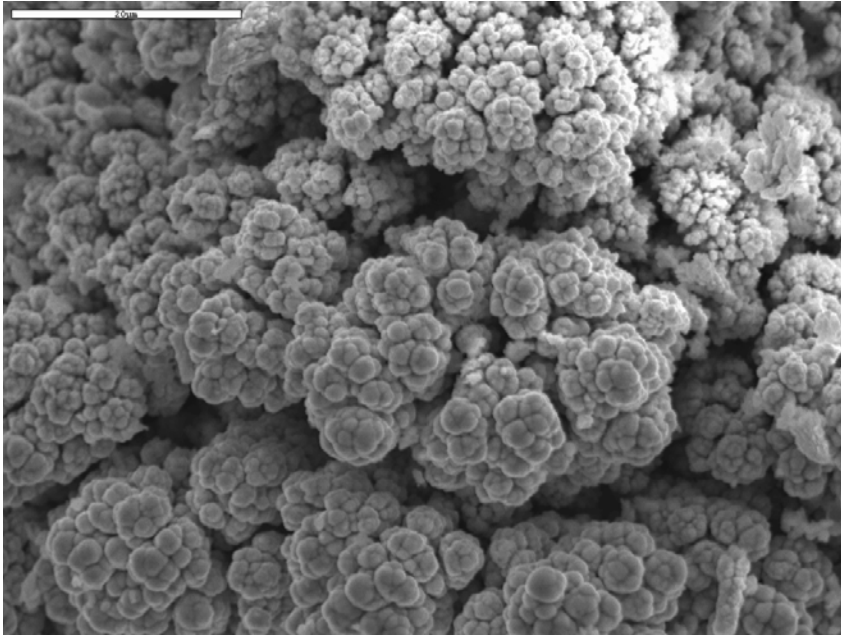
а)



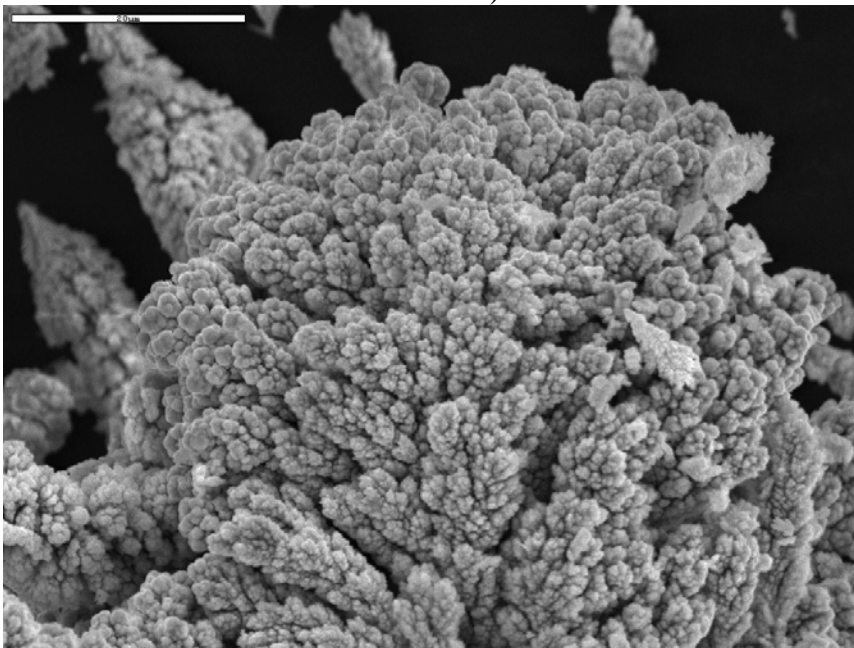
б)

Сл. 4.6. SEM снимак добијеног праха NiMo (NiSO_4 0,10 mol/L и молибдата 0,005 mol/L) при густинама струје 400 mA/cm^2 (а) и 800 mA/cm^2 (б); $\times 5\,000$

Код праха NiMo види се да на морфологију утиче густина струје таложења, где се при нижој густини добијају честице у облику ситнијих карфиола са шупљинама и напрелинама сл. 4.6а. Честице у облику још ситнијих карфиола и са већим шупљинама (кратерима) се добијају при већој густини струје таложења сл. 4.6б. Додатком молибдата у електролит из ког се електрохемијски таложи прах морфологија праха се мења, добијају се честице облика карфиола за разлику од честице праха чистог Ni где су биле у облику дендрита.



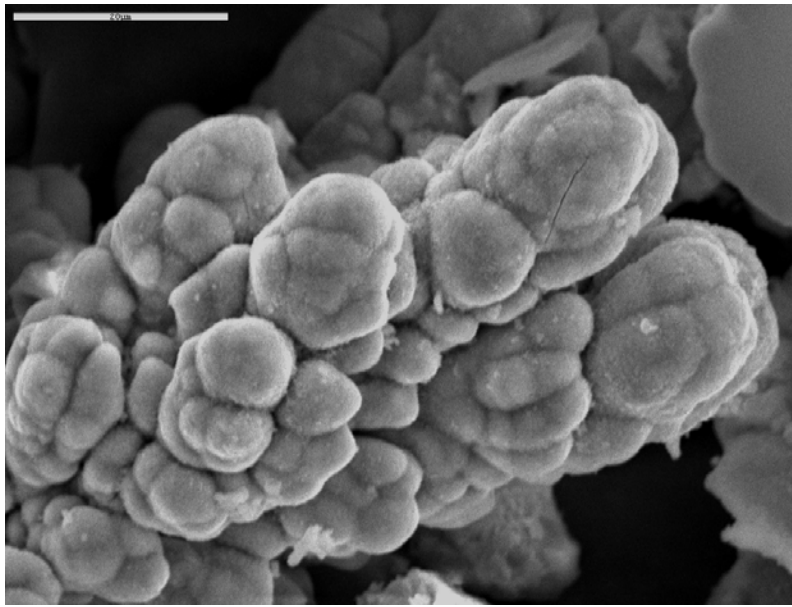
а)



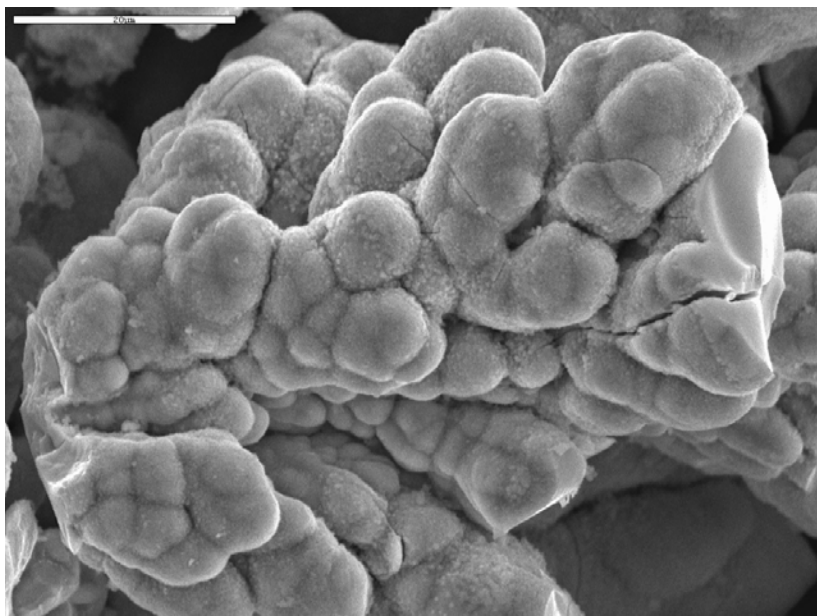
б)

Сл. 4.7. SEM снимак добијеног праха CoNi (CoSO_4 0,10 mol/L и NiSO_4 0,10 mol/L) при густини струје таложења од 400 mA/cm^2 (а) и од 800 mA/cm^2 (б) ; $\times 5\,000$

Код праха CoNi види се да на морфологију утиче густина струје таложења, где се при нижој густини добијају честице у облику крупних карфиола, сл. 4.7 а. Честице у облику ситних дендрита са већим бројем грана се добијају при већим густинама струје таложења, сл. 4.7 б. Издавање водоника је присутно и при већим и мањим густинама струје таложења што се види на основу формираних шупљина (кратера).



а)

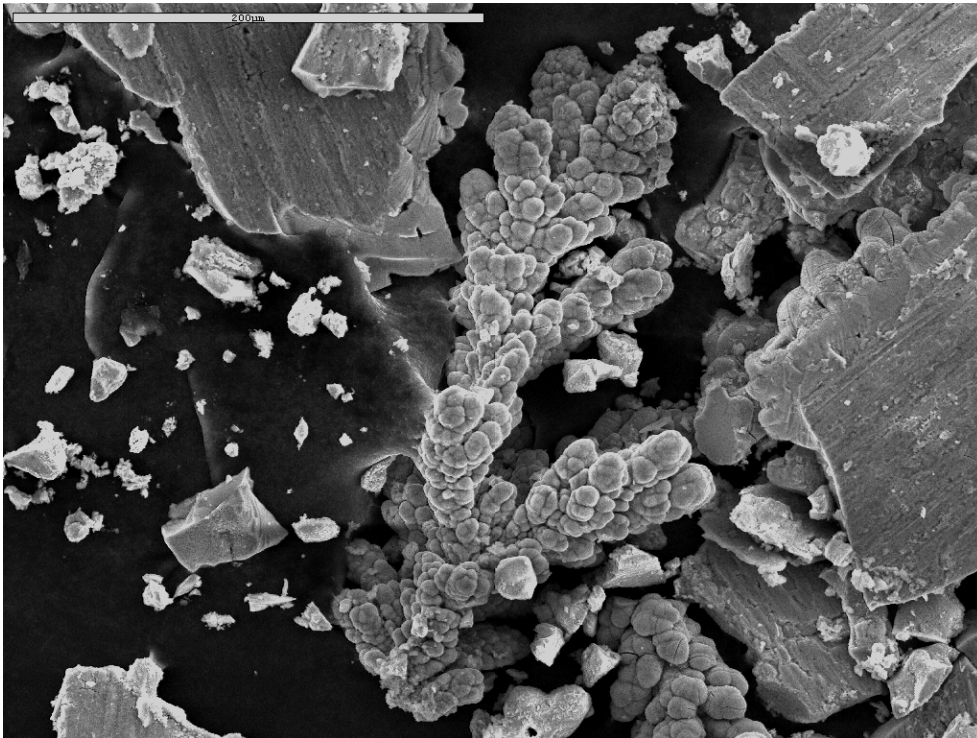


б)

Сл. 4.8. SEM снимак добијеног праха CoNiMo (CoSO_4 0,10 mol/L, NiSO_4 0,10 mol/L и молибдајна 0,005 mol/L) при густини струје таложења од 400 mA/cm^2 (а), 800 mA/cm^2 (б); $\times 5\ 000$

Анализом SEM снимака праха CoNiMo види се да на морфологију утиче густина струје таложења, где се при мањој густини добијају честице у облику дендрита и карфиола, сл. 4.8а. На слици се јасно уочавају напрелине које настају услед напрезања, које при већим густинама струје таложења пуцају, сл. 4.8б. На већим густинама струје таложења почиње и формирање дендрита на површини честица у облику карфиола. Додатком молибдата у електролит из ког се електрохемијски таложи прах морфологија праха се мења, добијају се честице облика крупнијих дендрита и карфиола за разлику од честице праха чистог CoNi где су биле у облику ситнијих дендрита. Шупљине (кратери) које се уочавају су последица издвајања водоника.

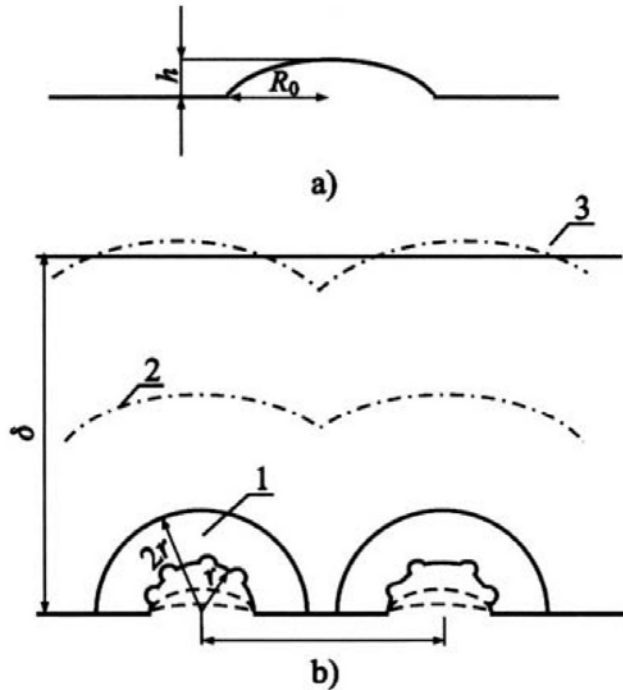
На сл. 4.9 се јасно уочава формирање компактног талога и англомерата у облику карфиола при густини струје таложења од 400 mA/cm^2 .



Сл. 4.9. SEM снимак добијеног праха CoNiMo (CoSO_4 $0,10 \text{ mol/L}$, NiSO_4 $0,10 \text{ mol/L}$ и молибдата $0,005 \text{ mol/L}$) при односу соли Co и Ni 1:1 и при густини струје таложења од 400 mA/cm^2 , $\times 1000$

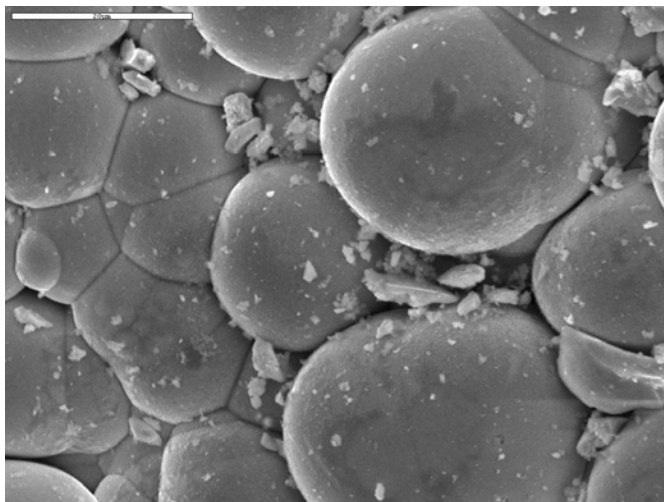
Може се претпоставити следећи механизам раста англомерата прахова Co-Ni-Mo легура. Након извесног времена од почетка таложења површинска испупчења достижу висину при којој се стварају услови за њихов дендритични раст. На електроди се успоставља неравномерна расподела густине струје будући да врхови дендрита расту при мешовитој активационодифузионој контроли, док се таложење на равном делу

електроде одвија под потпуном дифузионом контролом. Интензивно формирање мехурова водоника, које се одиграва паралелно са таложењем метала, проузрокује мешање раствора и убрзава пренос масе ка површини електроде. Конвективни ефекат мехурова гаса омогућава равномернију расподелу густине струје око врхова дендрита. Услед гранања дендрита у различитим правцима, током таложења долази до повећања реалне површине електроде, односно до смањења локалне густине струје око врхова дендрита и сферна дифузија постепено преовладава у односу на планарну. Врхови густо израслих грана трансформишу се у глатке сфере које се међусобно спајају и након довољно дугог времена формирају компактну површину агломерата [125]. Код агломерата приказаног на сл. 4.10а јасно се опажа дендритична структура из које настаје компактан талог. Приказани агломерат је отпао са електроде пре него што је формирање компактне површине било завршено у потпуности. На формираној компактној површини могу се уочити сферне честице мањих димензија, представљене на сл. 4.10б. Формирање идентичних сферних зрна карактеристично је за таложење Си из киселог сулфатног раствора у условима мешовите активационо-дифузионе контроле процеса [126]. На сл. 4.10б можемо уочити сферна зрна на којима је започело формирање дендрита. Настанак и раст сферних зрна објашњава се на следећи начин. Почетна испупчења елипсоидног облика присутна на компактној површини расту у условима планарне дифузије све док не достигну одређену висину, након чега се образује сферни дифузиони слој око испупчења. Сферни дифузиони слој се формира око целе површине појединачних испупчења само уколико се она налазе на довољном међусобном растојању. Друга генерација испупчења може да расте унутар дифузионог слоја прве генерације испупчења исто као што прва генерација испупчења расте унутар дифузионог слоја првобитних компактних агломерата итд. Са повећањем испупчења долази до међусобног преклапања њихових сферних дифузионих слојева и коначно до поновног успостављања планарне дифузије на површини агломерата. На сл. 4.10 дат је шематски приказ почетних испупчења на површини и развоја сферних дифузионих слојева током раста зрна [126].

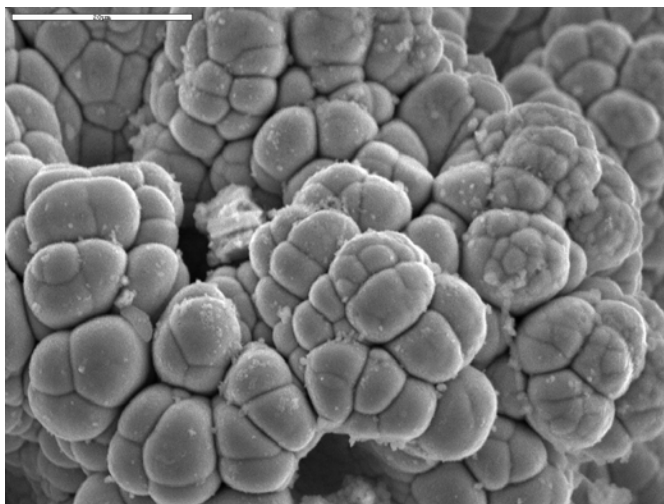


Слика 4.10 . Шематски приказ: (а) почетних елипсоидних испуњења на површини и (б) успостављања сферних дифузионих слојева око зрна која расту на довољној међусобној удаљености (1 – формирање сферних дифузионих слојева; 2 – преклапање сферних дифузионих слојева; 3 – успостављање планарне дифузије) [126].

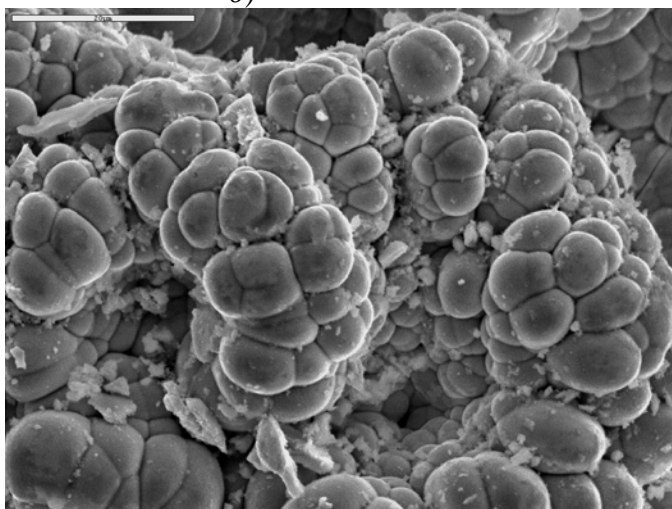
Поређењем SEM снимака праха Co-Ni-Mo који се добијају при односу соли Co:Ni 5:1 види се да на морфологију добијених прахова поред густине струје таложења утиче и садржај праха. При мањим густинама струје дендрити се формирају на површини честица облика карфиола са шупљинама (кратерима), сл. 4.11 а). Честице при врху грана имају сферичност. Густина дендрита на површини карфиола расте са порастом густине струје. При већим густинама струје настају ситнији дендрити. На сл. 4.11 а) приказана је честица праха Co-Ni-Mo облика правилне сфере на којој почињу да се формирају дендрити. Са повећањем густине струје таложења ти дендрити су још изражајнији док се сферичност губи сл. 4.11 ц). На морфологију исталожених прахова утиче хемијски састав прахова тј. садржај Ni, Co и Mo у праху. Код прахова где је садржај ових елемената мањи махом је заступљена структура честица у облику карфиола.



a)



б)



ц)

Сл. 4.11. SEM снимак добијеног праха CoNiMo (CoSO_4 0,235 mol/L, NiSO_4 0,047 mol/L и молибдајна 0,005 mol/L) при односу соли Co и Ni 5:1 и при густини струје шаложења од 400mA/cm^2 (a), 800mA/cm^2 (б) и 1600mA/cm^2 (ц); $\times 5\,000$

4.5 EDX И EDS СПЕКТРИ ДОБИЈЕНИХ ПРАХОВА

У таб. 4.1 је приказан садржај чистог праха Со који је утврђен површинском EDX методом. Са повећањем густине струје таложења добијају се честице знатно мањих величина што потврђује и Image Pro Plus 4.0 (Таб. 4.1).

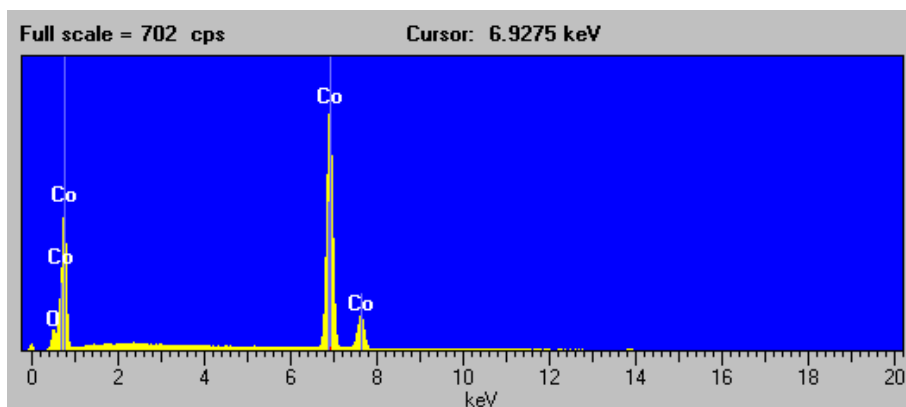
У електрохемијски добијеним праховима је присутан и кисеоник. Кисеоник је највероватније присутан на површини прахова у облику оксида или хидроксида метала заробљених у шупљинама (кратерима) праха. При електрохемијском таложењу легура гвожђа са другим металима и волфрамом установљено је да оне не садрже кисеоник у расутом стању у легури [127]. Присуство кисеоника у облику оксида је пронађено у површинском слоју.

Претпоставља се да су ови оксиди резултат оксидације легуре под атмосферским кисеоником.

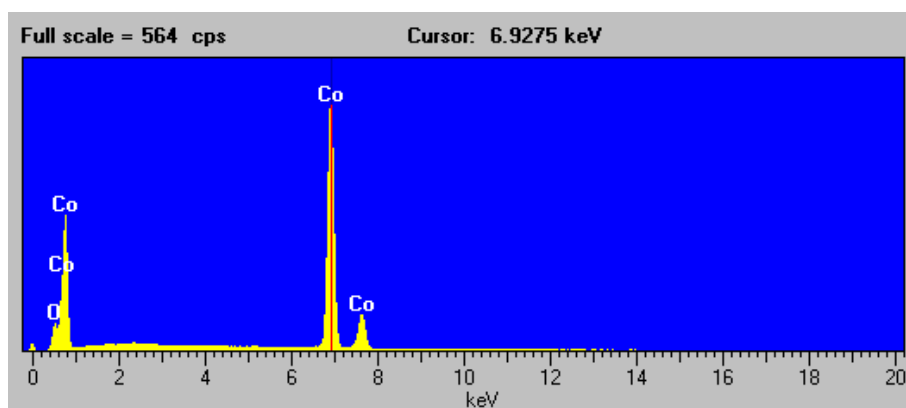
Таб. 4.1 Резултати EDX анализе испитиваних узорак праха Со добијеној при густини струје таложења од 400 до 800 mA/cm² као и величина изолованих честица праха

Ознака	Густина струје, j mA/cm ²	Со, mas. %	О, mas %	Површина, μm ²	Пречник, μm		
					(min)	(max)	(средњи)
Со400	400	82.87	17.13	131.87	7.45	18.43	12.65
Со800	800	77.53	22.47	59.62	4.86	12.32	8.39

EDS анализа узорак прахова је извршена тако да су на одабраним честицама у сваком праху снимљени енергетски спектри на две или три различите позиције, на основу чега су одређени приближни састави прахова легура. Откривено је да се добијени састави разликују у зависности од места на којима су снимљени спектри приказани на сликама, што указује на нехомоген састав честица прахова.



а)



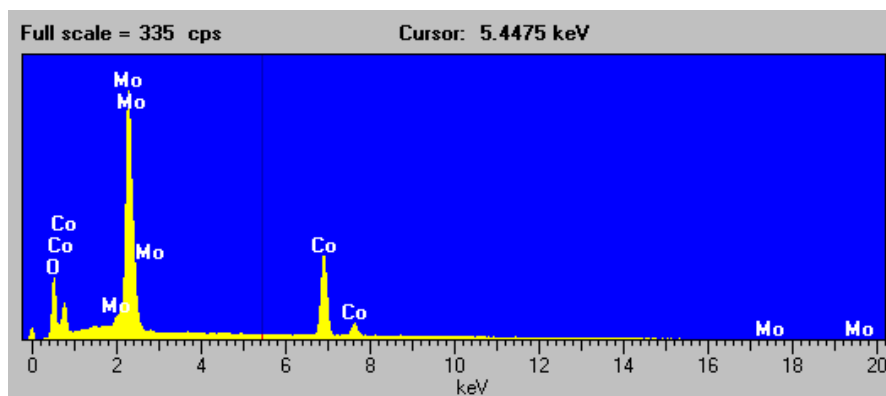
б)

Сл. 4.12. EDS спектри праха Co ($CoSO_4$ 0,10 mol/L) добијених при густини струје таложења 400 (а) и 800 mA/cm² (б)

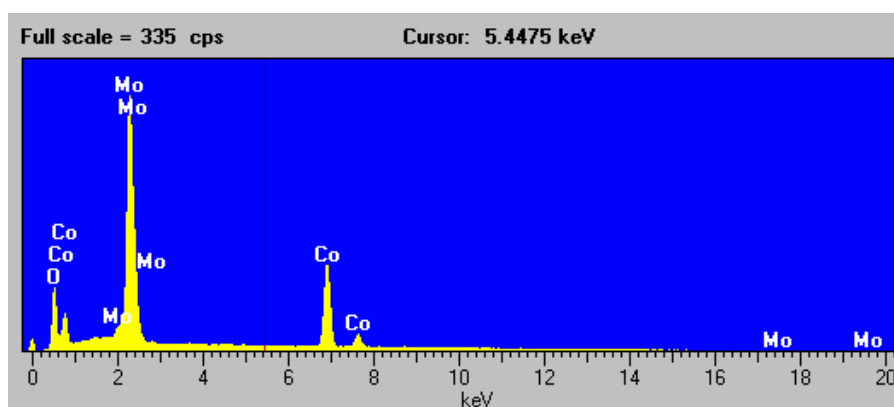
На основу EDX анализе праха CoMo види се да са повећањем густине струје таложења расте садржај Co, садржај Mo незнатно опада. Са већим садржајем Co добијају се честице мањих димензија. Такође и са повећањем густине струје таложења добијају се честице знатно мањих димензија што потврђује и Image Pro Plus 4.0 (Таб. 4.2).

Таб. 4.2. Резултати EDX анализе испитиваних узорка прахова Co-Mo добијених при густини струје таложења од 400 до 800 mA/cm², као и величине изолованих честица праха

Ознака	Густина струје, j mA/cm ²	Co, mas %	Mo, mas%	O, mas%	Површина, μm ²	Пречник, μm		
						(max)	(min)	(средњи)
CoMo400	400	13.11	15.8	71.1	31.82	3.40	9.47	6.34
CoMo800	800	14.2	14.3	71.3	27.72	3.11	8.66	5.90



а)



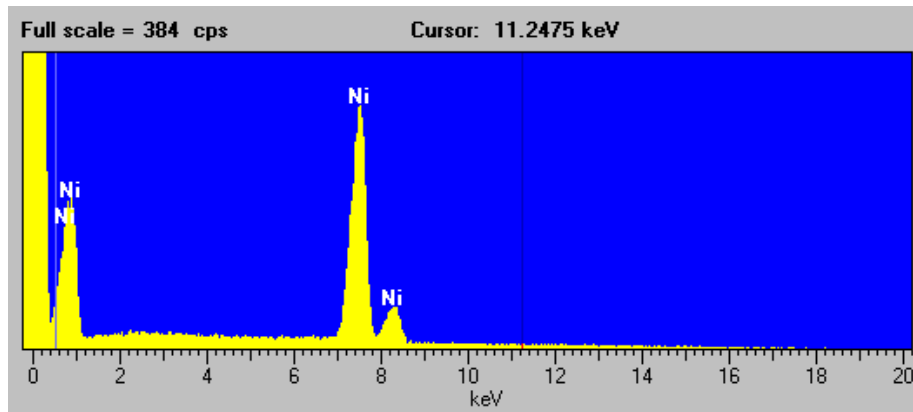
б)

Сл. 4.13. EDS спектри праха $CoMo$ ($CoSO_4$ 0,10 mol/L и молибдата 0,005 mol/L) добијених при густини струје таложења 400(а) и 800 mA/cm²(б)

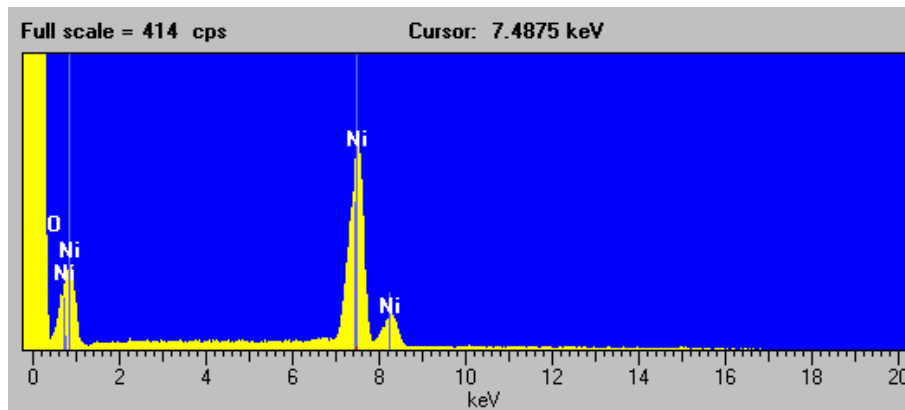
На основу EDX анализе праха Ni утврђен је садржај праха чистог Ni. Са повећањем густине струје таложења добијају се честице знатно мањих величина што потврђује и Image Pro Plus 4.0 (таб. 4.3).

Таб. 4.3. Резултати EDX анализе испитиваних узорка праха Ni добијеног при густини струје таложења од 400 до 800 mA/cm², као и величина изолованих честица праха

Ознака	Густина струје, j mA/cm ²	Ni, mas%	O, mas%	Површина, μm ²	Пречник, μm		
					(min)	(max)	(средњи)
Ni400	400	63.86	36.14	53.71	5.18	10.98	7.98
Ni800	800	72.98	27.2	30.38	3.14	9.69	6.32



а)



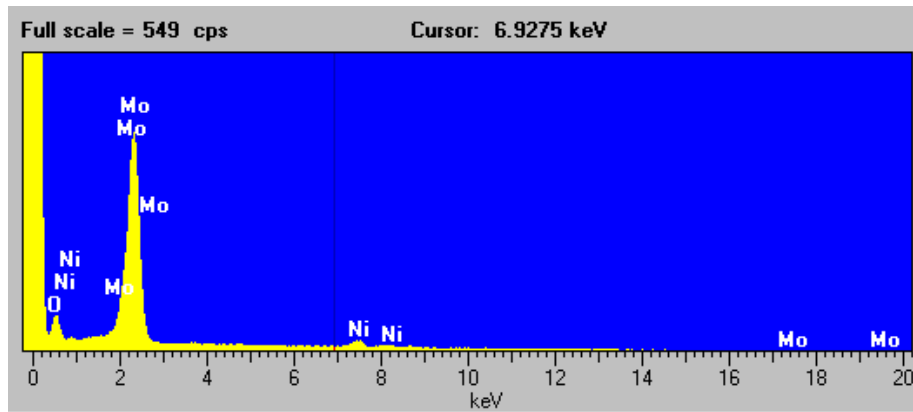
б)

Сл. 4.14. EDS спектри праха Ni (NiSO_4 0,10 mol/L) добијених при густина струје таложења 400(a) и 800 mA/cm²(б)

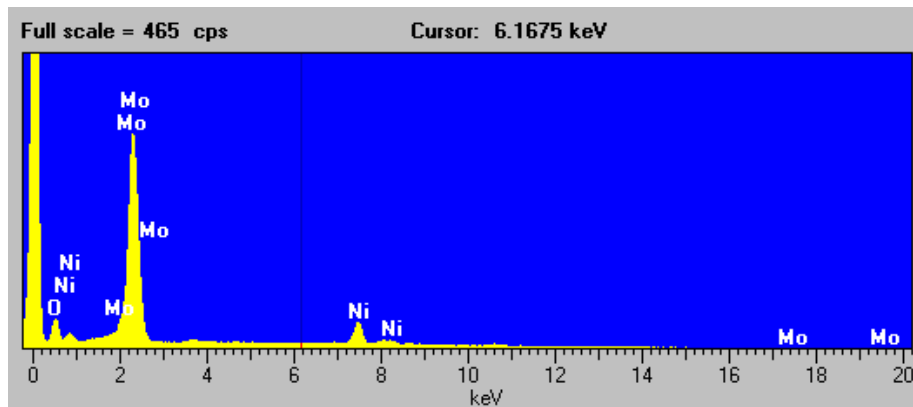
Код EDX анализе праха NiMo види се да са повећањем густине струје таложења расте садржај Ni и Mo у праху, тако што је садржај Ni чак четири пута већи. Са већим садржајем Ni добијају се честице мањих величина што потврђује и Image Pro Plus 4.0 (таб. 4.4).

Таб. 4.4. Резултати EDX анализе испитиваних узорака прахова Ni-Mo добијених при густина струје таложења од 400 до 800 mA/cm² као и величина изолованих честица праха

Ознака	Густ. струје, j mA/cm ²	Ni, mas %	Mo, mas %	O, mas%	Површина, μm ²	Пречник, μm		
						(min)	(max)	(средњи)
NiMo400	400	1.15	10.23	88.62	37.64	5.59	12.08	8.58
NiMo800	800	5.59	15.73	78.68	62,05	4.16	9.32	6.66



а)



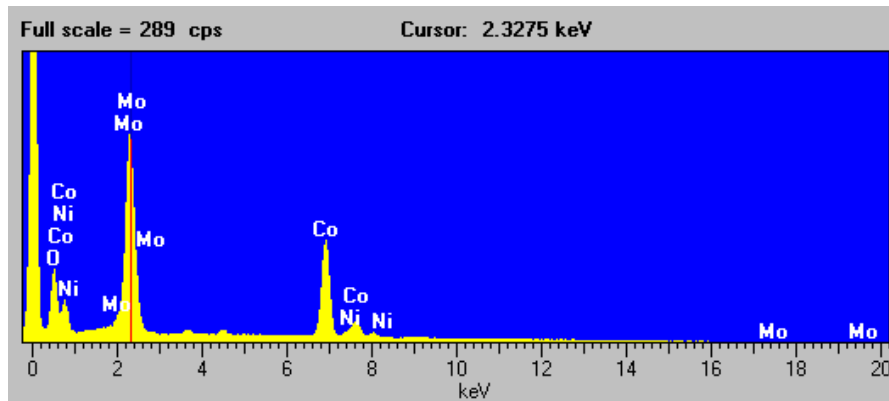
б)

Сл. 4.15. EDS спектри праха NiMo (NiSO_4 0,10 mol/L и молибдата 0,005 mol/L) добијених при густини струје таложења 400(a) и 800 mA/cm²(б)

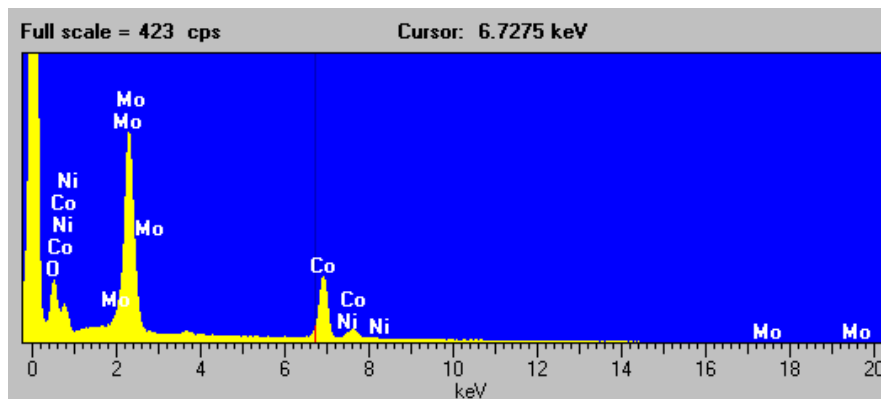
На основу EDX анализе праха CoNi види се да са повећањем густине струје таложења расте садржај Ni, а садржај Co у праху опада. Такође и са повећањем густине струје таложења добијају се честице знатно мањих величина што потврђује и Image Pro Plus 4.0 (таб. 4.5.).

Таб. 4.5. Резултати EDX анализе испитиваних узорка прахова Co-Ni добијених при густини струје таложења од 400 до 800 mA/cm², као и величина изолованих честица праха

Ознака	Густ. струје, j mA/cm ²	Ni, mas%	Co, mas%	O, mas%	Површина, μm ²	Пречник, μm		
						(min)	(max)	(средњи)
CoNi400	400	35.42	33.25	31.34	35.55	3.89	9.53	6.60
CoNi800	800	38.2	30.29	31.54	29.53	3.38	9.04	6.17



а)



б)

Сл. 4.17 EDS сјеќири праха $CoNiMo$ ($CoSO_4$ 0,10 mol/L, $NiSO_4$ 0,10 mol/L и молибдаиа 0,005 mol/L) при односу соли Co и Ni 1:1 добијених при густини струје таложења 400(а) и 800 mA/cm^2 (б)

Уочено је да са променом тј. порастом концентрација основних соли у електролиту за таложење, од односа Co и Ni 1:1 до односа Co и Ni 5:1, при константној густини струје таложења (Таб. 4.6. и 4.7.) долази до промене садржаја Co , Ni , Mo у праху. При повећању односа соли Co и Ni у електролиту за таложење, садржај Ni се значајно повећава као и садржај Co док се садржај Mo незнатно повећава (Таб. 4.7). Промене у садржају Ni и Co у електролиту за таложење битно утичу како на морфологију тако и на хемијски састав добијених прахова, где су узорци прахова добијени при истој густини струје таложења од 400 mA/cm^2 . Повећањем концентрације Ni , при односу соли Ni и Co од 5: 1, је знатно повећање садржаја Co што нам говори о њиховом аномалном таложењу (Таб. 4.6. и 4.7.).

Поређењем резултата из табела 4.6. и 4.7. види се да је укупан садржај појединачних елемената у праху Co , Ni и Mo много мањи из електролита у коме је однос соли Co и Ni 1:1.

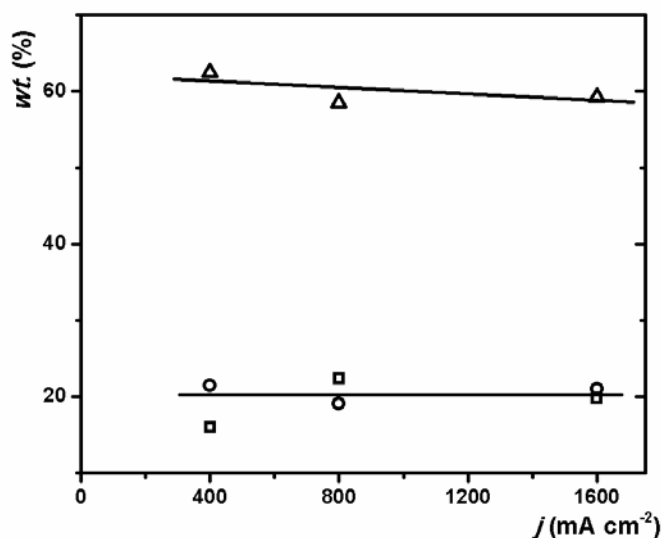
Таб. 4.7. Резултати EDX анализе испитиваних узорака прахова Co-Ni-Mo лејуре добијених при густини струје шаложења од 400 до 1600 mA/cm², при односу соли Co и Ni 5:1 као и величина изолованих честица праха

ознака	Густ. струје, j mA/cm ²	Ni, mas%	Co, mas%	Mo, mas%	O, mas%	Површина, μm ²	Пречник, μm		
							(min)	(max)	(средњи)
CoNiMo	400	11.65	28.26	10.74	49.36	54.35	5.66	11.19	7.67
CoNiMo	800	10.85	20.59	11.92	54.64	53.33	5.13	10.75	8.01
CoNiMo	1600	10.78	18.06	7.76	63.39	46.09	4.81	10.67	8.39

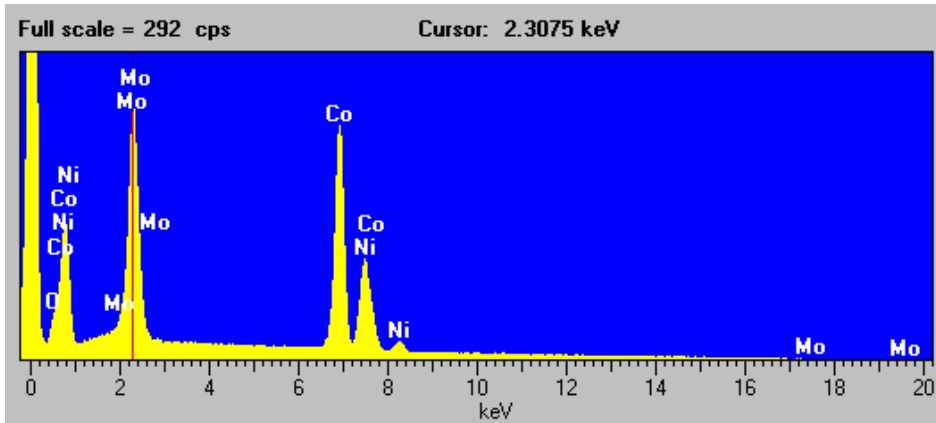
Хемијски састав прахова је одређиван поред EDS анализе, која је површинска метода, и атомском апсорпцијом на атомском апсорберу. Извршена су по три мерења да би се одредио просечан хемијски састав електрохемијски депонованог праха CoNiMo, однос соли кобалта и никла је био 5:1 (сл. 4.18.)

Сл. 4.18 показује да хемијски састав прахова CoNiMo добијених у датом опсегу густине струје 400 до 1600 mA/cm² практично не зависи од густине струје депоновања ових прахова из алкалног електролита. Такође и на основу EDX методе и ако је површинска се види да се не мењају драстично концентрације појединачних метала.

EDS спектри прахова CoNiMo, сл. 4.19., показују да немају хомоген хемијски састав, по целој површини и имају садржај кисеоника од око 8 % теж.

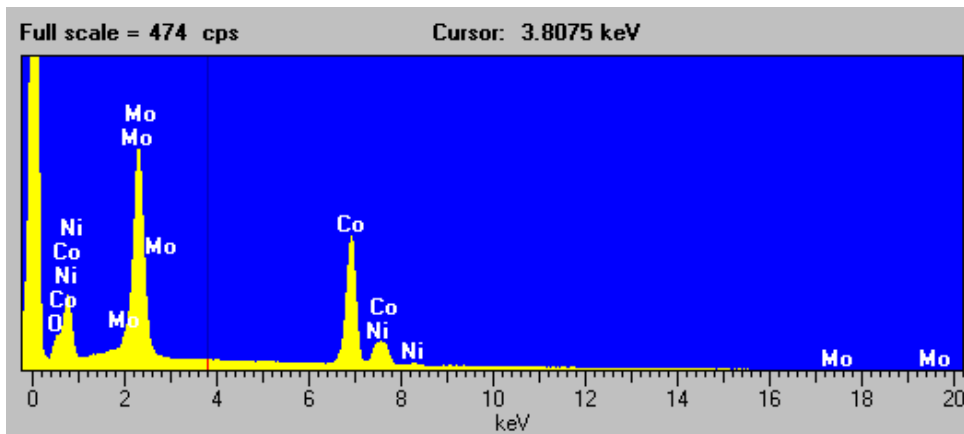


Сл. 4.18 Састав прахова CoNiMo (CoSO₄ 0,235 mol/L, NiSO₄ 0,047 mol/L и молибдајна 0,005 mol/L), добијених при различитим густинама струје од 400 до 1600 mA/cm² при чему је: ○ - Mo; Δ - Ni; □ - Co

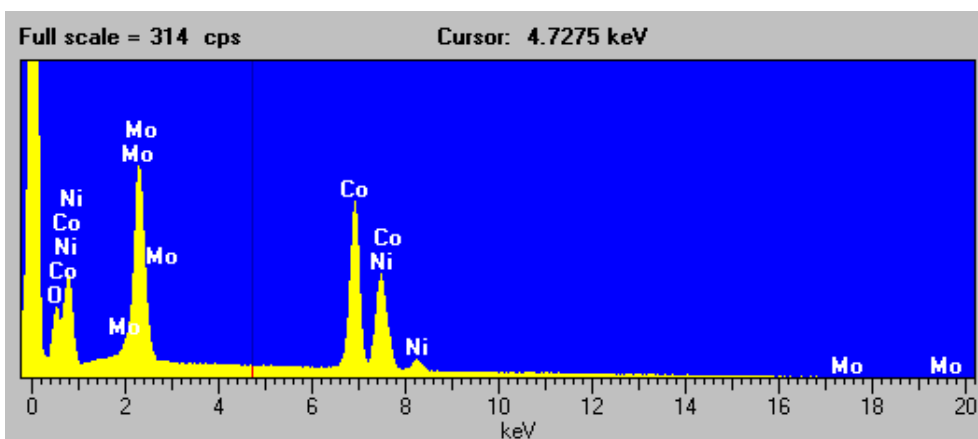


a)

Сл. 4.19. EDS сјекири њраха $CoNiMo$ ($CoSO_4$ 0,235 mol/L, $NiSO_4$ 0,047 mol/L и молибдаїа 0,005 mol/L) њри односу соли Co и Ni 5:1 добијених њри љусїини сїрује љаложења 400 mA/cm²



a)



б)

Сл. 4.20. EDS сїекїри њраха $CoNiMo$ ($CoSO_4$ 0,235 mol/L, $NiSO_4$ 0,047 mol/L и молибдаїа 0,005 mol/L), њри односу соли Co и Ni 5:1 добијених њри љусїини сїрује љаложења 800 (а) и 1600 mA/cm² (б)

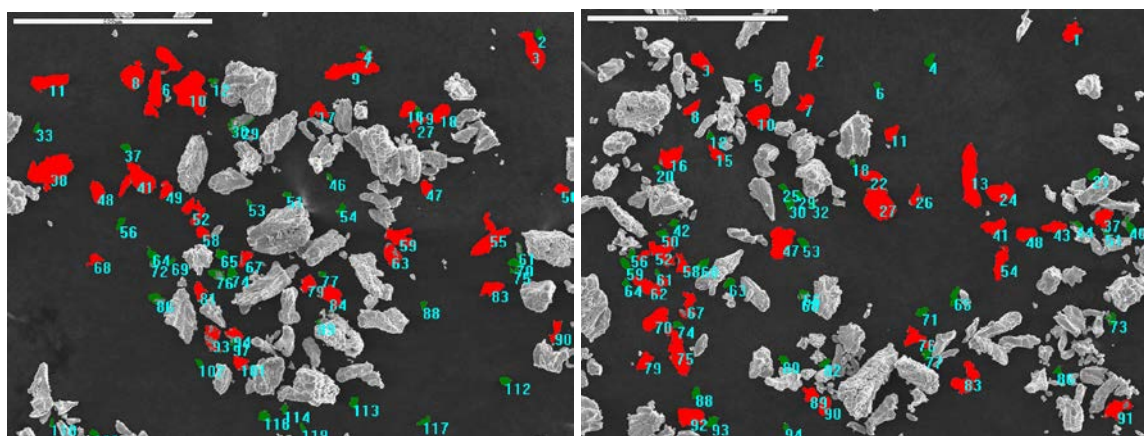
4.6 АНАЛИЗА МОРФОЛОШКИХ СВОЈСТАВА У IMAGE PRO PLUS ПРОГРАМУ

Анализа слике у Image Pro Plus програму омогућава одређивање морфолошких својстава за сваку одабрану честицу металног праха, њихово сортирање и даљу статистичку анализу, преко које се изводи корелација између услова електрохемијског таложења, у конкретном случају између густине струје и хемијског састава исталожених оксида метала на једној страни и морфолошких својстава на другој.

Мерења су извршена на појединачним честицама праха које су настале таложењем, посматране су појединачне честице и агломерати. Величина агломерата је упоређивана са појединачним честицама и потом је урађена анализа морфолошких параметара за све честице. Коришћена су по два снимка за сваки појединачни хемијски састав исталоженог једињења.

Даљу анализу измерених морфолошких својстава у **Image Pro Plus програму**, вршили смо у Екселу статистичким анализама података, најпре смо сортирали податке по вредности кластера, све честице са вредношћу кластера 1 су појединачне честице праха – појединачни објекти. Ове податке смо издвојили, за обе слике праха истог хемијског састава и нашли средњу вредност за исте како би те податке користили у даљим корелацијама.

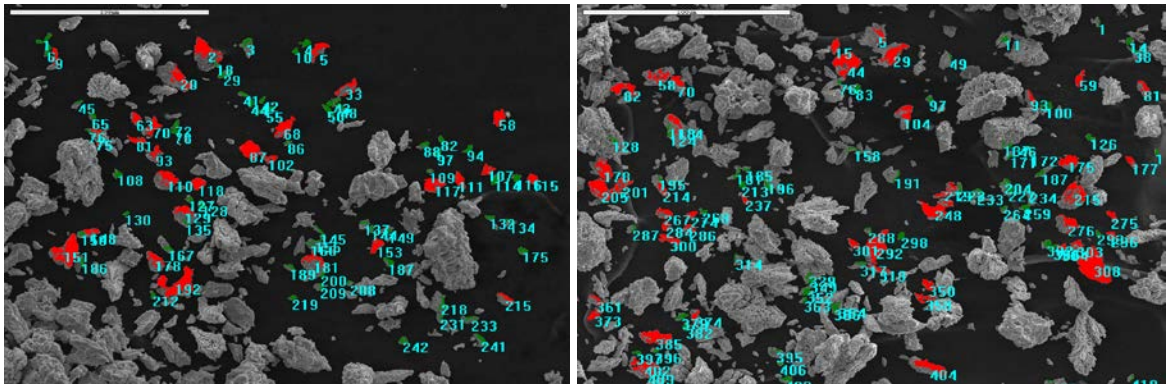
Коришћена су по два снимка за сваки појединачни хемијски састав исталоженог једињења.



Ni 400-01

Ni 400-02

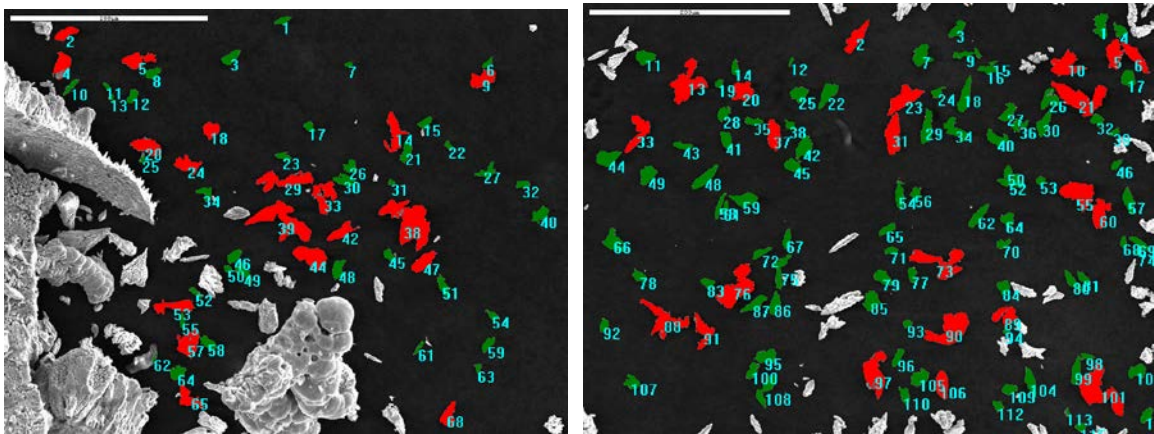
Сл. 4.21. Анализиране фоотографије праха никла, при густини струје 400 mA/cm^2 ; $\times 1000$



Ni 800-01

Ni 800-02

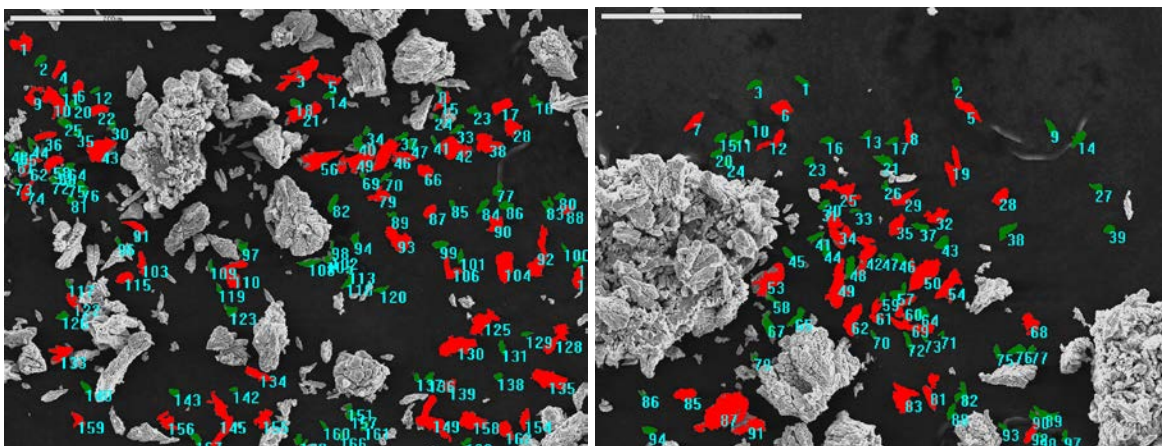
Сл. 4.22. Анализирани фототографије њраха никла њри ѓусѓѓѓи сѓѓрује од 800 тА /сѓ²; x1000



Co 400-01

Co 400-02

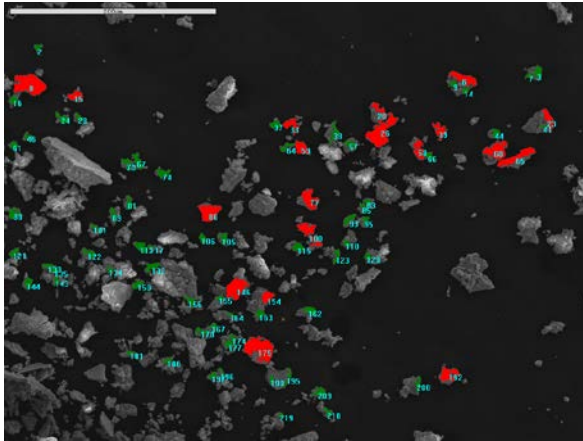
Сл.4.23. Анализирани фототографије њраха кобалѓа њри ѓусѓѓѓи сѓѓрује од 400 тА /сѓ²; x1000



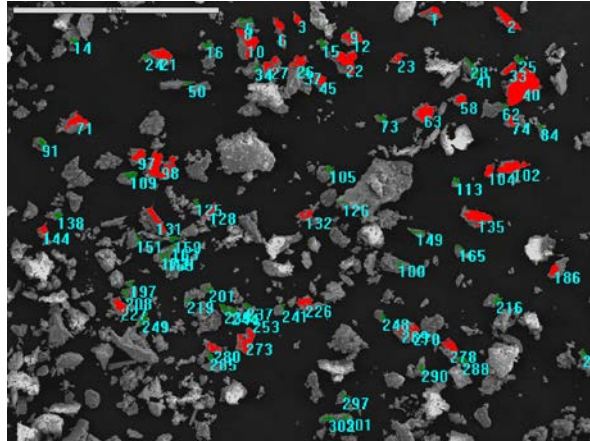
Co 800-01

Co 800-02

Сл. 4.24. Анализирани фототографије њраха кобалѓа њри ѓусѓѓѓи сѓѓрује од 800 тА /сѓ²; x1000

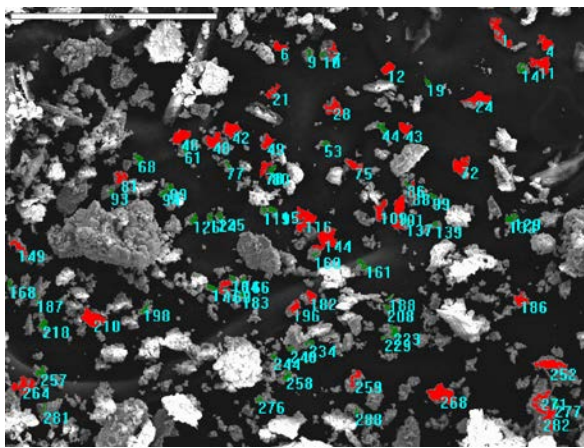


CoMo 400-01

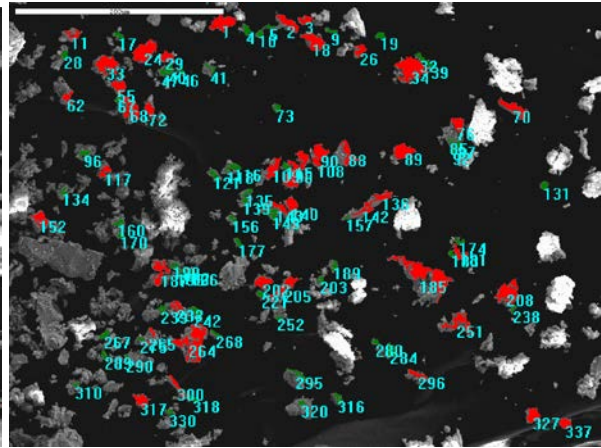


CoMo 400-02

Сл. 4.25. Анализирани фотомикрографије честица кобалта и молибдена при густинама струје од 400 mA/cm^2 ; $\times 1000$

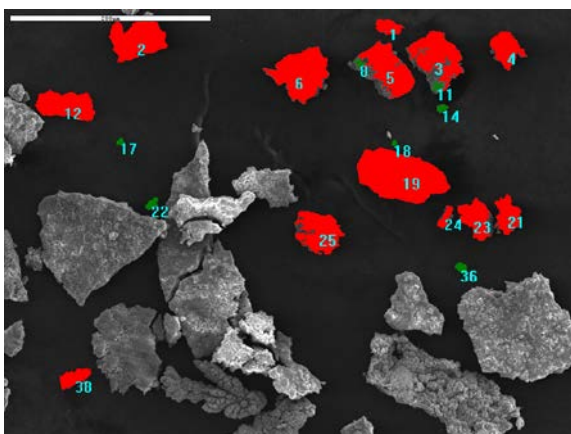


CoMo 800-01

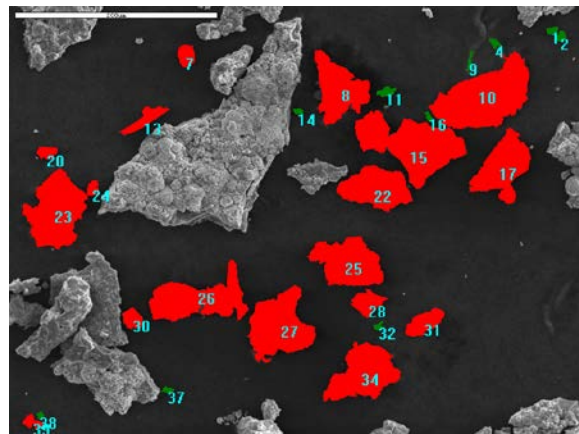


CoMo 800-02

Сл. 4.26. Анализирани фотомикрографије честица кобалта и молибдена при густинама струје од 800 mA/cm^2 ; $\times 1000$

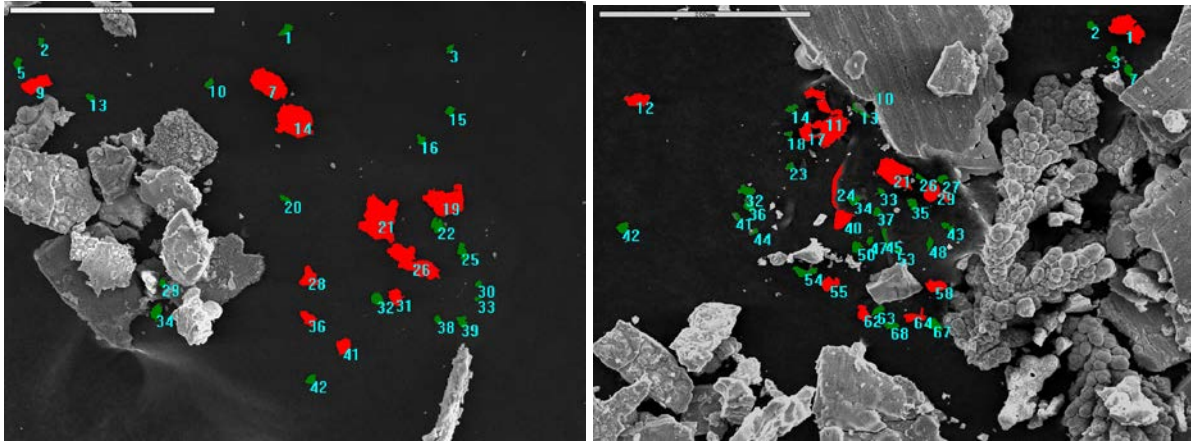


NiMo 400-01



NiMo 400-02

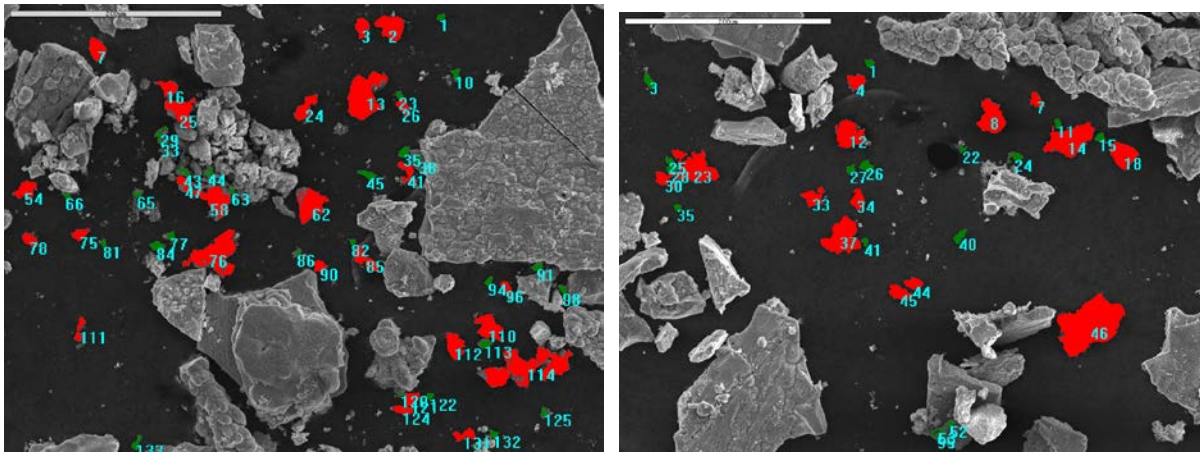
Сл. 4.27. Анализирани фотомикрографије честица никла и молибдена при густинама струје од 400 mA/cm^2 ; $\times 1000$



CoNiMo 400-01

CoNiMo 400-02

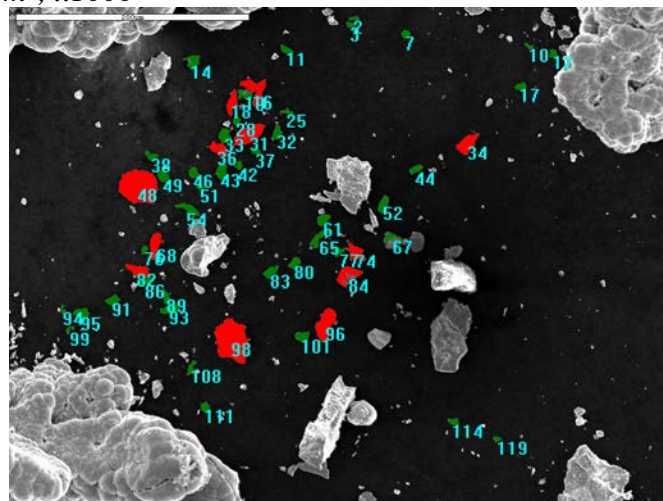
Сл. 4.31. Анализирани фотомикрографије њраха кобалта, никла и молибдена њри ѓусѓини сѓрује од 400 mA /cm²; x1000



CoNiMo 800-01

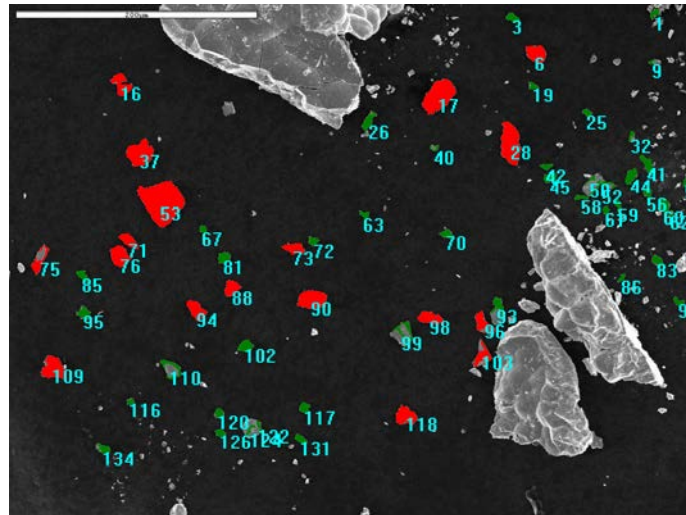
CoNiMo 800-02

Сл. 4.32. Анализирани фотомикрографије њраха кобалта, никла и молибдена њри ѓусѓини сѓрује од 800 mA /cm²; x1000



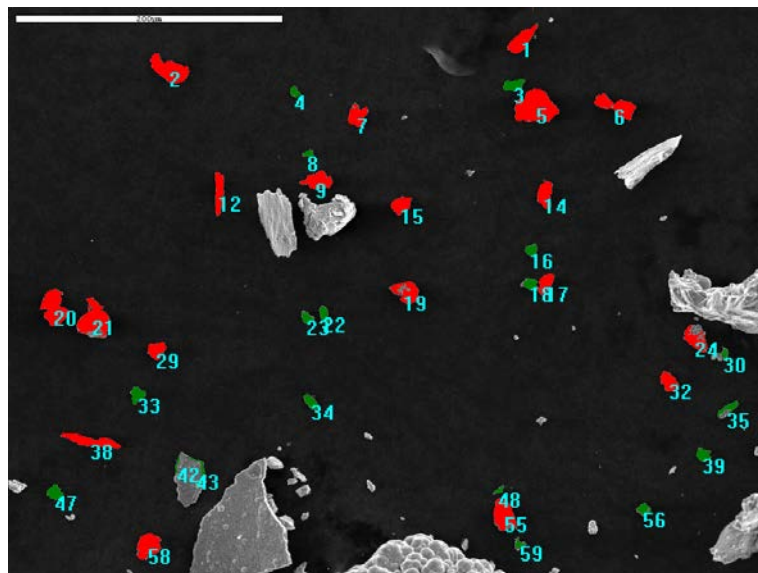
CoNiMo na 400

Сл. 4.33. Анализирани фотомикрографија њраха кобалта, молибдена и никла њри односу соли Co и Ni 5:1 њри ѓусѓини сѓрује од 400 mA/cm²; x1000



CoNiMo-800

Сл. 4.34. *Анализирана фоотографија праха кобалта, молибдена и никла при односу соли Co и Ni 5:1 при густини струје од 800 mA/cm^2 ; $\times 1000$*



CoNiMo-1600

Сл. 4.35. *Анализирана фоотографија праха кобалта, никла и молибдена при односу соли Co и Ni 5:1 при густини струје од 1600 mA/cm^2 ; $\times 1000$*

На основу приказаних резултата у табелама од 4.7. до 4.13. види се да повећање густине струје таложења утиче на величину добијених честица прахова. Са повећањем густине струје таложења са 400 на 800 mA/cm^2 добијају се честице знатно мањих величина. Такође поред густине струје таложења на величину честица утиче и састав добијених прахова. Код праха NiMo види се да Mo утиче на величину честице добијеног праха тако што се добијају честице нешто већих величина него код праха Ni добијеног у истим условима. Упоређивањем прахова Co и CoMo такође се може приметити да Mo утиче на величину честице поред густине струје таложења тако што

се сада драстично смањује величина честица у односу на чист Со. Код праха СоNi имамо смањење тј. добијају се прахови који имају мању величину него што је то случај код чистих прахова Со и Ni при истим густинама струје таложења. Мо утиче на промену величине честица и код прахова СоNiMo тако што се добијају нешто крупније честице праха у односу на СоNi прах при истим струјама таложења. Однос соли Со и Ni не утиче на величину честица добијеног праха тј. код прахова који су добијени из електролита где је однос соли Со и Ni 5:1 величина честице је приближна као и код односа соли 1:1.

У табелама од 4.7. до 4.13. дати су параметри који карактеришу честицу праха депонованог при различитим густинама струје.

Таб. 4.7 Параметри који карактеришу величину и морфологију праха Со депонованог при густини струје од 400 и 800 mA/cm²

Ознака	Со/400	Со/800
Обим, μm	50.68	33.62
Сферичност	1.66	1.63
Кластер	1	1
Коефицијент обима	0.94	0.94
Фрактална димензија	1.10	1.12
Хетерогеност	0.56	0.35
Грудвичавост	0.0058	0.00029
min. пречник μm	7,45	4,86

На основу приказаних параметара у Таб. 4.7. види се да прах Со добијен при већој густини струје има мању хетерогеност, али већу глаткоћу површине.

Таб. 4.8 Параметри који карактеришу величину и морфологију праха СоMo депонованог при густини струје од 400 и 800 mA/cm²

Ознака	СоMo/400	СоMo/800
Обим, μm	28.33	26.78
Сферичност	2.17	2.18
Кластер	1	1
Коефицијент обима	0.89	0.89
Фрактална димензија	1.18	1.18
Хетерогеност	0.045	0.135
Грудвичавост	0	0
min. пречник, μm	3,40	3,12

Прах СоMo депонованог при мањој густини струје има мању хетерогеност, Таб. 4.8., у односу на чист Со (Таб. 4.7.). Може се рећи да Мо утиче на смањење хетерогености.

Таб. 4.9 Параметри који карактеришу величину и морфологију праха Ni депонованог при густини струје од 400 и 800 mA/cm²

Ознака	Ni/400	Ni/800
Обим, μm	31.58	28.96
Сферичност	1.64	2,40
Кластер	1	1
Коефицијент обима	0.94	0.88
Фрактална димензија	1.12	1.18
Хетерогеност	0.37	0.12
Грудвичавост	0.00246	0
min. пречник, μm	5,18	3,14

Из таб. 4.9. на основу приказаних резултата види се да прах Ni депонован при мањој густини струје таложења има већу хетерогеност, као и прах NiMo (Таб. 4.10.) депонован при истој густини струје од 400 mA/cm². Може се закључити да код праха Ni молибден знатно не утиче на хетерогеност праха.

Таб. 4.10 Параметри који карактеришу величину и морфологију праха NiMo депонованог при густини струје од 400 и 800 mA/cm²

Ознака	NiMo/400	NiMo/800
Обим, μm	34.12	28.25
Сферичност	1.63	1,79
Кластер	1	1
Коефицијент обима	0.94	0.94
Фрактална димензија	1.13	1.15
Хетерогеност	0.31	0.13
Грудвичавост	0	0
min. пречник, μm	5,58	4,16

Таб. 4.11 Параметри који карактеришу величину и морфологију праха CoNi депонованог при густини струје од 400 и 800 mA/cm²

Ознака	CoNi/400	CoNi/800
Обим, μm	26.73	26.10
Сферичност	1.72	1.97
Кластер	1	1
Коефицијент обима	0.93	0.91
Фрактална димензија	1.14	1.16
Хетерогеност	0.17	0.39
Грудвичавост	0	0
min пречник, μm	3,90	3,38

Код добијеног праха CoNi депонованог при густини струје од 400 и 800 mA/cm² знатно већу хетерогеност има прах депонован при већој густини струје (таб. 4.11.). Поређењем параметара појединачних прахова Co и Ni при истим густинама струје депоновања види се да је хетерогеност код праха CoNi знатно мања.

Таб. 4.12 Параметри који карактеришу величину и морфологију праха CoNiMo, при чему је однос соли био 1:1, депонованој при густини струје од 400 и 800 mA/cm²

Ознака	CoNiMo/400	CoNiMo/800
Обим, μm	33.56	28.77
Сферичност	1.53	1.61
Кластер	1	1
Коефицијент обима	0.95	0.94
Фрактална димензија	1.11	1.14
Хетерогеност	0.45	0.21
Грудвичавост	0.000465	0
min пречник, μm	5,49	4,44

На основу приказаних параметара у табелама 4.12. и 4.13. код прахова CoNiMo депонованих при различитом односу основних соли кобалта и никла види се да хетерогеност прахова је мања при већој густини струје депоновања. Упоредивањем параметара код праха CoNi (Таб. 4.11.) са приказаним резултатима у табелама 4.12 и 4.13. види се да молибден повећава хетерогеност прахова.

Таб. 4.13. Параметри који карактеришу величину и морфологију праха CoNiMo, при чему је однос соли био 5:1, депонованој при густини струје од 400, 800 и 1600 mA/cm²

Ознака	CoNiMo/400	CoNiMo/800	CoNiMo/1600
Обим, μm	29.93	31.59	32.09
Сферичност	1.42	1.99	1.86
Кластер	1	1	1
Коефицијент обима	0.96	0.93	0.95
Фрактална димензија	1.11	1.11	1.11
Хетерогеност	0.49	0.46	0.35
Грудвичавост	0.00080	0.0011	0
min пречник, μm	5,66	5,13	4,81

Повећањем густине струје долази до смањења пречника честице праха, што потврђује емпиријски закључак из електрохемијског добијања прахова да највећи утицај на структуру и морфологију има густина струје таложења, при већим густинама струје настају мања кристална зрна због брже нуклеације.

У табелама од 4.14 до 4.20 су приказани резултати за све прахове у облику агломерата.

Таб. 4.14. Величина агломерација Co добијеној при густици струје од 400 и 800 mA/cm²

ознака	Површина, μm^2	Пречник, μm		
		(min)	(max)	(средњи)
Co400	206.09	8.46	22.49	14.99
Co800	142.07	6.66	18.34	12.16

Таб. 4.15. Величина агломерација Ni добијеној при густици струје од 400 и 800 mA/cm²

ознака	Површина, μm^2	Пречник, μm		
		(min)	(max)	(средњи)
Ni400	178.79	8.16	18.82	13.19
Ni800	75.98	4.56	13.90	8.93

Таб. 4.16. Величина агломерација NiMo добијеној при густици струје од 400 и 800 mA/cm²

ознака	Површина, μm^2	Пречник, μm		
		(min)	(max)	(средњи)
NiMo400	1027.17	18.28	40.26	27.99
NiMo800	180.39	7.22	17.49	11.89

Таб. 4.17. Величина агломерација CoMo добијеној при густици струје од 400 и 800 mA/cm²

ознака	Површина, μm^2	Пречник, μm		
		(min)	(max)	(средњи)
CoMo400	71.94	4.60	12.99	8.69
CoMo800	78.71	4.67	13.70	9.02

Таб. 4.18. Величина агломерација CoNi добијеној при густици струје од 400 и 800 mA/cm²

ознака	Површина, μm^2	Пречник, μm		
		(min)	(max)	(средњи)
CoNi400	74.58	5.06	13.06	8.79
CoNi800	90.78	4.61	14.38	9.18

Таб. 4.19. Величина агломерација CoNiMo при односу соли кобалта и никла 1:1, добијеној при густици струје од 400 и 800 mA/cm²

ознака	Површина, μm^2	Пречник, μm		
		(min)	(max)	(средњи)
CoNiMo400	175.5817	8.17	17.49	12.59
CoNiMo800	226.1431	8.75	19.09	13.51

Таб. 4.20., Величина агломерација CoNiMo при односу соли кобалта и никла 5:1, добијеној при густини струје од 400, 800 и 1600 mA/cm^2

ознака	Површина, μm^2	Пречник, μm		
		(min)	(max)	(средњи)
CoNiMo400	148.03	8.15	17.95	12.93
CoNiMo800	106.92	6.73	14.19	10.35
CoNiMo1600	105.65	6.41	13.93	10.17

На основу приказаних резултата у табелама од 4.14 до 4.20 види се да и код анализираних прахова у облику агломерата такође долази до смањења њиховог пречника са порастом густине струје депоновања прахова од 400 до 800 mA/cm^2 тј. 1600 mA/cm^2 код агломерата праха кобалта, никла и молибдена где је однос соли кобалта и никла 5:1.

Таб. 4.21. Параметри који карактеришу величину и морфологију Co у облику агломерација, добијеној при густини струје од 400, 800 mA/cm^2

Ознака	Co/400	Co/800
Обим, μm	66.65	54.71
Сферичност	1.89	1.93
Кластер	1.57	2.27
Коефицијент обима	0.94	0.92
Фрактална димензија	1.11	1.12
Хетерогеност	0.57	0.39
Грудвичавост	0.0097	0.00103
min. пречник, μm	8,46	6,66

Прах Co у облику агломерата депонованог при већој густини струје од 800 mA/cm^2 , таб.21. има мању хетерогеност, а површина агломерата је глаткија.

Таб. 4.22. Параметри који карактеришу величину и морфологију Ni у облику агломерација, добијеној при густини струје од 400, 800 mA/cm^2

Ознака	Ni/400	Ni/800
Обим, μm	57,38	49,69
Сферичност	1.86	3,22
Кластер	3,07	2,77
Коефицијент обима	0.93	0.86
Фрактална димензија	1.12	1.20
Хетерогеност	0.40	0.17
Грудвичавост	0.0049	0
min. пречник, μm	8,16	4,56

Из таб. 4.22. види се да прах Ni у облику агломерата депонован при већој густини струје има мању хетерогеност, али глаткију површину агломерата.

Таб. 4.23. Параметри који карактеришу величину и морфологију CoMo у облику агломерата, добијеној при густини струје од 400, 800 mA/cm²

Ознака	CoMo/400	CoMo/800
Обим, μm	42,14	47,29
Сферичност	2,45	2,70
Кластер	2,25	2.63
Коефицијент обима	0.88	0.87
Фрактална димензија	1.18	1.19
Хетерогеност	0.10	0.24
Грудвичавост	0.0014	0.0083
min. пречник, μm	4,66	4,60

Прах CoMo у облику агломерата има мању хетерогеност при мањој густини струје депоновања док агломерат има глаткију површину. На основу приказаних параметара, таб. 4.21. може се рећи да молибден код праха Co у облику агломерата утиче на смањење хетерогености и повећање грудвичавости тј, добија се мање глатка површина агломерата праха CoMo (таб. 4.23.).

Таб. 4.24. Параметри који карактеришу величину и морфологију NiMo у облику агломерата, добијеној при густини струје од 400, 800 mA/cm²

Ознака	NiMo/400	NiMo/800
Обим, μm	132,53	57,70
Сферичност	1.96	2,10
Кластер	16,20	4,60
Коефицијент обима	0.92	0.92
Фрактална димензија	1.12	1.15
Хетерогеност	0.39	0.20
Грудвичавост	0.0033	0.0045
min. пречник, μm	18,28	7,22

Из таб. 4.24. види се да прах NiMo у облику агломерата има мању хетерогеност при већој густини струје таложења, али мању глаткоћу површине агломерата.

Прах CoNi у облику агломерата депонован при густини струје од 400 mA/cm² (таб. 4.25.) има мању хетерогеност као и веома глатку површину агломерата.

Упоређивањем приказаних резултата из табела 4.26. и 4.27. види се да са повећањем густине струје депоновања хетерогеност прахова CoNiMo у облику агломерата, независно од односа основних соли кобалта и никла, опада, а највећу

глаткоћу површине агломерата има прах CoNiMo депонован при густини струје од 1600 mA/cm^2 где је однос основних соли био 5:1.

Таб. 4.25. Параметри који карактеришу величину и морфологију CoNi у облику агломерата, добијеног при густини струје од 400, 800 mA/cm^2

Ознака	CoNi/400	CoNi/800
Обим, μm	39,11	50,42
Сферичност	1,95	2,64
Кластер	2,00	2,80
Коефицијент обима	0,92	0,89
Фрактална димензија	1,114	1,18
Хетерогеност	0,20	0,43
Грудвичавост	0,00014	0,00044
min. пречник, μm	5,06	4,61

Таб. 4.26. Параметри који карактеришу величину и морфологију CoNiMo у облику агломерата, добијеног при густини струје од 400, 800 mA/cm^2 при односу соли кобалта и никла 1:1

Ознака	CoNiMo/400	CoNiMo/800
Обим, μm	52,84	62,87
Сферичност	1,68	1,88
Кластер	2,56	4,75
Коефицијент обима	0,94	0,93
Фрактална димензија	1,11	1,13
Хетерогеност	0,45	0,29
Грудвичавост	0,0070	0,0036
min. пречник, μm	8,75	8,17

Таб. 4.27. Параметри који карактеришу величину и морфологију CoNiMo у облику агломерата, добијеног при густини струје од 400, 800 и 1600 mA/cm^2 при односу соли кобалта и никла 5:1

Ознака	CoNiMo/400	CoNiMo/800	CoNiMo/1600
Обим, μm	39,77	42,10	52,84
Сферичност	1,52	1,94	1,90
Кластер	1,83	2,16	2,54
Коефицијент обима	0,95	0,94	0,94
Фрактална димензија	1,11	1,11	1,11
Хетерогеност	0,50	0,49	0,45
Грудвичавост	0,0049	0,0063	0,016
min. пречник, μm	8,15	6,72	6,41

Вршена је корелација средњег пречника са густином струје и хемијским саставом појединачних елемената као и корелација средњег пречника са само јачином струје.

Високе вредности R square у првом случају када је пречник корелисан и густином струје таложења и саставом (0.97823), и у другом случају када је пречник корелисан само са густином струје таложења (0.749217) показују корелацију између густине струје таложења и средњег пречника [128].

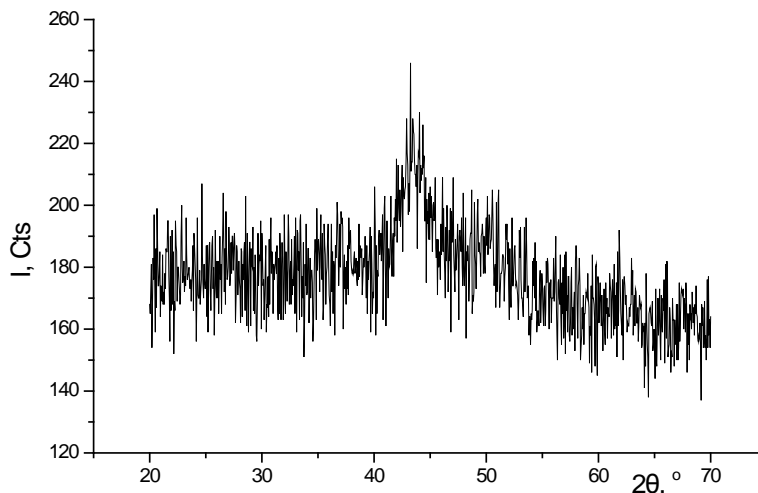
На основу хемијског састава појединачних метала у легури можемо предложити хемијске формуле металних оксида који настају при таложењу (таб.4.28).

Таб.4.28 Предложене хемијске формуле металних оксида који настају при електрохемијском дејновању прахова [128].

Ознака	Густина струје, j mA/cm ²	Ni, mas%	Co, mas%	Mo, mas%	O, mas%	Формула оксида метала
Ni400	400	63.86			36.14	Ni ₂ O
Ni800	800	72.98			27.2	Ni _{2,5} O
Co400	400		82.87		17.13	Co ₅ O
Co800	800		77.53		22.47	Co _{3,5} O
CoMo400	400		13.11	15.8	71.1	Co ₂ Mo _{2,5} O ₁₁
CoMo800	800		14.2	14.3	71.3	CoMoO ₅
NiMo400	400	1.15		10.23	88.62	NiMo ₉ O ₇₇
NiMo800	800	5.59		15.73	78.68	NiMo ₃ O ₁₄
CoNi400	400	35.42	33.25		31.34	CoNiO
CoNi800	800	38.2	30.29		31.54	Co ₂ Ni _{2,5} O ₂
CoNiMo400	400	2.57	13.66	9.51	74.26	Co ₂₇ NiMo ₁₉ O _{152,5}
CoNiMo800	800	1.29	8.12	8.71	81.88	Co ₂₈ NiMo ₃₀ O ₂₉₀
CoNiMo400 (5:1)	400	11.65	28.26	10.74	49.36	Co ₅ Ni ₂ Mo ₂ O ₉
CoNiMo800 (5:1)	800	10.85	20.59	11.92	54.64	Co ₇ NiMo ₄ O ₂₂
CoNiMo 1600 (5:1)	1600	10.78	18.06	7.76	63.39	Co _{4,5} Ni _{2,5} Mo ₂ O _{16,5}

4.7 РЕНДГЕНОСТРУКТУРНА АНАЛИЗА

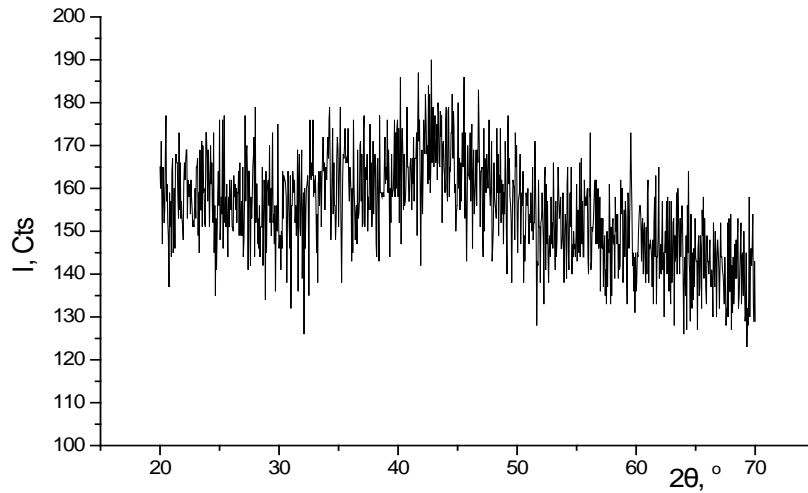
У циљу одређивања фазне структуре спроведена је анализа добијених прахова дифракцијом X-зрачења. Дифрактограми из прве серије узорака добијених при односу соли Co и Ni 1:1 приказани су на сл. 4.36 и 4.37. и указују на висок степен аморфности ових узорака прахова Co-Ni-Mo. Нешто израженија кристаличност се јавља при мањим густинама струје таложења и са већим садржајем Co у праху (слика 4.34). Из електрохемијских експеримената је познато да се при мањим густинама струје таложења добијају крупнија зрна и на дифрактограмима X-зрачења код узорака добијених при мањим густинама струје таложења приметно присуство кристалне фазе. У раду [129] је код узорака праха Co-Ni-Mo идентификовано једињење Co и Mo, Co_3Mo .



Сл. 4.36. Дифрактограм X-зрачења праха лејуре Co-Ni-Mo ($CoSO_4$ 0,10 mol/L, $NiSO_4$ 0,10 mol/L и молибдајна 0,005 mol/L), добијен при односу соли Co и Ni 1:1, при густини струје 400 mA/cm^2 .

На основу X-ray методе добијени су дифрактограми прахова CoNiMo где је однос соли био 5:1 при густини струје од 400 mA/cm^2 до 1600 mA/cm^2 , приказани на сл. 4.38, 4.39 и 4.40. На добијеним дифрактограмима видимо да прахови CoNiMo се састоје из аморфне фазе. Код сва три узорка добијеног праха депонованих на различитим густинама струје (сл. 4.38, 4.39 и 4.40) примећујемо присуство два пика који се преклапају, K α зраци на $43^\circ < 2\theta < 46^\circ$, и они указују да ови прахови садрже веома малу количину FCC фазу чврстог раствора кобалта и молибдена у никлу и HCP фазу чврстог

раствора никла и кобалта у молибдену са просечном величином кристалног зрна од 3 nm.

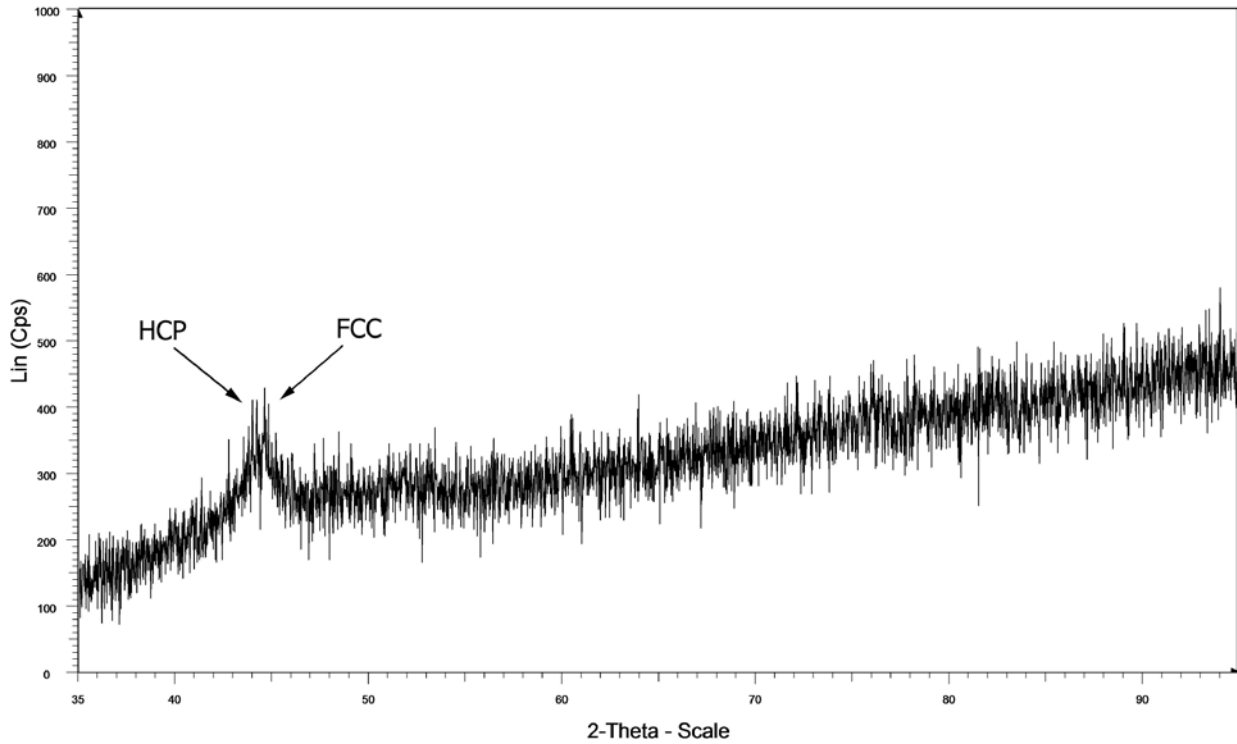


Сл. 4.37. Дифракциограм X -зрачења праха лејуре $Co-Ni-Mo$ ($CoSO_4$ 0,10 mol/L, $NiSO_4$ 0,10 mol/L и молибдата 0,005 mol/L), добијеном из односа соли Co и Ni 1:1 при густини струје 800 mA/cm^2 .

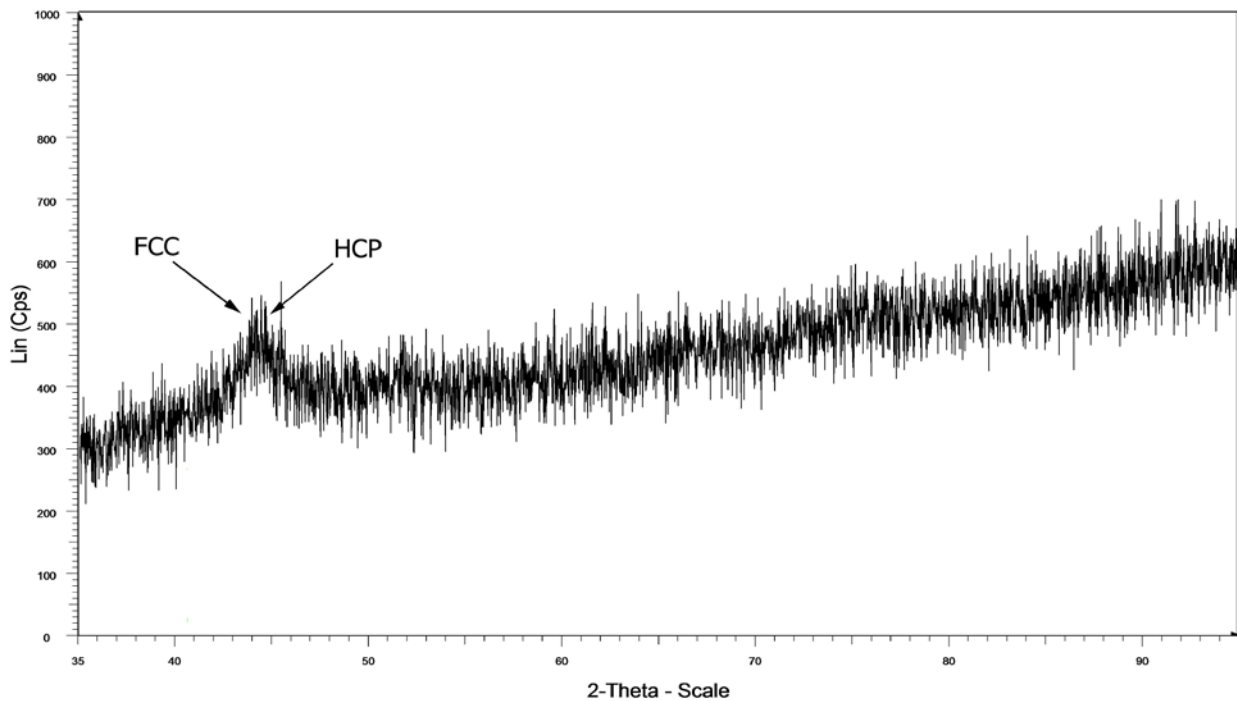
Добро је познато да при мањим густинама струје од 400 mA/cm^2 прахови депоновани из амонијум-сулфатног купатила са мањим садржајем молибдата, садрже знатно веће кристално зрно у FCC и HCP фази чврстог раствора [130-135]. Висок пред напон, високе густине струје електрохемијског депоновања прахова као и висок садржај молибдена у праху су фактори који изазивају формирање аморфне фазе [130-135]. Мале вредности релативног интензитета пикова на $43^\circ < 2\theta < 46^\circ$ потврђују да се прахови углавном састоје од аморфне фазе. Повећањем густине струје таложења смањују се интензитети пикова што указује на то да прахови који се депонују при већим густинама струје таложења имају већи удео аморфне фазе.

EDS спектри легура прахова $CoNiMo$ који су депоновани при већим густинама струје таложења указују на нехомогеност аморфне фазе.

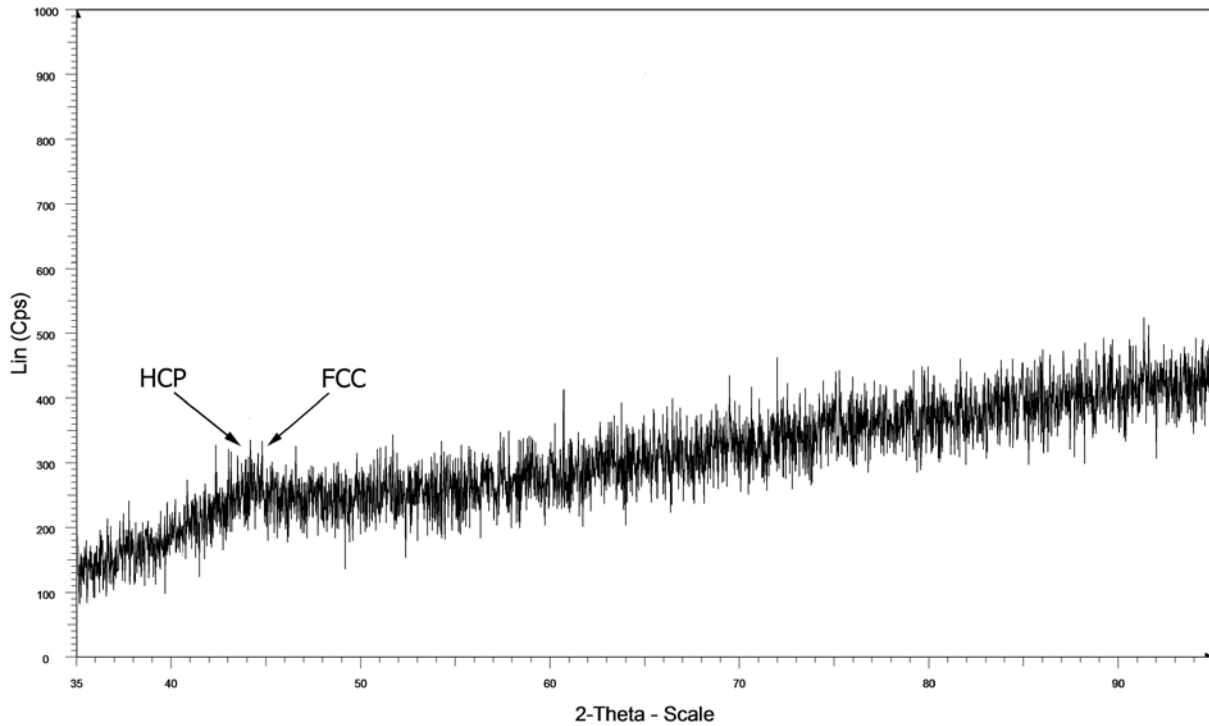
Методом X -ray су снимљени и дифрактограми одгреваних прахова $CoNiMo$ на 700°C , сл. 4.41 и 4.42.



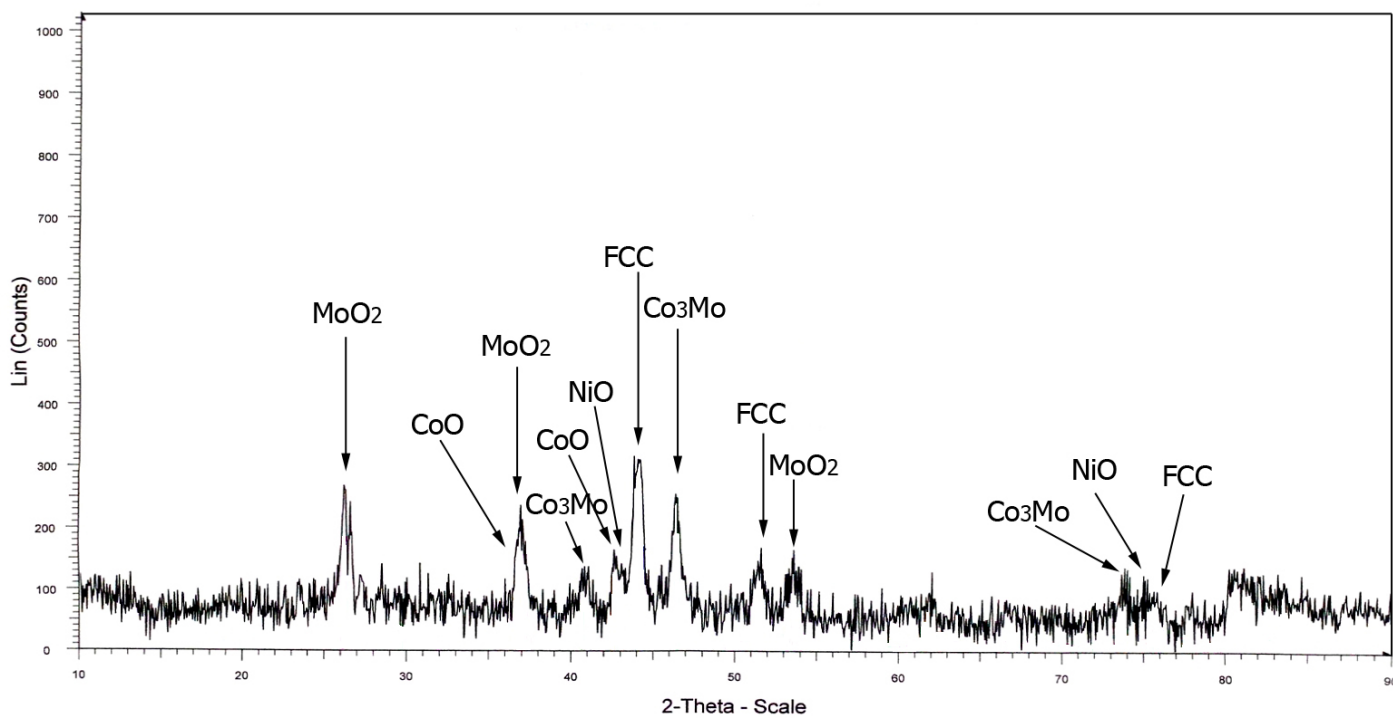
Сл. 4.38. Дифракциограм X-зрачења праха лејуре Co-Ni-Mo(CoSO_4 0,235 mol/L, NiSO_4 0,047 mol/L и молибдаџа 0,005 mol/L), добијеном из односа соли Co и Ni 5:1 при густиџини сџирује 400 mA/cm².



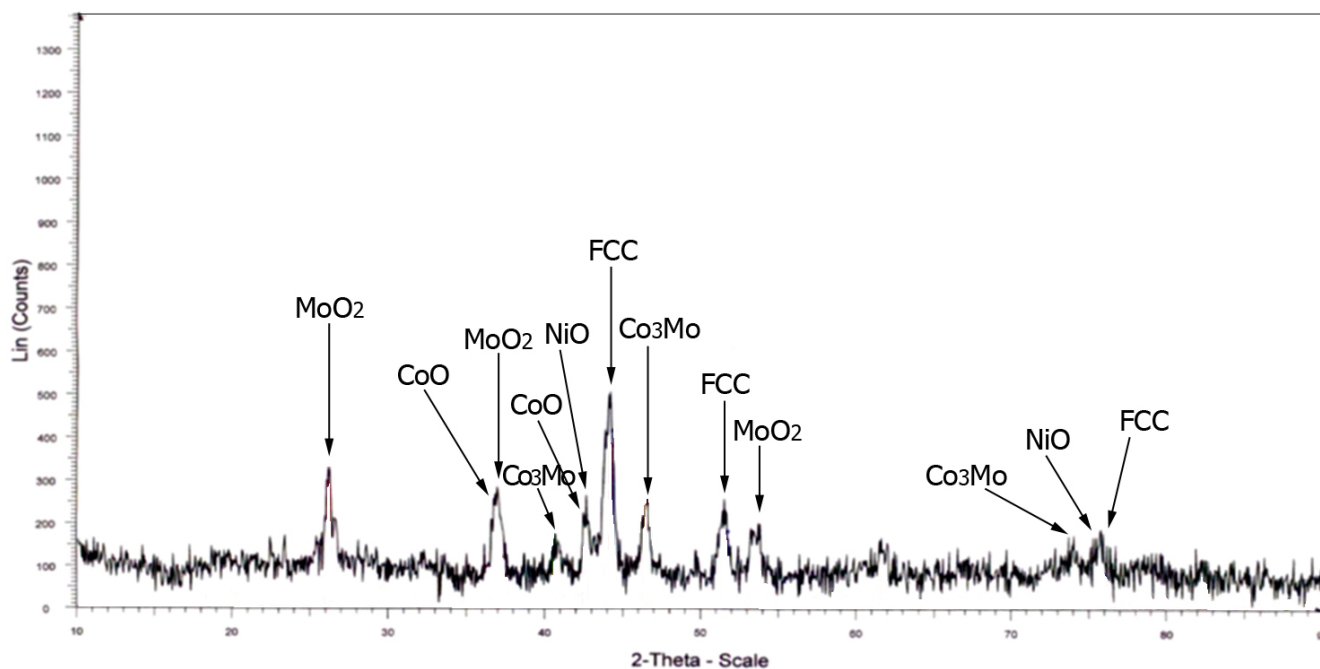
Сл. 4.39 Дифракциограм X-зрачења праха лејуре Co-Ni-Mo(CoSO_4 0,235 mol/L, NiSO_4 0,047 mol/L и молибдаџа 0,005 mol/L), добијеном из односа соли Co и Ni 5:1 при густиџини сџирује 800 mA/cm².



Сл. 4.40. Дифракциограм X -зрачења праха лејуре $Co-Ni-Mo$ ($CoSO_4$ 0,235 mol/L, $NiSO_4$ 0,047 mol/L и молибдаџа 0,005 mol/L) добијеном из односа соли Co и Ni 5:1, при густини струје 1600 mA/cm^2



Сл. 4.41. Дифракциограм X -зрачења праха лејуре $Co-Ni-Mo$ ($CoSO_4$ 0,235 mol/L, $NiSO_4$ 0,047 mol/L и молибдаџа 0,005 mol/L), добијеном из односа соли Co и Ni 5:1 при густини струје 400 mA/cm^2 одреван на 700 $^{\circ}C$



Сл. 4.42 Дифрактограм X-зрачења праха лејуре Co-Ni-Mo (CoSO_4 0,235 mol/L, NiSO_4 0,047 mol/L и молибдаја 0,005 mol/L), добијеном из односа соли Co и Ni 5:1 при јустини струје 800 mA/cm² одгреван на 700 °C

Прахови CoNiMo, где је однос соли Co и Ni 5:1, су загревани на 550, 650 и на 700 °C у времену од 30 минута, затим хлађени на 25 °C. Дифрактограми прахова CoNiMo загревани на 550 и 650 °C су одговарали дифрактограмима свежег неодгреваног праха што значи да се кристализација аморфне фазе не одвија на температурама нижим од 650 °C. DSC методом је то и потврђено што се види на сл. 4.43, 4.44 и 4.45.

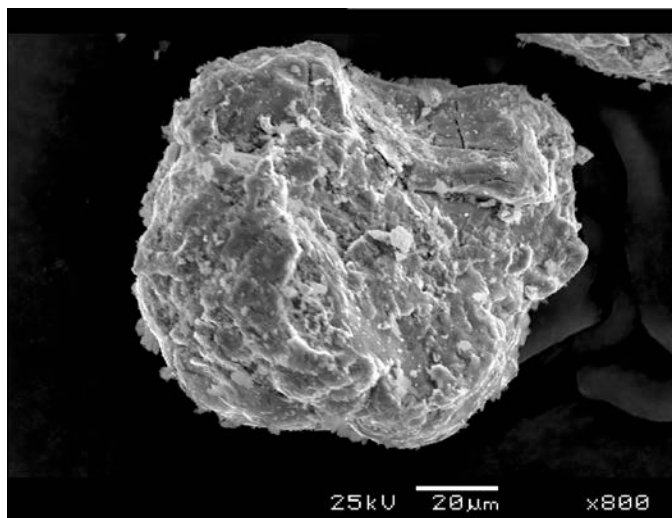
Дифрактограми прахова CoNiMo који су одгревани на 700 °C показују постојање пикова који карактеришу присуство FCC фазе чврстог раствора кобалта и молибдена у никлу, фаза оксид молибдена, MoO₂, CoO и никла, NiO, интерметално једињење Co₃Mo [136]. Процеси који су се одиграли на 700 °C:

- кристализација аморфне фазе,
- раст кристалног зрна FCC фазе,
- фазна трансформација HCP-FCC,
- формирање оксида сва три метала у праху,
- формирање интерметалног једињења Co₃Mo.

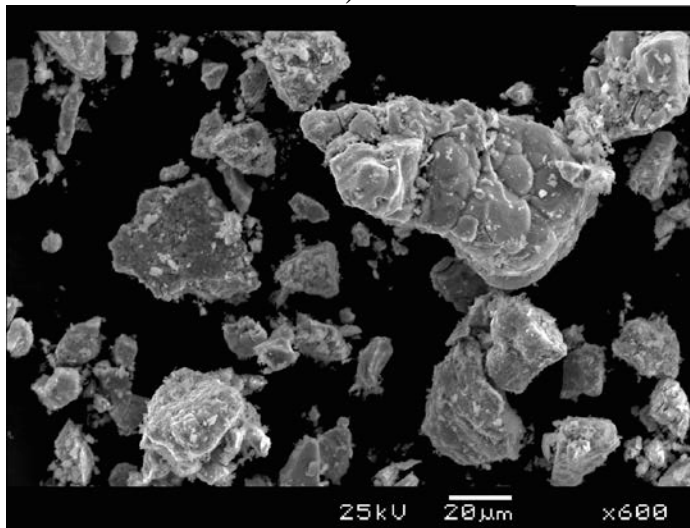
Појава оксида метала може се објаснити због присуства мале количине кисеоника у аргону. На основу релативног интензитета пика на дифрактограму одгрејаног праха у односу на свеж-полазни може се закључити да депонован свеж прах

има око 90% аморфне фазе. Пикови FCC фаза се померају ка нижим вредностима 2 θ у односу на положај пика FCC фазе чистог никла. Померање пикова максимално указује на присуство молибдена у FCC фази. Молибден изазива деформацију у кристалној решетки никла јер повећава средње међуатомско растојање. Приказани резултати показују да на микроструктуру добијеног праха CoNiMo утиче густина струје таложења и температура одгревања.

На сл. 4.43 су приказани SEM снимци одгрејаних прахова CoNiMo добијени из односа соли кобалта и никла 5:1, при густини струје таложења од 400 до 800 mA/cm² одгрејани на 700°C где се јасно уочава да је дошло до агломерације и кристализације честица праха.



а)



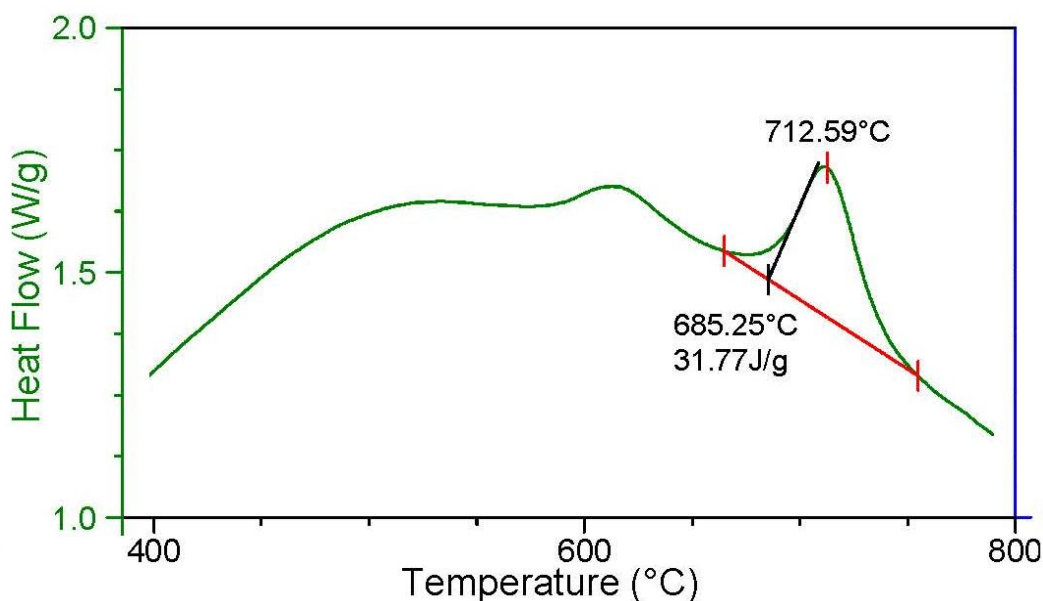
б)

Сл. 4.43 SEM снимци лејуре прахова CoNiMo (CoSO_4 0,235 mol/L, NiSO_4 0,047 mol/L и молибдана 0,005 mol/L) добијеног из односа соли Co и Ni 5:1, при густини струје од 400(а) и 800 mA/cm²(б) одгрејаног на 700°C.

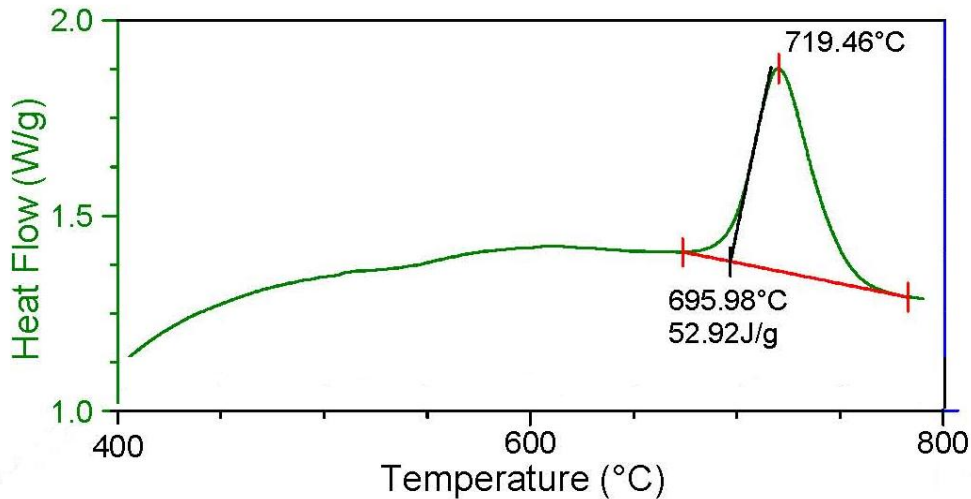
4.8 ТЕРМАЛНА АНАЛИЗА ПРАХОВА -DSC

Узорци, електрохемијским путем добијених прахова Co-Ni-Mo, подвргнути су термалној анализи коришћењем диференцијално сканирајуће калориметрије (DSC). Загревањем, у металним праховима долази до хемијских процеса (нпр. оксидације) и до физичких процеса (као што су фазне промене). Стога су DSC експерименти спроведени у заштитној атмосфери азота ради спречавања процеса оксидације и њеног утицаја на процес кристализације. Резултати термијске анализе за прахове добијене из електролита (односа соли Co и Ni 5:1) приказани су на сл. 4.44, 4.45 и 4.46 .

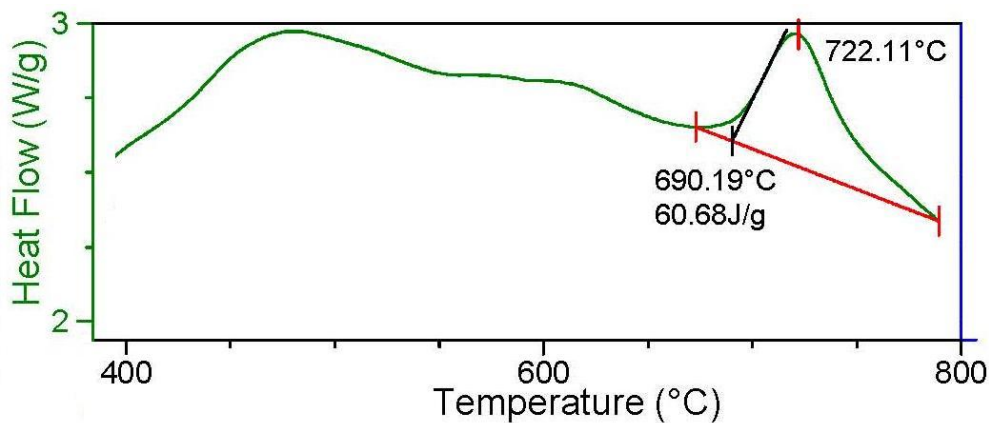
На основу добијених DSC термограма може се уочити егзотермни ефекат који се појављује на око 720 °C и који одговара процесу кристализације у систему. Код узорка добијених при густини струје таложења од 1600 mA/cm² добијена је највећа вредност енталпије је и износи -60,68 J/g (сл. 4.46). Ови резултати се у потпуности слажу са резултатима рендгеноструктурне анализе где је констатован већи степен неуређености код узорка добијеног при већој густини струје таложења од 1600 mA/cm² .



Сл. 4.44. DSC термограм за узорак праха лејуре Co-Ni-Mo, добијен из односа соли Ni и Co 5:1 и концентрацији молибдама 0,005 mol/dm³, при густини струје 400 mA/cm².



Сл. 4.45 DSC термограм узорка праха лејуре Co-Ni-Mo, добијен из односа соли Ni и Co 5:1 и концентрацији молибдена 0,005 mol/l, при густини струје 800 mA/cm².



Сл. 4.46.) DSC термограм узорка праха лејуре Co-Ni-Mo, добијен из односа соли Ni и Co 5:1 и концентрацији молибдена 0,005 mol/l, при густини струје 1600 mA/cm².

Добијени термограми показују да се значајније структурне промене у праху одвијају у температурском интервалу од 690 °C до 790 °C. На термограмима се уочава по један јасно изражен егзопик са максимумом на 712,59 °C за прах CoNiMo депонованог при густини струје од 400 mA/cm² (сл. 4.44), на 719,46 °C за прах CoNiMo депонованог при густини струје од 800 mA/cm² (сл. 4.45) и на 722,11 °C за прах CoNiMo депонованог при густини струје од 1600 mA/cm² (сл. 4.46) и енталпијама $\Delta H_{(a)} = -31,71$ J/g за узорак праха кобалт, никла и молибдена добијен при 400 mA/cm², $\Delta H_{(b)} = -52,92$ J/g за узорак праха кобалт, никла и молибдена добијен при 800 mA/cm² и $\Delta H_{(c)} = -60,68$ J/g за узорак праха кобалт, никла и молибдена добијен при 1600 mA/cm².

Поређењем вредности енталпије, ΔH , за прахове CoNiMo добијене при густинама струје од 400, 800 и 1600 mA/cm² уочава се да са порастом густине струје таложења праха расту енталпије кристализације праха, добијене при истој брзини загревања од 20⁰C/min.

Овај резултат је узоркован већим процентом аморфне фазе у праху добијеног при већој густини струје таложења. Истовремено температура врха егзомаксимума се помера ка вишим температурама са повећањем густине струје таложења што је још једна потврда повећања аморфне фазе у праху са повећањем густине струје таложења.

4.9 ТЕРМОМАГНЕТНА МЕРЕЊА ПРАХОВА

4.9.1 Термомагнетна мерења наноструктурног праха Ni-400

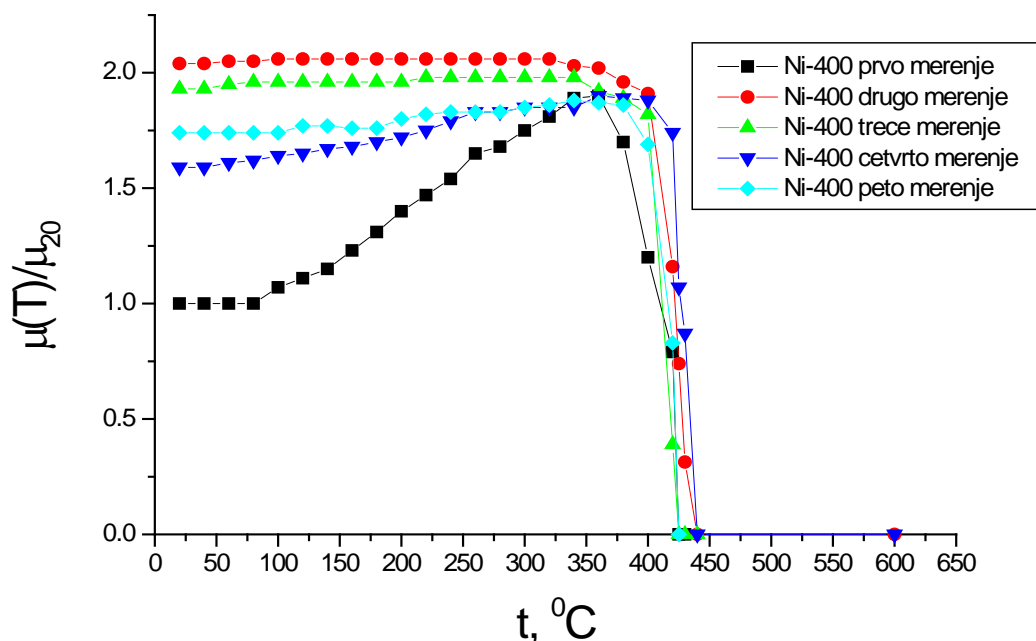
Извршена су мерења температурске зависности релативне промене магнетне пермеабилности наноструктурног праха Ni у нехомогеном магнетном пољу градијента $dH/dZ = 20 \text{ Am}^{-1}/\text{mm}$ при јачини магнетног поља на месту узорка 1100 A/m. Прах је пресован у облику таблета $2r = 10\text{mm}$ и $d = 0,5\text{mm}$ под притиском од 600MPa са задржавањем $\tau = 20\text{s}$ на том притиску. У току првог загревања праха Ni депонованог при густини струје таложења од 400 mA/cm² сл. 4.47 у температурном интервалу од 100⁰C до 350⁰C магнетна пермеабилност се повећава за око 80%. Ово је повезано са структурном релаксацијом узорка, када долази до анихилације дефеката и микронапрезања у полазном праху. Нестајање дефеката и микронапрезања узрокује већу покретљивост зидова магнетних домена уз истовремено усмеравање међудоменских атома према енергијски повољнијем домену. Даљим загревањем, од 350⁰C до 410⁰C, магнетна пермеабилност нагло опада до нулте вредности што је узроковано близином Кири температуре никла. Охлађени узорак, након првог загревања до 410⁰C има повећану магнетну пермеабилност за око 105%. Током другог загревања магнетна пермеабилност се не мења до 350⁰C. Опадање магнетне пермеабилности у температурском интервалу од 350⁰C до 400⁰C је спорије него при првом загревању. То показује да је током првог загревања дошло до термичке стабилизације структуре, па је за дезорјентацију магнетних домена топлотним дејством потребна већа енергија. Због тога се и Кири температура мало помера ка вишим температурама.

Након другог загревања до $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ магнетна пермеабилност охлађеног узорка мања је за око 6% од магнетне пермеабилности охлађеног узорка после првог загревања до $410\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ово смањење магнетне пермеабилности узроковано је највероватније даљом стабилизацијом структуре и растом микроструктура што изазива слабије усмеравање магнетних домена при овој јачини спољашњег магнетног поља.

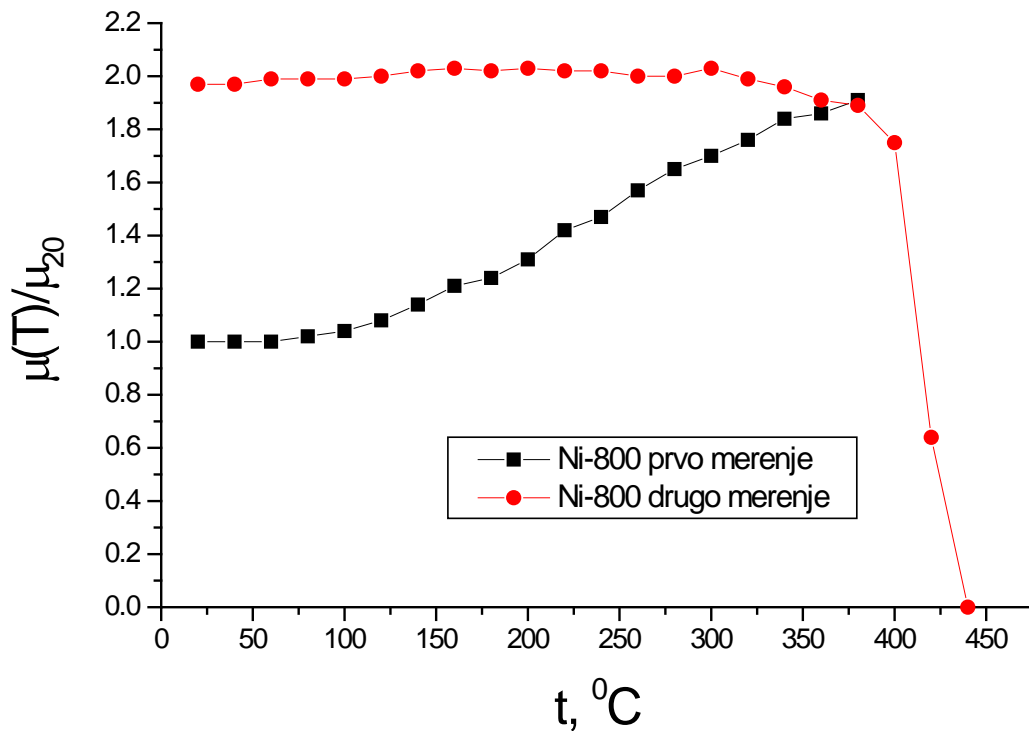
Након трећег загревања до $570\text{ }^{\circ}\text{C}$ и четвртог до $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ и петог загревања до $630\text{ }^{\circ}\text{C}$ пермеабилност охлађеног узорка остаје приближно иста и нижа је за око 22,5% у односу на магнетну пермеабилност хлађеног узорка после првог загревања.

Дакле, после првог загревања до $410\text{ }^{\circ}\text{C}$ узорак Ni добијеног при густини струје од 400 mA/cm^2 има релаксирану наноструктуру и максималну магнетну пермеабилност. Након загревања до 600 и $630\text{ }^{\circ}\text{C}$ узорак има кристалну структуру и смањену пермеабилност у односу на релаксирану (аморфну) наноструктуру.

На дијаграму сл.4.48 приказани су резултати термомагнетних мерења за узорак Ni који је електрохемијски депонован при густини струје од 800 mA/cm^2 . После првог загревања до $410\text{ }^{\circ}\text{C}$ магнетна пермеабилност охлађеног узорка је за око 97% већа у односу на полазни узорак. Дакле, Ni добијен при густини струје од 800 mA/cm^2 је сличан као Ni који је добијен при густини струје од 400 mA/cm^2 тј. повећање густине струје није узроковало знатније промене магнетних својстава. Сва мерења су вршена у аргону.



Сл. 4.47. Зависности релативне промене магнетне пермеабилности, μ , од температуре узорка Ni ($\text{NiSO}_4\text{ }0,10\text{ mol/L}$) депонованог при густини струје од 400 mA/cm^2



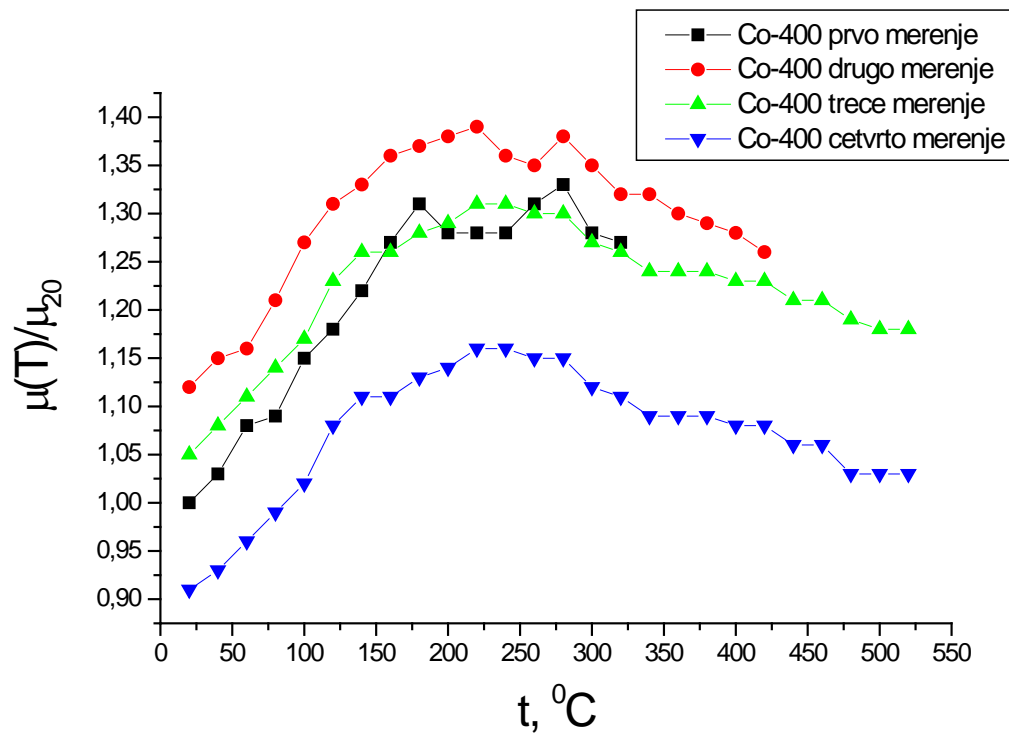
Сл. 4.48. Зависносћ релативне промене магнетне пермеабилносћи, μ , од температуре узорка Ni (NiSO_4 0,10 mol/L) депонованог при густини струје од 800 mA/cm^2

4.9.2 Термомагнетна мерења наноструктурног праха Co

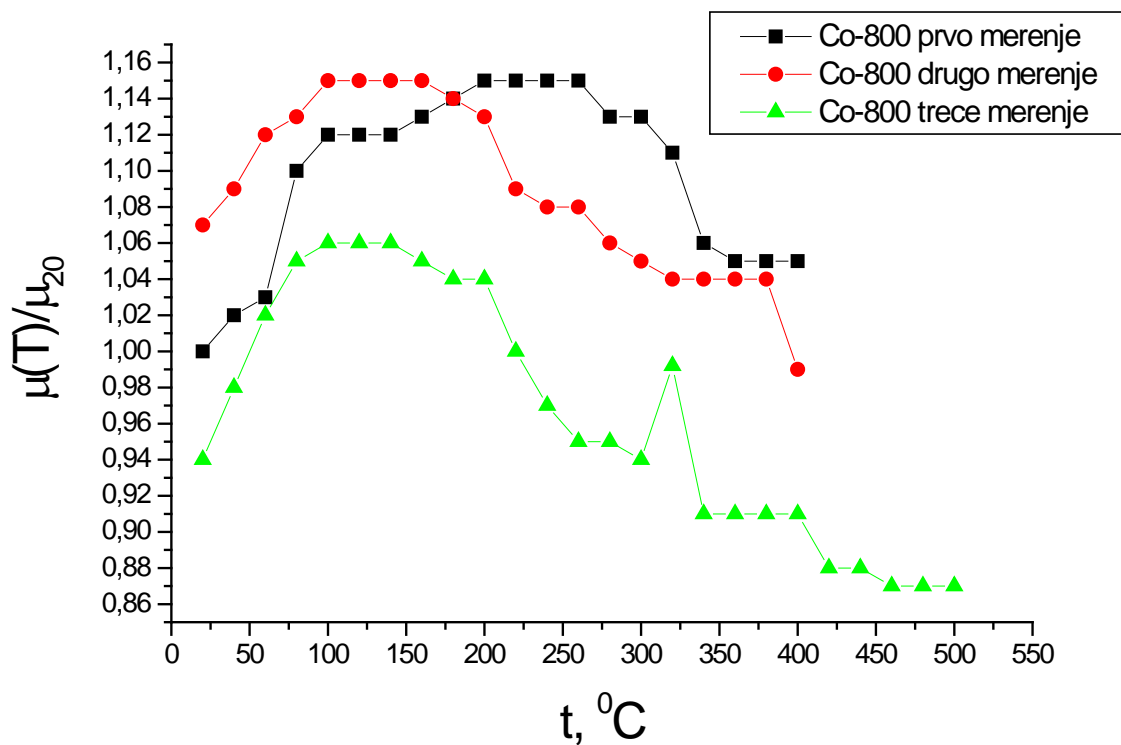
Резултати термомагнетних мерења за прах Co депонованог при густини струје од 400 mA/cm^2 приказани на сл. 4.49 показују да охлађен узорак са релаксираном наноструктуром (после загревања до $370 \text{ }^\circ\text{C}$) има за око 12% већу магнетну пермеабилност од полазног узорка.

Охлађени узорак после загревања до $550 \text{ }^\circ\text{C}$ има за око 9% мању магнетну пермеабилност од полазног узорка.

За узорак Co добијеног при густини струје од 800 mA/cm^2 сл. 4.50 резултати су слични као Co депонованог при густини струје таложења од 400 mA/cm^2 . Раст магнетне пермеабилности током загревања до $200 \text{ }^\circ\text{C}$ код свих узорка узрокован је бољим усмеравањем магнетних домена стимулирано топлотним дејством. Повећање магнетне пермеабилности узорка са релаксираном наноструктуром после првог загревања објашњава се на исти начин као и за узорке Ni добијен при густини струје од 400 и 800 mA/cm^2 .



Сл. 4.49. Зависност релативне промене најниже прмеабилности, μ , од температуре праха $\text{Co}(\text{CoSO}_4 0,10 \text{ mol/L})$ дейонованој при јусјини сјрује од 400 mA/cm^2



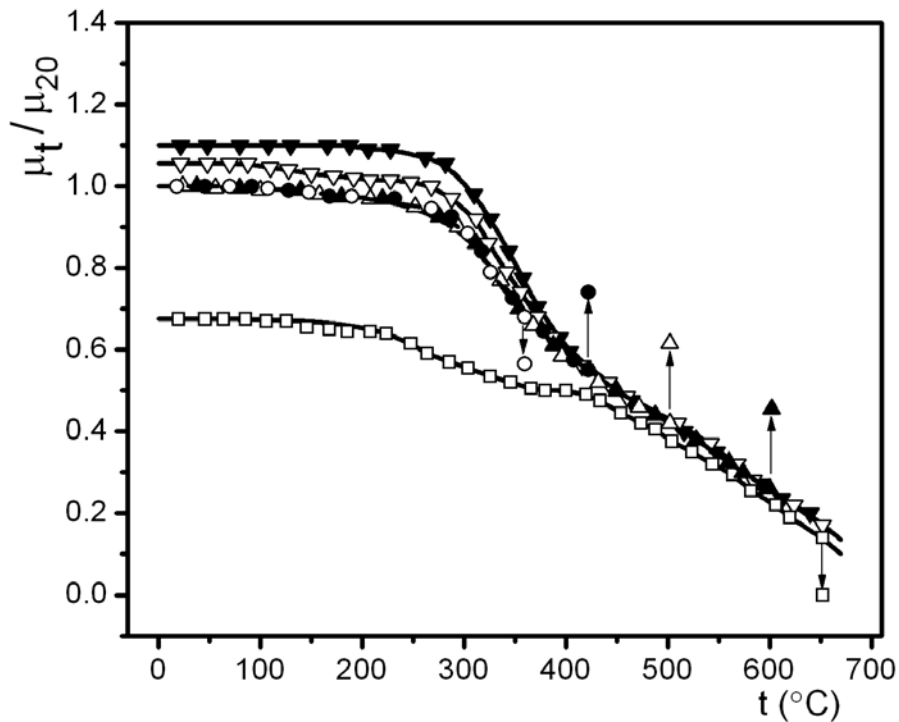
Сл. 4.50. Зависност релативне промене најниже прмеабилности, μ , од температуре праха $\text{Co}(\text{CoSO}_4 0,10 \text{ mol/L})$ дейонованој при јусјини сјрује од 800 mA/cm^2

4.9.3 Термомагнетна мерења праха CoNiMo

Структурне промене електрохемијски добијених прахова легуре CoNiMo, депонованог из амонијумсулфатног купатила где је однос соли кобалта и никла у електролиту био 5:1 сл. 4.51, после загревања праћене су и мерењем релативне промене магнетне пермеабилности [136].

На сл. 4.51 приказана је зависност релативне промене магнетне пермеабилности праха CoNiMo добијеног при густини струје од 400 mA/cm^2 , после вишеструких загревања истог узорка.

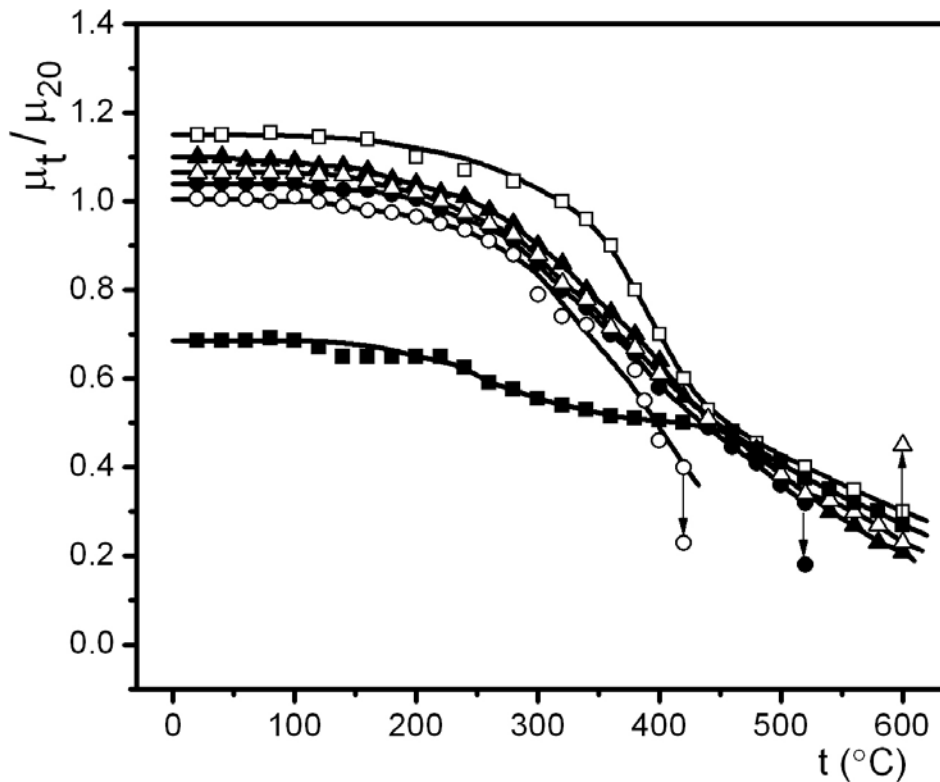
Анализа резултата мерења за прах CoNiMo депонованог при густини струје од 400 mA/cm^2 приказани на сл. 4.51 показује да након првог загревања до $360 \text{ }^\circ\text{C}$, након другог загревања до $420 \text{ }^\circ\text{C}$ и након трећег загревања до $500 \text{ }^\circ\text{C}$ нема промене релативне магнетне пермеабилности охлађеног узорка. Према томе у температурном интервалу од собне температуре до $500 \text{ }^\circ\text{C}$ топлотно дејство на прах CoNiMo добијен при густини струје од 400 mA/cm^2 не изазива трајне структурне промене које узрокују значајнију промену магнетне пермеабилности охлађеног узорка. Тек након четвртог загревања до $600 \text{ }^\circ\text{C}$ магнетна пермеабилност охлађеног узорка је повећана за око 6% у односу на полазни, свеж узорак праха. После загревања до $650 \text{ }^\circ\text{C}$ магнетна пермеабилност се повећава за 10% у односу на полазни узорак. Пораст магнетне пермеабилности охлађеног узорка и након загревања до $600 \text{ }^\circ\text{C}$ за 10% узоркована су процесом структурне релаксације. Према томе, процес структурне релаксације у праху CoNiMo добијеног при густини струје од 400 mA/cm^2 одиграва се у температурном интервалу од $400 \text{ }^\circ\text{C}$ до $650 \text{ }^\circ\text{C}$. При томе долази до анахилације дефеката и механичких микронапрезања што обезбеђује већу покретљивост зидова магнетних домена и њихово боље усмеравање у спољашњем магнетном пољу.



Сл. 4.51 Зависности релативне промене магнетне пермеабилности од температуре праха CoNiMo добијеног при густини струје од 400 mA/cm^2 : \circ – прво загревање до 360°C ; \bullet – друго загревање до 420°C ; Δ - треће загревање до 500°C ; \blacktriangle – четврто загревање до 600°C ; ∇ – пето загревање до 650°C ; \blacktriangledown - шесто загревање до 750°C ; \square – седмо загревање до 600°C . Брзина загревања: $20^\circ\text{C min}^{-1}$.

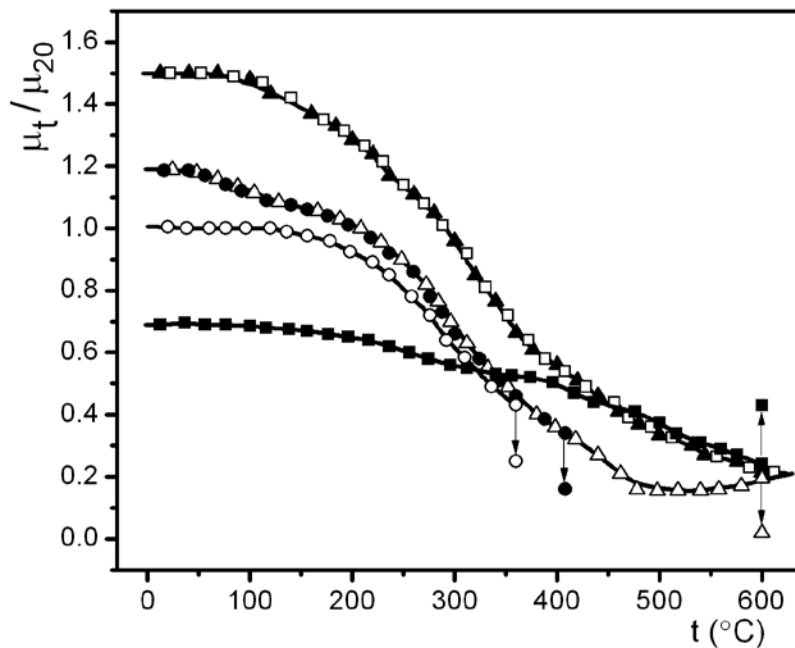
Након загревања до 750°C магнетна пермеабилност охлађеног узорка праха депонованог при густини струје од 400 mA/cm^2 се смањила за око 33% у односу на полазни узорак. Овај пад пермеабилности узроковане кристализацијом аморфне фазе и растом кристалних зрна. Кристална структура праха термички је знатно стабилнија од релаксиране аморфне структуре па је смањена покретљивост зидова магнетних домена што узрокује њихове слабије усмеравање у магнетном пољу. Нагли пад магнетне пермеабилности у температурном опсегу од 350°C до 450°C узоркован је релативно процентом никла у легури CoNiMo и близином Кири температуре.

Експериментално добијена зависност релативне промене магнетне пермеабилности праха CoNiMo при густини струје од 800 mA/cm^2 од температуре приказани су на сл. 4.52.



Сл. 4.52. Зависност релативне промене магнетне пермеабилности праха легуре CoNiMo добијеног при густини струје од 800 mA/cm^2 : \circ – прво загревање до 420°C ; \bullet – друго загревање до 520°C ; Δ - треће загревање до 600°C ; \blacktriangle – четврто загревање до 650°C ; \square – пето загревање до 750°C ; \blacksquare - шесто загревање до 650°C . Брзина загревања: $20^\circ\text{C min}^{-1}$.

Анализа резултата приказаних на сл. 4.52 показује да процес структурне релаксације праха CoNiMo добијеног при густини струје од 800 mA/cm^2 почиње за око 80°C на нижој температури од праха добијеног при густини струје на 400 mA/cm^2 . То је у потпуној сагласности са претпоставком да се на већој густини струје постиже већи проценат аморфне фазе у праху и са већим процентом дефеката што узрокује мању структурну термичку стабилност легуре. Релаксирана аморфна структура охлађеног узока праха добијеног при густини струје од 800 mA/cm^2 настала након загревања до 650°C је за око 14% увећана у односу на полазни узорак. Након загревања овог праха CoNiMo добијеног при густини струје од 800 mA/cm^2 до 750°C релативна магнетна пермеабилност опада за око 34% у односу на полазни узорак овог праха. Ово смањење узроковано је процесом кристализације аморфне фазе праха и раста зрна (слика 4.52 \square).



Слика 4.53 Зависност релативне промене магнетне пермеабилности праха легуре CoNiMo добијеног при густини струје од 1600 mA/cm^2 од температуре: \circ – прво загревање до 360°C ; \bullet – друго загревање до 420°C ; Δ – треће загревање до 600°C ; \blacktriangle – четврто загревање до 650°C ; \square – пето загревање 750°C ; \blacksquare – шесто загревање до 600°C . Брзина загревања: $20^\circ\text{C min}^{-1}$.

На дијаграму слика 4.53 приказана је температурска зависност релативне промене магнетне пермеабилности праха легуре CoNiMo добијеног при густини струје таложења од 1600 mA/cm^2 .

Резултати мерења релативне промене магнетне пермеабилности праха легуре CoNiMo добијеног при густини струје од 1600 mA/cm^2 од температуре, сл. 4.53, показује да се процес структурне релаксације овог праха одиграва у температурном интервалу од 360°C до 600°C . Магнетна пермеабилност овог праха са релаксираном аморфном структуром је за око 50% већа од магнетне пермеабилности полазног праха.

Овај закључак је у потпуној сагласности са резултатима DSC анализе сл. 4.46. На термограму сл. 4.46 уочава се благ широки пик у температурном интервалу од 400 до 600°C , који је узоркован процентом структурне релаксације праха.

Ови резултати показују да прах добијен при густини струје од 1600 mA/cm^2 садржи много већи проценат аморфне фазе са великом густином дефеката и механичких микро напрезања. Након загревања праха CoNiMo добијеног при густини

струје од 1600 mA/cm^2 до $750 \text{ }^\circ\text{C}$ магнетна пермеабилност охлађеног узорка је за око 30% нижа у односу на полазни прах.

Фарадејева метода за прах CoNiMo добијен при густини струје таложења од 1600 mA/cm^2 показује веома велики проценат аморфне фазе у праху са великим процентом структурних дефеката и микронапрезања. Према томе, термичка стабилност полазног праха је знатно мања па структурне промене које утичу на магнетну пермеабилност почињу већ око $360 \text{ }^\circ\text{C}$.

Велики проценат аморфне фазе у праху CoNiMo добијеном при густини струје од 1600 mA/cm^2 узоркује највећу разлику магнетне пермеабилности релаксиране аморфне структуре праха добијене након одгревања до $750 \text{ }^\circ\text{C}$ за 80%.

5. ЗАКЉУЧАК

- Прах легуре Co- Ni -Mo добијен је електрохемијским путем из амонијачног раствора различитих концентрација соли Co, Ni при различитим густинама струје.
- Установљен је нов механизам таложења који се заснива на томе да је у амонијачном електролиту Mo присутан само у облику молибдатног јона, $[\text{MoO}_4]^{2-}$, док су Co и Ni присутни као комплексни јони октаедралног типа, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, са константама стабилности $10^{4,39}$ и $10^{8,01}$. Ове вредности указују на то да се Co таложи брже због мање стабилности његовог комплексног јона. Уочено је аномално таложење никла током таложења легуре Co-Ni, што је последица његовог израженијег афинитета ка комплексирању, који проузрокује померање његовог потенцијала таложења ка знатно негативнијим вредностима у односу на мање племенити кобалт. Из амонијачно-сулфатног купатила добијени прахови су наноструктурне легуре никла, кобалта и молибдена. Прахови се углавном састоје од аморфне фазе и врло мале количине нанокристала просечне величине мање од 3 nm.
- У овој докторској дисертацији је и потврђена структура Co-Ni-Mo_xO_y праха. Mo може бити присутан у оксидним стањима MoO, Mo₂O₃, MoO₂, MoO₃ или Mo₂O₅, али и у облику једињења са Co и/или Ni. Адсорбовани интермедијари су $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Mo}_x\text{O}_y]_{\text{ads}}^{2+}$ и/или $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Mo}_x\text{O}_y]_{\text{ads}}^{2+}$, где је $x \geq 1$ и $y \geq 0$. Међутим, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Mo}_x\text{O}_y]_{\text{ads}}^{2+}$ се фаворизовано формира. Овај комплексни јон отежава пренос Ni из дубине раствора ка електродној површини, али не омета таложење Co и Mo. С обзиром на то да је константа стабилности амонијачног комплекса око четири реда величине већа од ове за одговарајући комплекс Co „ammonia complex“, Ni није у стању да формира комплексни катјон са Mo у присуству Co. Због тога се Ni таложењем знатно лакше добија у елементарном и оксидном стању, или као једињење које садржи и Mo.
- Анализом SEM слика праха Co може се закључити да на морфологију праха битно не утиче густина струје таложења. Честице праха Co имају облик карфиола са присутним шупљинама (кратера), које настају због интезивног издвајања водоника током целог процеса таложења праха. На основу EDX анализе утврђен је садржај праха и са повећањем густине струје таложења добијају се честице знатно мањих величина што потврђује и Image Pro Plus 4.0.
- На основу SEM слика праха CoMo види се да на морфологију овог праха утиче густина струје таложења, где се при мањој густини добијају талози на којима започиње формирање гранула на површини. Са повећањем густине струје таложења формирање гранула по површини је веома изражено и долази до још интезивнијег издвајања водоника као и формирање још већих напрелина због већих унутрашњих напрезања.

Садржај Мо такође утиче на морфологију добијених прахова. Додатком молибдата у електролит из ког се електрохемијски добија прах честице праха немају јасно изражен облик карфиола као код чистог праха кобалта. EDX анализом праха CoMo утврђено је да са повећањем густине струје таложења расте садржај Co, садржај Мо незнатно. Такође и са повећањем густине струје таложења добијају се честице знатно мањих величина што потврђује и Image Pro Plus 4.0.

- Анализом SEM снимака праха Ni може се закључити да на морфологију праха битно не утиче густина струје таложења. Честице праха Ni имају облик дендрита, а са повећањем густине струје таложења изражено је њихово грањање. На основу EDX анализе праха Ni утврђен је садржај праха и са повећањем густине струје таложења настају честице знатно мањих величина што потврђује и Image Pro Plus 4.0.
- На основу SEM слика праха NiMo види се да на његову морфологију утиче густина струје таложења. При мањој густини струје таложења добијају се честице у облику ситнијих карфиола са шупљинама и напрслинама. Честице праха NiMo у облику још ситнијих карфиола и са већим шупљинама добијају се при већој густини струје таложења. Додатком молибдата у електролит из ког се електрохемијски таложи прах морфологија праха се не мења, добијају се честице облика карфиола. На основу резултата EDX анализе праха NiMo може се закључити да се са повећањем густине струје таложења расте садржај Ni и Mo, тако што је садржај Ni чак четири пута већи. Такође и са повећањем густине струје таложења добијају се честице знатно мањих величина што потврђује и Image Pro Plus 4.0.
- Анализом SEM слика праха CoNi може се закључити да на његову морфологију утиче густина струје таложења тако што се при мањој густини струје таложења добијају честице у облику крупних "ружа"-карфиола, а честице у облику ситних карфиола настају при већој густини струје таложења. Издвајање водоника је присутно и при већим и мањим густинама струје таложења што се види на основу формираних кратера. На основу EDX анализе праха CoNi може да се закључи да са повећањем густине струје таложења расте садржај Ni, а садржај Co у праху опада. Са повећањем густине струје таложења добијају се честице знатно мањих величина што потврђује и Image Pro Plus 4.0.
- На основу анализе SEM снимака праха CoNiMo може се закључити да на морфологију праха утиче густина струје таложења, где се при мањој густини добијају честице у облику дендрита и карфиола. При већим густинама струје таложења уочљивије је формирање дендрита на површини честица у облику карфиола. Додатком молибдата у електролит из ког се електрохемијски таложи прах морфологија праха се мења, добијају се честице облика крупнијих дендрита и карфиола. Кратери који се уочавају су

последица издвајања водоника. Код праха CoNiMo, где је однос основних соли био 1:1, на основу EDX анализе види се да се садржај Ni и Co се смањује 49,12% и 40,55% док се садржај Mo незнатно смањује. Са повећањем густине струје таложења добијају се честице знатно мањих величина што потврђује и Image Pro Plus 4.0.

- Поређењем SEM снимака праха Co-Ni-Mo који се добијају при односу соли Co:Ni 5:1 може се закључити да на морфологију добијених прахова поред густине струје таложења утиче и садржај праха. При мањим густинама струје дендрити се формирају на површини честица облика карфиола са шупљинама. Честице при врху грана имају сферичност. Густина дендрита на површини карфиола расте са порастом густине струје. При већим густинама струје настају ситније честице праха. На морфологију исталожених прахова утиче хемијски састав прахова тј. садржај Ni, Co и Mo у праху. Код прахова где је садржај ових елемената мањи махом је заступљена структура честица у облику карфиола.
- Са порастом концентрација основних соли у електролиту за таложење, од односа Co и Ni 1:1 до односа Co и Ni 5:1, при константној густини струје таложења долази до промене садржаја Co, Ni, Mo у праху. Промене у садржају Ni и Co у електролиту за таложење битно утичу како на морфологију тако и на хемијски састав добијених прахова, где су узорци прахова добијени при истој густини струје таложења. Може се закључити да са повећањем концентрације Ni, при односу соли Ni и Co од 5: 1, је знатно повећање садржаја Co што нам говори о њиховом аномалном таложењу .
- Може се закључити да хемијски састав прахова CoNiMo, добијених у опсегу густине струје од 400 до 1600 mA/cm², практично не зависи од густине струје депоновања ових прахова из алкалног електролита. Ово је потврђено и анализом на атомском апсорберу. На основу и EDX методе, која је површинска метода, види се да се драстично не мењају концентрације појединачних метала од густине струје депоновања.
- EDS спектри свих прахова који се испитују показују да добијени прахови немају хомоген хемијски састав по целој површини.
- На основу добијених резултата у Image Pro Plus 4.0 програму потврђено је да повећање густине струје таложења утиче на величину добијених честица прахова. Са повећањем густине струје таложења са 400 на 800 mA/cm² добијамо честице знатно мањих величина.
- Поред густине струје таложења на величину честица утиче и састав добијених прахова. Код праха NiMo може се закључити да Mo утиче на величину честице добијеног праха тако што се добијају честице нешто већих величина него код праха Ni добијеног при истим условима.

- Упоређивањем прахова Со и СоМо такође може да се закључити да Мо утиче на величину честице поред густине струје таложења тако што се драстично смањује величина честица у односу на чист Со.
- Код праха СоNi добијају се прахови који имају мању величину честица него што је то случај код чистих прахова Со и Ni при истим густинама струје таложења.
- Мо утиче на промену величине честица и код прахова СоNiМо тако што се добијају нешто крупније честице праха у односу на СоNi прах при истим струјама таложења.
- Однос соли Со и Ni не утиче на величину честица добијеног праха тј. код прахова који су добијени из електролита где је однос соли Со и Ni 5:1 величина честице је приближна као и код односа соли 1:1.
- Прах Со добијен при већој густини струје има мању хетерогеност, али већу глаткоћу површине. Прах СоМо депонованог при мањој густини струје таложења има мању хетерогеност, у односу на чист Со. Може се закључити да Мо утиче на смањење хетерогености.
- Депонован прах Ni при мањој густини струје има мању хетерогеност, као и прах NiМо депонован на истој густини струје. Може се закључити да код праха Ni молибден знатно не утиче на хетерогеност праха.
- Код праха СоNi депонованог при густини струје од 400 и 800 mA/cm² знатно већу хетерогеност има прах депонован при већој густини струје. Поређењем параметара појединачних прахова Со и Ni при истим густинама струје депоновања види се да је хетерогеност код праха СоNi знатно мања.
- Анализом прахова СоNiМо депонованих при различитом односу основних соли кобалта и никла може се закључити да је хетерогеност прахова мања при већој густини струје депоновања. Упоређивањем параметара код праха СоNi може се закључити да молибден повећава хетерогеност прахова.
- Повећањем густине струје таложења долази до смањења пречника честице праха, што потврђује емпиријски закључак из електрохемијског добијања прахова, да највећи утицај на структуру и морфологију има густина струје таложења. При већим густинама струје настају мања кристална зрна због брже нуклеације.
- Прах Со у облику агломерата депонованог при већој густини струје од 800 mA/cm², има мању хетерогеност, а површина агломерата је глаткија.
- Анализом праха Ni у облику агломерата депонованог при већој густини струје може се закључити да има мању хетерогеност, али глаткију површину агломерата.
- Прах СоМо у облику агломерата има мању хетерогеност при мањој густини струје депоновања док агломерат има глаткију површину. Мо код праха Со у облику

агломерата утиче на смањење хетерогености и повећање грудвичавости тј, добија се мање глатка површина агломерата праха.

- Анализом праха NiMo у облику агломерата може се закучити да прах има мању хетерогеност при већој густини струје таложења, али мању глаткоћу површине агломерата.
- Прах CoNi у облику агломерата депонован при густини струје од 400 mA/cm^2 има мању хетерогеност као и веома глатку површину агломерата.
- Са повећањем густине струје депоновања хетерогеност прахова CoNiMo у облику агломерата, независно од односа основних соли кобалта и никла, опада, а највећу глаткоћу површине агломерата има прах CoNiMo депонован при густини струје од 1600 mA/cm^2 где је однос основних соли био 5:1.
- На основу извршене корелације средњег пречника са густином струје и хемијским саставом појединачних елемената као и корелацијом средњег пречника са јачином струје види се да постоји корелација између густине струје и средњег пречника.
- На основу хемијског састава појединачних метала у легури можемо предложити хемијске формуле металних оксида који настају при таложењу
- XRD дифрактограми праха CoNiMo добијени при односу соли Co и Ni 1:1 указују на висок степен аморфности ових узорака прахова. Нешто израженија кристаличност се јавља при нижим густинама струје таложења и са већим садржајем Co у праху. При нижим густинама струје таложења добијају се крупнија зрна, тако да је на дифрактограмима X-зрачења код узорака добијених при нижим густинама струје таложења приметно присуство кристалне фазе.
- Висок пред напон, високе густине струје електрохемијског депоновања прахова као и висок садржај молибдена у праху су фактори који изазивају формирање аморфне фазе. Мале вредности релативног интензитета пикова на $4^{30} < 2\theta < 4^{60}$ потврђују да се прахови углавном састоје од аморфне фазе. Повећањем густине струје таложења смањују се интензитети пикова што указује на то да прахови који се депонују при већим густинама струје таложења имају већи удео аморфне фазе.
- EDS спектри легура прахова CoNiMo који су депоновани при већим густинама струје таложења указују на нехомогеност аморфне фазе.
- XRD дифрактограми прахова CoNiMo (однос соли 5:1) загревани на 550 и $650 \text{ }^\circ\text{C}$ су одговарали дифрактограмима свежег неодгреваног праха што значи да се кристализација аморфне фазе не одвија на температурама нижим од $650 \text{ }^\circ\text{C}$. DSC методом је то и потврђено.

- XRD дифрактограми прахова CoNiMo (однос соли 5:1) који су одгревани на 700 °C показују постојање пикова који карактеришу присуство FCC фазе чврстог раствора кобалта и молибдена у никлу, фаза оксид молибдена, MoO₂, CoO и никла, NiO, интерметално једињење Co₃Mo.
- На основу релативног интензитета пика на дифрактограму одгрејаног праха у односу на свеж-полазни може се закључити да депонован свеж прах има око 90% аморфне фазе.
- Пикови FCC фаза на дифрактограму за прах CoNiMo (однос соли 5:1) се померају ка нижим вредностима 2 θ у односу на положај пика FCC фазе чистог никла. Померање пикова максимално указује на присуство молибдена у FCC фази. Молибден изазива деформацију у кристалној решетки никла јер повећава средње међуатомско растојање. Приказани резултати показују да на микроструктуру добијеног праха CoNiMo утиче густина струје таложења и температура одгревања.
- На основу добијених DSC термограма код прахова CoNiMo (однос соли 5:1) може се уочити егзотермни ефекат који се појављује на око 720 °C и који одговара почетку процеса структурног уређења (кристализације) у систему. Код узорака добијених при густини струје таложења од 1600 mA/cm² добијена је највећа вредност енталпије и износи -60,68 J/g. Ови резултати се у потпуности слажу са резултатима рендгеноструктурне анализе где је констатован већи степен неуређености код узорка добијеног при већој густини струје таложења од 1600 mA/cm².
- Резултати DSC анализе показују да са повећањем густине струје таложења расте температура кристалizacionог пика уз истовремено повећање енталпије. Ови резултати су у корелацији са резултатима X-гау анализе којима је показано да са порастом густине струје таложења расте проценат аморфне фазе праха. Дакле, већи проценат аморфне фазе праха узрокује временски дуже трајање процеса кристализације и већу количину ослобођене енергије при процесу кристализације што узрокује пораст температуре врха егзомаксимума.
- На основу термомагнетних мерења се закључује да после првог загревања до 410 °C узорак Ni добијеног при густини струје од 400 mA/cm² има релаксирану наноструктуру и максималну магнетну пермеабилност. Након загревања до 600 и 630 °C узорак има кристалну структуру и смањену пермеабилност у односу на релаксирану (аморфну) наноструктуру.
- Повећање густине струје депоновања праха Ni није узроковало знатније промене магнетних својстава код праха Ni депонованог при густини струје од 800 mA/cm².
- Термомагнетна мерења за прах Co депонованог при густини струје од 400 mA/cm² показују да охлађен узорак са релаксираном наноструктуром (после загревања до 370°C) има за око 12% већу магнетну пермеабилност од полазног узорка.

Искристалисани охлађени узорак после загревања до 550 °C има за око 9% мању магнетну пермеабилност од полазног узорка. ^{5. Закључак}

- За узорак Co добијеног при густини струје од 800 mA/cm² резултати су слични као Co депонованог при густини струје таложења од 400 mA/cm². Раст магнетне пермеабилности током загревања до 200 °C код свих узорака узрокован је бољим усмеравањем магнетних домена стимулисано топлотним дејством. Повећање магнетне пермеабилности узорка са релаксираном наноструктуром после првог загревања објашњава се на исти начин као и за узорке Ni добијених при густини струје од 400 и 800 mA/cm².
- Прах CoNiMo добијен при густини струје од 1600 mA/cm² садржи много већи проценат аморфне фазе са великом густином дефеката и механичких микро напрезања. Након загревања праха CoNiMo добијеног при густини струје од 1600 mA/cm² до 750 °C магнетна пермеабилност охлађеног узорка је за око 30% нижа у односу на полазни прах. Овај резултат је у потпуној корелацији са резултатима DSC анализе, који су показали да је кристалizacionи пик за овај прах 722,11°C.
- Једнозначно је утврђено да се за прах CoNiMo, добијеног при густини струје од 1600 mA/cm², процес структурне релаксације одиграва у температурском интервалу од 360 до 600 °C. Утврђено је да релаксирана аморфна структура овог праха има за око 50% већу магнетну пермеабилност у односу на полазни прах са нерелаксираном аморфном структуром.
- Показано је да након процеса кристалizacionије магнетна пермеабилност је за око 80% мања од магнетне пермеабилности праха са релаксираном аморфном структуром.
- Утврђено је да термичка стабилност полазног праха CoNiMo добијеног при густини струје таложења од 1600 mA/cm² је знатно мања па структурне промене које утичу на магнетну пермеабилност почињу већ око 360 °C.

1. R. M. German, Powder Metallurgy Science, Metal Powder Industries Federation, 2nd Ed, Princeton, New Jersey (1994).
2. М. Митков, Д. Божић, З. Вујовић, Металургија праха, Београд (1998).
3. М. М. Ристић, Г. В. Самсонова, Металургија праха, Електронски факултет, Универзитет у Нишу (1973).
4. J. Priestley, Gilbert's Annalen, 12 (1803) 466.
5. A. Smee, Elements of Electrometallurgy, 2nd Ed, (1842).
6. D. Pletcher, F. C. Walsh, Industrial Electrochemistry, 2nd Ed, Kluwer (1990).
7. G. S. Upadhyaya, Powder Metallurgy Technology, Cambridge International Science Publishing, England (2002).
8. N. Ibl, Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Vol.2, ed. C. W. Tobias, Interscience, New York (1962), 50-68.
9. A. R. Despić, K. I. Popov, R.E. White, B. E. Conwa, J. O'M. Bockris, Modern Aspects of Electrochemistry, Plenum Press, New York, Vol. 7 (1972), 199-313.
10. M. Loshkarev, A. M. Ozerov, N. Kudryavstsev, Zhur. Prikl. Khim, 22 (1949) 294.
11. H. Fisher, Electrochimica Acta, 2 (1960) 50.
12. В. Д. Јовић, Електрохемијско таложење и растварање металних материјала, Центар за мултидисциплинарне студије Универзитета у Београду (1992).
13. S. Mentus, Електрохемија, Факултет за физичку хемију, Универзитет у Београду (1999).
14. C. L. Mantell, Journal of the Electrochemical Society, 106 (1959) 70.
15. A. Calusaru, Electrodeposition of Metal Powders, Materials Science Monographs, Elsevier, Amsterdam – Oxford – New York (1979).
16. K. I. Popov, M. G. Pavlović, R. E. White, B. E. Conway, J. O'M. Bockris, Modern Aspects of Electrochemistry, Plenum Press, New York, Vol. 24 (1993), 299-391.
17. K. I. Popov, M. G. Pavlović, J. N. Jovićeвић, Advanced Metallic and Ceramic Materials, Brussels-Luxembourg (1998), 48-75.
18. M. G. Pavlović, Š. Kindlova, I. Roushar, Electrochimica Acta, 37 (1992) 23.
19. M. G. Pavlović, K. I. Popov, G. Ž. Remović, V. P. Komnenić, Ž. V. Štrbački, Hydrometallurgy, 35 (1994) 267.

20. K. I. Popov, M. D. Maksimović, M. G. Pavlović, G. R. Ostojić, *Journal of Applied Electrochemistry* 7 (1977) 331.
21. M. G. Pavlović, M. D. Maksimović, K. I. Popov, M.B. Kršul, *Journal of Applied Electrochemistry* 7 (1978) 61.
22. K. I. Popov, M. G. Pavlović, M. D. Maksimović, S. S. Krstajić, *Journal of Applied Electrochemistry*, 8 (1978) 503.
23. K. I. Popov, M. G. Pavlović, M. D. Maksimović, D. T. Lukić, *Journal of Applied Electrochemistry*, 10 (1980) 299.
24. K. I. Popov, M. D. Maksimović, J. D. Trnjavčev, M. G. Pavlović, *Journal of Applied Electrochemistry*, 11 (1981) 239.
25. K. I. Popov, M. G. Pavlović, M. D. Maksimović, , *Journal of Applied Electrochemistry* 12 (1982) 525.
26. K. I. Popov, M. G. Pavlović, G. Ž. Remović, , *Journal of Applied Electrochemistry* 21 (1991)743.
27. M. G. Pavlović, K. I. Popov, E. R. Stojiljković, *Bulletin of Electrochemistry, India*, 14 (1998) 6.
28. М. Г. Павловић, Примена пулсних режима у галванској техници, уредници М. Г.Павловић и А. Декански, ИХТМ - Центар за електрохемију, Београд (1992), стр.1-47.
29. К. И. Попов, Примена пулсних режима у галванској техници, уредници М. Г. Павловић и А. Декански, ИХТМ - Центар за електрохемију, Београд (1992), стр.49-73.
30. K. I. Popov, M. G. Pavlović, J. N. Jovićević, *Hydrometallurgy*, 23 (1989) 127.
31. K. I. Popov, T. M. Kostić, N. D. Nikolić, E. R. Stojiljković, M. G. Pavlović, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 464 (1999) 245.
32. K. I. Popov, LJ. M. Đukić, M. G. Pavlović, M. D. Maksimović, *Journal of Applied Electrochemistry*, 9 (1979) 527.
33. K. I. Popov, M. G. Pavlović, M. D. Spasojević, V. M. Nakić, *Journal of Applied Electrochemistry* 9 (1979) 533.
34. K. I. Popov, M. G. Pavlović, LJ. J. Pavlović, M. I. Čekerevac, G. Ž. Remović, *Surface and Coatings Technology*, 34 (1988) 355.

35. K. I. Popov, L.J. J. Pavlović, M. G. Pavlović, M. I. Čekerevac, *Surface and Coatings Technology* 35 (1988) 39.
36. K. I. Popov, M. G. Pavlović, B. A. Mitrović, B. V. Toperić, *Journal of Applied Electrochemistry*, 21 (1991) 50.
37. M. G. Pavlović, DŽ. E. Hadžismajlović, B. V. Toperić, K. I. Popov, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 57 (1992) 687.
38. K. I. Popov, M. G. Pavlović, E. R. Stojiljković, V. Radmilović, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 61 (1996) 47.
39. K. I. Popov, E. R. Stojiljković, V. Radmilović, M. G. Pavlović, *Powder Technology*, 93 (1997) 55.
40. V. Radmilović, K. I. Popov, M. G. Pavlović, A. Dimitrov, S. Hadži Jordanov, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2 (1998) 162.
41. K. I. Popov, T. M. Kostić, E. R. Stojiljković, N. D. Nikolić, M. G. Pavlović, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 63 (1998) 537.
42. N. Ibl, G. Trumpler, *Helvetica Chimica Acta*, 33 (1950) 1370.
43. N. Ibl, *Helvetica Chimica Acta*, 37 (1954) 1149.
44. M. Loshkarev, O. Gornostaleva, A. Kryukova, *Zhur. Prikl. Khim*, 19 (1946) 793.
45. C. L. Mantell, *Electrochemical Engineering*, 4th Ed, Ch. 15, McGraw-Hill, New York, (1960).
46. F. Wills, E. J. Clugston, *Journal of the Electrochemical Society*, 106 (1959) 362.
47. A. V. Pomosov, V. D. Kalygin, *Zhur. Prikl. Khim*, 36 (1963) 73.
48. A. V. Помосов, Л. М. Курякова, Г. М. Аносова, *Zhur. Prikl. Khim*, 39 (1966) 1200.
49. Л. М. Курякова, А. В. Помосов, *Электхимия*, 3 (1966) 283.
50. А. Б. Философова, Л. М. Галиева, Б. Н. Смирнов, Л. И. Попова, *Порошковая металлургия*, 12 (1984) 1.
51. Е. Е. Усолъцева, И. В. Марушова, А. В. Помосов, Е. А. Mastyugina, *Порошковая металлургия*, 12 (1984) 4.
52. Е. Е. Усолъцева, А. В. Помосов, Л. П. Mozhar, И. Н. Агафодорова, Е. А. Mastyugina, *Порошковая металлургия*, 11 (1987) 4.

53. К. В. Пестов, Б. Н. Смирнов, А. Б. Философова, В. В. Пузаков, Порошковая металлургия, 11 (1987) 8.
54. M. G. Pavlović, L.J. J. Pavlović, N. D. Nikolić, K. I. Popov, Materials Science Forum, 352 (2000) 65.
55. N. D. Nikolić, L.J. J. Pavlović, M. G. Pavlović, K. I. Popov, Powder Technology, 185 (2008) 195.
56. A. Brenner, Electrodeposition of Alloys: Principles and Practice, Academic Press, New York (1963).
57. M. de Ruolz, Comptes Rendus de l'Academie des Sciences, 15 (1842) 1140.
58. K. M. Gorbunova, Y. M. Polukarov, C. W. Tobias, Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, John Wiley and Sons, Inc, New York (1976).
59. Y. Bimakov, Theory of simultaneous discharge of cations and the methods of investigations of their simultaneous discharge, Trudi, Leningrad Polyteh. Ins, 188 (1957) 162.
60. A. R. Despić, B. E. Conway, J. O'M. Bockris, E. Jeager, Comprehensive Treatise of Electrochemistry, S. U. M. Khan and R. E. White, Plenum Press, New York (1983).
61. С. Младеновић, Заштита материјала, 2 (1963) 61.
62. В. Д. Јовић, Н. Елезовић, Електрохемијско таложење и карактеризација легура, Институт за мултидисциплинарна истраживања Универзитета у Београду (2009).
63. A. Brenner, Plating and Surface Finishing, 1984, 71 (7), 24.
64. D. Landolt, Electrochimica Acta, 39 (1994) 1075.
65. D.R. Persons, Journal of Chemistry and Physics, 49 (1952) 59.
66. B.E. Conway, J.O.M. Bockris, Modern Aspects of Electrochemistry, plenum Press, New York, 1985, vol.16
67. H. Dahms and J. Croll, Journal of the Electrochemical Society, 112 (1965) 771.
68. A.R. Despić, E. Conway, J. Bockris, E. Yeager, S. U. M. Khan, R.E. White, Comprehensive treatise of Electrochemistru, Plenum Publishing Corp, Ch. 7 (Part B), Vol.7, 1983
69. A.R. Despić, K.I. Popov, Modern Aspects of Electrochemistry, Ch. 4, Vol.
70. Љубица Ј. Павловић, Утицај параметара режима електролизе на морфологију, расподелу величине честица и насипну масу бакарног праха, докторска дисертација, Технолошко-металуршки факултет, Београд, 2002

71. J.L. Barton, J. Bockris, Proceedings of the Royal Society, A268, (1962), 485
72. М. Митков, Д. Божић, З. Вујовић, *Металургија праха*, Београд, 1998
73. . W. Schatt, K.-P. Wieters, *Powder Metallurgy – Processing and Materials*, European Metallurgy Association, Technical University Dresden, Germany (1997).
74. B. Lonnberg, *Journal of Materials Science*, 29 (1994) 3224.
75. G. Ziegler, *Powder Metallurgy Internat*, 10 (1978) 70.
76. B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley, New York (1978).
77. A. Taylor, *X-ray Metallography*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1961).
78. Љ. Карановић, *Примењена кристалографија*, Универзитет у Београду (1996).
79. W. J. Huppmann, K. Dalal, *Metallographic Atlas of Powder Metallurgy*, Verlag Schmid GmbH (1986).
80. Н.Митровић, Утицај структурних трансформација на својства аморфних магнетних материјала значајних за примену у електротехници, докторска дисертација, Чачак, 1998.
81. B.W.Corb, R.C.O Handley, *Physical Review B* 31 (1985), 7213
82. Charles Kittel, " Увод у физику чврстог стања", Савремена администрација, 1970, Београд
83. J.Durand "Amorphous Magnetism II", ed.RA.Levy and R.Nasegava, Plenum Press, New York 1977, 305-318
84. А.М. Маричић, "Физика и технологија аморфних материјала" Чачак, 1994.
85. C.S.Tsai, B.J.Li, K.L.Jean and C.S.Lin, "The Effect of Annealing on Magnetic Properties of Iron-Base Amorphous Alloy Ribbons", *Journal of Applied Physics*. 67 (9) (1990), 5586-5588
86. E.Gomez, E.Pellicer, E.Valles << Structural, magnetic and corrosion properties of electro-deposited cobalt-nickel-molybdenum alloys >>, *Electrochemistry Communications* 7 (2005), 275-281
87. R. Piontelli, 2nd Meeting of CITCE, Proceedings, Milan 1950, Tamburini, Milan (1951), 163-188.
88. S. Tajima, M. Ogata, *Electrochimistry Acta*, 13 (1968) 1845.
89. J. A. M. Le Duc, R. E. Loftfield, L. E. Vaaler, *Journal of the Electrochemical Society*, 106 (1959)659.
90. Q. C. Cui, P. S. Jiang, C. C. A. Tseung, *Journal of the Electrochemical Society*, 138 (1991) 1001.

91. F. R. Bento, L. H. Mascaro, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 13 (4) (2002) 502.
92. J. M. Capus, *Metal Powders – A Global Survey of Production, Applications and Markets to 2010*, 4th Ed, Elsevier, UK (2005).
93. V. D. Jović, V. Maksimović, M. G. Pavlović, K. I. Popov, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 10 (2006) 373.
94. В. Максимовић, Електрохемијско таложење прахова метала и легура тријаде гвожђа, Докторска дисертација, Технолошко-металуршки факултет, Београд (2008).
95. R. M. Khalil, *Electrodeposition of catalytically active nickel powders from electrolytes of various anionic compositions*, *Journal of Applied Electrochemistry*, 18 (1988) 292.
96. K. Boricar, S. S. Umare, S. G. Viswanath, *Metallurgy*, 45 (2006) 3.
97. O. Fedorova, *Zhur. Obsch. Khim*, 8 (1938) 1711.
98. C. Hardy, C. Mantell, F.P, No. 815500 (1937).
99. M. Loshkarev, O. Gornostaleva, A. Krukova, *Zhur. Prikl. Khim*, 19 (1946) 739.
100. A. Levin, *Zhru. Prikl. Khim*, 19 (1946) 779.
101. K. Hiruma, *Journal of Electrochemistry Society Japan*, 17 (1949) 160.
102. B. Drozdov, *Zhur. Prikl. Khim*, 1 (1955) 45.
103. A. Nicol, C.R, 222 1043 (1946).
104. G. Wranglen, *Acta Polytechnica Electrical Engineering Series*, 2 (1950) 69.
105. M. Kuroda, G. Yto, Y. Shimizu, *Rept. Science Research. (Jpn)*, 29 (1953) 429, Japanese Patent No. 5166 (1953).
106. C. Mantell, US Patent No. 2,233,103 (1941).
107. T. F. Frantsevich-Zabludovskaya, A. I. Zayats, *Zhurn. Priklad. Khim.*, 30 (1957) 723.
108. W. E. Clark, M.H. Leitzke, *Journal of the Electrochemistry Society*, 99 (1952) 246.
109. D. W. Ernst, M. L. Holt, *Journal of the Electrochemistry Society.*, 105 (1958) 686.
110. H. Fukushima, T. Akiyama, S. Agaki, K. Higashi, *Transactions the Japan Institute of Metals*, 20 (1979) 358.
111. L. A. Golubkov, Yur,ev, *Zhurn. Priklad. Khim.* 44 (1971) 2419.
112. E. Chassaing, K. Vu Quang, R. Wiart, *Journal of Applied Electrochemistry*, 19 (1989) 839.
113. E. J. Podlaha, D. Landolt, *Journal of the Electrochemical Society.*, 143 (1996) 885.
114. E. J. Podlaha, D. Landolt, *Journal of the Electrochemical Society*, 143 (1996) 893.

115. E. J. Podlaha, D. Landolt, *Journal of the Electrochemical Society.*, 144 (1997) 1672.
116. D. Landolt, E. J. Podlaha, N. Zech, *Zeitsch. Physik. Chem.* 208 (1999) 167.
117. L. O. Case and A. Khrohn, The electrodeposition of iron-molybdenum alloys, *J. Electrochem. Soc.* 105, 512-520 (1958); also, Univ. Microfilms Publ. No. 21192.
118. H. S. Myers, The electrodeposition of molybdenum, Ph. D. Dissertation, Columbia University, 1941.
119. A. Krohn and T. M. Brown, Electrodeposition of cobalt-molybdenum alloys, *J. Electrochem. Soc.* 108, 60-64 (1961); also, T. M. Brown, M. S. Thesis, University of Toledo, 1960.
120. Olga N. Kononova, Sergey V. Kachin, Anastasiya E. Chaikovskaya, Alexander G. Kholomogorov, Olga P. Kalyakina, Sorption Preconcentration and Determination of Molybdenum (VI) by Diffuse Reflection Spectroscopy
121. J. Durand, << Amorphous Magnetism II >> ed. R.A. Levy and R. Hasegawa, Plenum Press, New York, (1977), 307
122. E. Gomez, E. Pellicer, M. Duch, J. Esteve, E. Valles, << Molybdenum alloy electrodeposits for magnetic actuation >>, *Electrochimica Acta* 51 (2006), 3214-3222
123. G. Thomas, ANALYSE D'IMAGE, Axe Genie des Procédé, centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne, policopier de cours
124. J. Stevanović, J.S. Trošić, V. Čosović, V. Panić, O. Pešić, B. Jordović, Electrodeposition of Co-Ni-Mo_xO_y Powders: Part I. The Influence of deposition Conditions on Powder Composition and Morphology, *Metallurgical and Materials transactions B*, 2010.
125. V. D. Jović, V. Maksimović, M. G. Pavlović, K. I. Popov, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 10 (2006) 373.
126. K. I. Popov, S. S. Đokić, B. N. Grgur, *Fundamental Aspects of Electrometallurgy*, Kluwer, New York, USA (2002).
127. Chia-Fan Chu, Shinn-Tyan Wu, *Materials Chemistry and Physics* 71 (2001) 248.
128. J.S. Trošić, O. Pešić, B. Jordović, A. Maričić, R.J. Heinemann, V. Čosović, A. Grujić, J. Stevanović, Structural properties of Co, Ni and Mo powders obtained by electrochemical deposition, 4th International Conference Processing and Structure of Materials, 27-29, 2010.
129. E. Gomez, S. Pane, E. Valles, *Electrochimica Acta* 51 (2005) 146.

130. L. Ribić- Zelenović, M. Spasojević, A. Maričić, M. Ristić, *Science of Sintering* 41 (2009) 175.
131. L. Ribić-Zelenović M. Spasojević, A. Maričić, *Materials Chemistry and Physics*, 115 (2009) 347.
132. L. R.Zelenović, M. Spasojević, A. Maričić, M.M. Ristić, *Science of Sintering* 41 (2009) 175.
133. L.R.Zelenović, L.Rafailović, A. Maričić, M. Spasojević, *Journal of Optoelectronics Advanced Materials*, 9 (2007) 2681.
134. L.Ribić-Zelenović, M. Spasojević, A. Maričić, M. Ristić, *Journal of Optoelectronics Advanced Materials*, 10 (2008) 1384.
135. S. Randić, A Maričić, L. Rafailović, M. Spasojević, M. Ristić, *Science of Sintering*, 38 (2006) 139.
136. O.Pešić, M.Spasojević, B.Jordović, P.Spasojević, A.Maričić, *Effect of Electrodeposition Current Density on the Microstructure and Magnetic Properties of Nickel-cobalt-molybdenum Alloy Powders*, *Science of Sintering*, 46 (2014) 117-127.