

## ELEKTROHEMIJSKA DEPOZICIJA I KARAKTERIZACIJA NANOSTRUKTURNOG PRAHA Ni-24%Fe-11%W

Nataša Ćirović, *Valjaonica bakra Sevojno AD*  
Lenka Ribić-Zelenović, Miroslav Spasojević, *Agronomski fakultet Čačak*  
Vladimir Pavlović, *Poljoprivredni fakultet Zemun*  
Aleksa Maričić, Nebojša Mitrović *Tehnički fakultet Čačak*

**Sadržaj** – Nanostrukturalni prah Ni-24%Fe-11%W je dobijen elektrohemijom depozicijom iz amonijum-citratnog kupatila pri gustinama struje od 500 mA cm<sup>-2</sup> do 1000 mA cm<sup>-2</sup>. Difrakcijom X-zračenja je utvrđeno da dobijeni prah sadrži jednu teseralnu kristalnu fazu simetrije Fm-3m koja odgovara strukturi metala FCC Ni, Fe ili W, ili nekoj binarnoj ili ternarnoj smeši navedenih metala. U zavisnosti od hemijskog sastava kupatila i gustine struje dobijeni nanokristali imaju dimenzije od 2 nm do 7 nm. Temperaturna zavisnost magnetne susceptibilnosti praha je ispitivana Faradejevom metodom u intervalu od sobne temperature do 600 °C. Kirijeva temperatura praha pre prvog termičkog tretmana inosila je 350 °C, a nakon grejanja do 600 °C porasla je na oko 400 °C. Kao posledica relaksacionih procesa nakon grejanja do 400 °C magnetna susceptibilnost je porasla za oko 12 %.

### 1. UVOD

Mnogi materijali koji se primenjuju u savremenim tehnologijama proizvode se presovanjem i sinterovanjem nanokristalnih prahova. Nanostrukturalni prahovi različitog hemijskog sastava, strukture i morfoloških karakteristika mogu se dobiti elektrohemijom depozicijom. Modeliranjem parametara elektrolize moguće je dobiti prahove željenih osobina. Promenom parametara elektrolize menja se odnos brzine formiranja novih nukleusa i brzine rasta postojećih, što uslovljava različitu strukturu, morfologiju i osobine dobijenih depozita. Posebno su interesantni prahovi nanostrukturalnih legura zbog jedinstvene kombinacije električnih, magnetnih, katalitičkih, korozionih i drugih svojstava [1-3]. Fazni sastav elektrohemijski dobijenih legura može bitno da se razlikuje od sastava koji određuje ravnotežni dijagram stanja [4].

Poznato je da se neki metali (W, Mo i Ge) ne mogu elektrohemijski istaložiti u čistom stanju iz vodenih rastvora odgovarajućih soli. Ovi metali mogu da se talože u prisustvu jona metala grupe gvožđa. Mehanizam ovog indukovano taloženja još uvek nije s pouzdanošću utvrđen [5 i 6].

M.L. Holt i L.E. Voaler pretpostavljaju da joni W i joni metala grupe gvožđa grade mešoviti kompleks, koji se na elektrodnoj površini lako redukuje do čistih metala [7].

M.O. Obradović i saradnici [8], su predložili mehanizam kodepozicije volframa i nikla iz amonijum-citratnog kupatila, po kome se tokom formiranja legure odvijaju paralelno reakcija taloženja nikla iz amonijum-citratnog kompleksa i reakcija redukcije protonovanog volfram-citratnog kompleksa sa više od jednog protona do nižih oksida. Deo nastalih atoma Ni(0) pre ugradnje u kristalnu rešetku redukuju nisko valentni volfram-citratni kompleks do metalnog volframa.

U ovom radu deponovan je nanostrukturalni prah sistema Ni-Fe-W i analiziran uticaj sastava kupatila, gustine struje i temperature na osobine dobijenog praha.

### 2. EKSPERIMENT

Elektrohemijom depozicija prahova legura izvodjena je u staklenoj elektrohemijom ćeliji, zapremine 2 dm<sup>3</sup>, sa Luginovom kapilarom i posebnim delom za zasićenu kalomelsku elektrodu. Korišćena je Pt anoda, površine 12 cm<sup>2</sup>, a katoda je bila od titana, površine 4,5 cm<sup>2</sup>. Elektrohemijom ćelija se nalazila u termostatu. Radna temperatura je bila u intervalu 50 °C-70 °C. Rastvor je pripreman od p.a. hemikalija i tri puta destilovane vode.

Sastav rastvora je bio sledeći: 0.012 mol dm<sup>-3</sup> NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, 0.004 mol dm<sup>-3</sup> FeSO<sub>4</sub>, 0.01 mol dm<sup>-3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, 0.06 mol dm<sup>-3</sup> Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O, 0.5 mol dm<sup>-3</sup> NH<sub>4</sub>Cl, 1,0 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> i 0,15 mol dm<sup>-3</sup> NaBr. Vrednost pH rastvora održavana je između 10 i 11, dodavanjem rastvora amonijaka (0,7 mol dm<sup>-3</sup> NH<sub>4</sub>OH) tokom elektrolize. Prahovi legura deponovani su galvanostatski na gustinama struja od 500 mA cm<sup>-2</sup> do 1000 mA cm<sup>-2</sup>. Posle završene elektrolize, dobijeni prahovi su, radi sprečavanja oksidacije, nekoliko puta ispirani vodom i 0,1% - procentnim rastvorom benzojeve kiseline, i sušeni na 105 °C.

Sastav elektrohemijski dobijenog praha legure nikla, gvožđa i volframa određen je metodom atomske apsorpcije i energetske disperzivne analize (EDAX), na apsorberu koji je povezan sa SEM. SEM, JEOL.JSM 5300 je opremljen EDS – QX · 2000 spektrometrom.

Metoda rendgenske difrakcije (XRD) je izvršena na Philips PW 1710 difraktometru sa CuK<sub>α</sub> zračenjem (λ=0,154 nm) i grafitnim monohromatorom. Intenziteti su mereni sa korakom od 0.03° i vremenskim zadržavanjem od 1.5 s po koraku.

Magnetna permeabilnost je merena modifikovanom Faradejevom metodom, koja se zasniva na interakciji feromagnetika i nehomogenog magnetnog polja. Merenja magnetne sile izvršena su sa osetljivošću 10<sup>-6</sup> N u atmosferi argona.

### 3. REZULTATI I DISKUSIJA

Prah sistema Ni-Fe-W je dobijen elektrohemijom taloženjem na titanskoj katodi iz amonijum-citrat kupatila u oblasti gustina struje od 500 mA cm<sup>-2</sup> do 1000 mA cm<sup>-2</sup>. U ovoj oblasti proces kodepozicije sva tri metala determiniše spora difuzija njihovih elektroaktivnih čestica. Proces elektrodepozicije legure iz amonijum-citratnog elektrolita je kompleksan. Na katodi se simultano odvijaju nekoliko reakcija: a) izdvajanje vodonika, b) redukcija volframa do nižih oksida, c) depozicija Ni, d) depozicija Fe i e) redukcija nižih oksida volframa do elementarnog volframa.

Na sl. 1. prikazana je zavisnost hemijskog sastava dobijenog praha od gustine struje. U oblasti gustina struje od 500 mA cm<sup>-2</sup> do 1000 mA cm<sup>-2</sup>, hemijski sastav praha ne zavisi od gustine struje.





