

UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Marija G. Riđošić

# **ELEKTROHEMIJSKO TALOŽENJE**

## **I**

# **KARAKTERIZACIJA Zn-Co-CeO<sub>2</sub> NANOKOMPOZITA**

doktorska disertacija

Beograd, 2021

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Marija G. Riđošić

**ELECTROCHEMICAL DEPOSITION AND  
CHARACTERIZATION OF Zn-Co-CeO<sub>2</sub>  
NANOCOMPOSITE COATINGS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2021

Mentor:

---

**Dr Jelena Bajat, redovni profesor**

Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

Članovi komisije:

---

**Dr Branimir Grgur, redovni profesor**

Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

---

**Dr Milica Gvozdenović, redovni profesor**

Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

---

**Dr Ljiljana Živković, naučni savetnik**

Vinča institut za nuklearne nauke, Univerzitet u Beogradu

Datum odbrane: \_\_\_\_\_

*Pre svega, želim da izrazim svoju iskrenu zahvalnost mentorki prof. dr Jeleni Bajat, na ukazanom poverenju, beskonačnom strpljenju, na prenesenom znanju, korisnim savetima, smernicama i brzim odgovorima. Pored toga, zahvalna sam i na prijateljskim i životnim savetima koji su doprineli da postanem samostalna, uvek oslonjena na sebe i svesna prioriteta u životu.*

*Iskreno se zahvaljujem dr Ljiljani Živković, na velikoj pomoći i nesebičnom zalaganju tokom eksperimentalnog rada, publikovanja rezultata i pisanja ove disertacije. Zahvalnost dugujem i prof. dr Milici Gvozdenović i prof. dr Branimiru Grgur na korisnim savetima, inspiraciji i prenesenom znanju.*

*Zahvaljujem se dr Asieru Salicio-Pazu i dr Evi Garcia-Lecini na gostoprimstvu u CIDETEC institutu i na nesebičnoj podršci i velikoj pomoći tokom eksperimentalnog rada i publikovanja rezultata. Takođe, dugujem zahvalnost i prof. dr Piotru Zabinskom i prof. dr Mareku Wojnickom na pomoći tokom boravka i eksperimentalnog rada na AGH Univerzitetu.*

*Zahvaljujem se i COST akciji MP 1407 na omogućenoj međunarodnoj mobilnosti, zahvaljujući kojoj je urađen jedan deo eksperimentalnog rada ove disertacije.*

*Svojoj porodici ću zauvek biti neizmerno zahvalna na svojoj ljubavi, podršci, odricanju i žrtvovanju, da bih ja bila ono što sam danas.*

## REZIME

Kompozitne prevlake su taložene galvanostatski iz hloridnih rastvora, gustinama struje taloženja u opsegu 1 – 12 A dm<sup>-2</sup>. Ispitivan je uticaj različitog izvora sekundarne faze, cerijum(IV)-oksida, i njegove koncentracije na stabilnost rastvora za taloženje i svojstva dobijenih nanokompozitnih prevlaka. Kao izvori čestica u rastvoru za taloženje korišćeni i poređeni su prah komercijalnog cerijum(IV)-oksida i sintetizovana stabilna koloidna disperzija cerijum(IV)-oksida, u koncentracijama 2 i 5 g dm<sup>-3</sup>. Ispitivan je uticaj načina mešanja rastvora za taloženje na svojstva dobijenih kompozitnih prevlaka: mešanje magnetnom mešalicom i ultrazvukom (ultrazvučno kupatilo i ultrazvučna sonda različite snage). Svojstva kompozitnih prevlaka poređena su sa svojstvima čistih Zn-Co legura.

Oblik i veličina čestica određivani su transmissionom elektronskom mikroskopijom (TEM) i skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM). Kristaliničnost, čistoća i fazni sastav korišćenih izvora čestica ispitivani su metodom rendgenske difrakcije (XRD). Veličina i raspodela čestica, kao i stabilnost rastvora za taloženje nakon dodavanja čestica, ispitivana je metodom dinamičkog rasejanja svetlosti (DLS). Metodom fotoelektronske spektroskopije X-zraka (XPS) određen je sadržaj Ce<sup>3+</sup> jona, kao i odnos Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup> u korišćenim česticama. Optička svojstva su ispitivana apsorpcionom i reflektujućom spektroskopijom ultraljubičaste i vidljive spektralne oblasti (UV-vis).

Pokazano je da su čestice cerijum(IV)-oksida, bez obzira na izvor, sferičnog oblika, nanometarske veličine. Rezultati dobijeni SEM, TEM i DLS metodama pokazuju da nanometarske cerijum(IV)-oksid čestice imaju veliki afinitet ka aglomeraciji, posebno čestice komercijalnog praha. Sintetizovana koloidna disperzija imala je ravnomerniju raspodelu čestica manjih dimenzija u odnosu na komercijalni prah i manju sklonost ka aglomeraciji. Rastvori za taloženje u kojima je kao izvor čestica korišćena sintetizovana koloidna disperzija cerijum(IV)-oksida, su bili manje polidisperznosti i stabilniji u odnosu na rastvore za taloženje sa komercijalnim prahom kao izvorom cerijum(IV)-oksid čestica. Rezultati XPS merenja pokazali su da je sadržaj Ce<sup>3+</sup> jona 27%, a odnos Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup> u sintetizovanim česticama 0,37. Rezultati UV-vis merenja pokazuju da se energetske proces povećava smanjenjem veličine čestica.

Snimanjem polarizacionih krivih taloženja ispitivan je uticaj prisustva sekundarne faze (čestica) na sam proces taloženja Zn-Co legure. Morfologija kompozitnih prevlaka i matrice ispitivana je skenirajućom elektronskom mikroskopijom, hemijski sastav energentskom disperzijom X-zraka (EDS), kristalna struktura, orijentacija i veličina kristala difrakcijom X-zraka (XRD), a korozijska postojanost i efekat samozalečenja različitim elektrohemijским metodama (spektroskopija elektrohemijske impedancije, određivanjem raspodele potencijala na površini).

Taloženje kobalta je ubrzano prisustvom čestica u rastvoru za taloženje, ali prisustvo i ugradnja čestica ne menja sam mehanizam taloženja Zn-Co legure, koji je bio anomalnog tipa bez obzira na izvor čestica. Rezultati su pokazali da ugradnjom čestica u Zn-Co matricu dolazi do poboljšanja morfologije, kompaktnosti i korozijske otpornosti prevlaka. Taloženje prevlaka manjim gustinama struje (1 i 2 A dm<sup>-2</sup>) pokazalo se kao najpogodnije za dobijanje prevlaka sa većim sadržajem čestica i boljom morfologijom. Mešanje rastvora za taloženje pokazalo se kao veoma bitan faktor koji utiče na svojstva kompozitnih i Zn-Co prevlaka. Upotreba ultrazvuka tokom taloženja dovela je do poboljšanja svojstava ispitivanih prevlaka u odnosu na mešanje magnetnom mešalicom. Pored toga, izbor izvora ultrazvuka utiče na konačna svojstva prevlaka. Upotreba ultrazvučne sonde dovela je do poboljšanja morfologije, kompaktnosti, raspodele čestica u kompozitnim prevlakama, ali i do povećanja korozijske otpornosti u agresivnoj hloridnoj sredini. Pored izvora ultrazvuka, rezultati su pokazali da je potrebno izvršiti optimizaciju i snage primenjenog ultrazvuka. Korozijska otpornost prevlaka bila je najveća kada je za mešanje rastvora za taloženje primenjen ultrazvuk snage 20 W cm<sup>-2</sup>. Nanokompozitne Zn-Co-CeO<sub>2</sub> prevlake pokazale su se kao korozijsko postojanije u odnosu na Zn-Co prevlake. Na osnovu rezultata spektroskopije elektrohemijske impedancije tokom vremena izlaganja prevlaka rastvoru NaCl, ali i rezultata raspodele potencijala na površini prevlake sa i bez defekta, zaključeno je da kompozitne prevlake imaju samozalećujuća svojstva u rastvoru 3% NaCl, zahvaljujući prisustvu čestica cerijum(IV)-oksida. Izračunati procenat samozalečenja veštačkog defekta bio je 73,28% nakon 2 časa u 3% NaCl.

**Ključne reči:** nanokompozitne prevlake; elektrohemijsko taloženje; nanočestice; cerijum(IV)-oksid; korozijska otpornost; efekat samozalečenja.

**Naučna oblast:** Tehnološko inženjerstvo

**Uža naučna oblast:** Hemijsko inženjerstvo

**UDK broj:**

# ELECTROCHEMICAL DEPOSITION AND CHARACTERIZATION OF Zn-Co-CeO<sub>2</sub> NANOCOMPOSITE COATINGS

---

## ABSTRACT

Composite coatings were deposited galvanostatically, at deposition current densities in the range of 1 – 12 A dm<sup>-2</sup>. The influence of type of particles source, as well as its concentration, on the properties of the deposited nanocomposite coatings were examined. The commercial powder and synthesized stable colloidal dispersion were used and compared as a source of CeO<sub>2</sub> particles in the plating solution. Particles concentrations in plating solution were 2 and 5 g dm<sup>-3</sup>. The influence of different agitation mode (magnetic stirring and ultrasound stirring) on the nanocomposite properties was studied. The properties of composite coatings were compared to the matrix, pure Zn-Co alloy.

Particles size and shape were determined by transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM). Crystallography, purity and phase composition of the used ceria particles were examined by X-ray diffraction (XRD). Particles distribution in plating solution was determined by dynamic light scattering method (DLS). The Ce<sup>3+</sup> content and Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup> ratio was determined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The optical properties were studied by UV-vis spectroscopy.

All particles used, regardless on the ceria source, were spherical and nanometric. The SEM, TEM and DLS results showed high tendency of nanometric particles to agglomeration, especially in the case of commercial ceria powder. Synthesized colloidal dispersion had smaller and more uniform particles distribution compared to commercial powder. Also, the polydispersity index was lower and stability of plating solution containing ceria sol was enhanced compared to plating solutions with ceria powder as a source of particles. The Ce<sup>3+</sup> content was 27%, and Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup> ratio 0.37, as shown by XPS results. The band gap value was influenced by particles size: the smaller the particles size the higher the band gap value.

The influence of particles on metal matrix deposition was studied by polarization curves recorded in different plating solutions and under different mixing conditions. The shape of the polarization curves showed that mechanism of Zn-Co electrodeposition did not change in the presence of particles. The composite coatings and metal matrix morphology was studied by scanning electron microscopy. The chemical composition of all coating was determined by energy dispersive X-ray spectroscopy. Crystal size and texture of the coatings was determined based on X-ray diffraction results. The corrosion resistance of composite coatings and self-healing effect were examined by electrochemical methods, electrochemical impedance spectroscopy and scanning Kelvin probe, in chloride – rich environment.

The cobalt deposition was enhanced when particles were present in the plating solution, but Zn-Co deposition mechanism did not change, i.e. it was of anomalous type, independently on particles source. The morphology, compactness and corrosion resistance of the metal matrix was enhanced by particles incorporation. The lower deposition current

densities (1 and 2 A dm<sup>-2</sup>) were beneficial to particles incorporation and coatings morphology. The agitation of the plating solution showed to be important factor in composite and Zn-Co alloy production. The ultrasound applied during the electrodeposition was beneficial to coatings properties compared to magnetic stirring. The source of ultrasound influenced the coatings properties as well. The better morphology, compactness, particles distribution and corrosion resistance were achieved by ultrasound horn as a source of ultrasound during electrodeposition. The ultrasound power was also optimized and the best coatings properties were achieved when 20 W cm<sup>-2</sup> of ultrasound power was applied. The nanocomposite Zn-Co-CeO<sub>2</sub> coatings showed enhanced corrosion resistance compared to Zn-Co metal matrix. Based on the results of electrochemical impedance spectroscopy and scanning Kelvin probe, it was found that nanocomposite coatings exhibit the self-healing effect in 3% NaCl, due to presence of ceria particles. The self-healing efficiency was 73.28% after 2 hours in 3% NaCl solution.

**Key words:** nanocomposite coatings; electrochemical deposition; nanoparticles, ceria; corrosion resistance; self-healing effect.

**Scientific field:** Technology engineering

**Scientific subfield:** Chemical engineering

**UDC number:**



## Sadržaj:

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DEO .....	4
2.1. KLASIFIKACIJA I DOBIJANJE KOMPOZITA .....	4
2.2. ELEKTROHEMIJSKO TALOŽENJE KOMPOZITA .....	5
2.2.1. Teoretski osnovi elektrohemijuskog taloženja .....	6
2.2.2. Mehanizam elektrohemijuskog taloženja kompozitnih prevlaka .....	9
2.3. UTICAJ PARAMETARA TALOŽENJA NA DOBIJANJE KOMPOZITNIH PREVLAKA.....	17
2.3.1. Uticaj sastava rastvora za taloženje .....	17
2.3.2. Uticaj različitih parametara taloženja .....	20
2.4. MATERIJALI ZA PROIZVODNJU KOMPOZITA.....	32
2.4.1. Kompoziti sa aluminijumskom osnovom.....	33
2.4.2. Kompoziti sa magnezijumom kao metalnom osnovom.....	35
2.4.3. Kompoziti sa niklom kao metalnom osnovom.....	36
2.4.4. Kompoziti sa cinkom kao metalnom osnovom .....	39
2.5. METODE KARAKTERIZACIJE KOMPOZITA .....	44
2.5.1. Neelektrohemijske metode karakterizacije prevlaka legura .....	44
2.5.2. Elektrohemijuske metode karakterizacije kompozita.....	49
3. EKSPERIMENTALNI DEO .....	57
3.1. Taloženje Zn-Co legure i Zn-Co-CeO <sub>2</sub> kompozita .....	57
3.2. Sinteza koloidne disperzije cerijum(IV)-oksida .....	59
3.3. Karakterizacija čestica cerijum(IV)-oksida .....	59
3.4. Određivanje morfologije, hemijskog sastava i strukture prevlaka .....	60
3.5. Merenje potencijala otvorenog kola i polarizaciona merenja.....	61
3.6. Spektroskopija elektrohemijuske impedancije (SEI).....	61
3.7. Određivanje raspodele potencijala na površini prevlaka ( <i>Scanning Kelvin Probe</i> ).....	62
4. REZULTATI I DISKUSIJA .....	63
4.1. Karakterizacija čestica cerijum(IV)-oksida (CeO <sub>2</sub> ).....	63

4.2. Stabilnost rastvora za taloženje kompozitnih prevlaka .....	68
4.3. Elektrohemijsko taloženje Zn-Co legure i Zn-Co-CeO <sub>2</sub> kompozitnih prevlaka.....	72
4.4. Uticaj gustine struje taloženja i načina mešanja na dobijanje i karakteristike Zn-Co-CeO <sub>2</sub> kompozitnih prevlaka .....	73
4.4.1. Taloženje Zn-Co-CeO <sub>2</sub> kompozitnih prevlaka uz magnetno mešanje rastvora .....	73
4.4.2. Taloženje Zn-Co-CeO <sub>2</sub> kompozitnih prevlaka uz ultrazvučno mešanje rastvora.....	80
4.5. Elektrohemijsko taloženje i karakterizacija Zn-Co legure i Zn-Co-CeO <sub>2</sub> kompozitnih prevlaka, uz mešanje rastvora za taloženje ultrazvučnim kupatilom.....	87
4.5.1. Morfologija i hemijski sastav Zn-Co i Zn-Co-CeO <sub>2</sub> prevlaka.....	87
4.5.2. Hrapavost Zn-Co i Zn-Co-CeO <sub>2</sub> prevlaka.....	89
4.5.3. Kristalna struktura Zn-Co i Zn-Co-CeO <sub>2</sub> prevlaka.....	90
4.5.4. Koroziorna postojanost Zn-Co i Zn-Co-CeO <sub>2</sub> prevlaka.....	91
4.5.5. Određivanje raspodele potencijala na površini Zn-Co i Zn-Co-CeO <sub>2</sub> prevlaka .....	97
4.5.6. SKP linijsko skeniranje defekta na Zn-Co-CeO <sub>2</sub> (CeO <sub>2</sub> sol) kompozitnoj prevlaci...	100
4.6. Elektrohemijsko taloženje i karakterizacija Zn-Co i Zn-Co-CeO <sub>2</sub> prevlaka dobijenih uz mešanje rastvora ultrazvučnom sondom.....	102
4.6.1. Uticaj primenjene snage ultrazvuka na morfologiju i hemijski sastav Zn-Co i Zn-Co-CeO <sub>2</sub> prevlaka .....	102
4.6.2. Uticaj primenjene snage ultrazvuka na kristalnu strukturu Zn-Co i Zn-Co-CeO <sub>2</sub> prevlaka.....	107
4.6.3. Uticaj primenjene snage ultrazvuka na koroziону otpornost Zn-Co i Zn-Co-CeO <sub>2</sub> prevlaka.....	112
5. ZAKLJUČAK .....	118
6. LITERATURA .....	121
BIOGRAFIJA KANDIDATA .....	132
ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ .....	133
ИЗЈАВА О ИСТОВЕТНОСТИ ШТАМПАНЕ И ЕЛЕКТРОНСКЕ ВЕРЗИЈЕ ДОКТОРСКОГ РАДА .....	134
ИЗЈАВА О КОРИШЋЕЊУ .....	135
ОЦЕНА ИЗВЕШТАЈА О ПРОВЕРИ ОРИГИНАЛНОСТИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ.....	137

## 1. UVOD

Čelik je jedan od najvažnijih konstrukcionih materijala koji zahvaljujući dobrim mehaničkim i fizičkim svojstvima (laka obrada, čvrstoća, elastičnost, relativno niska cena) ima široku primenu u industriji. Veliki nedostatak ovog konstrukcionog materijala je njegova hemijska nepostojanost u mnogim korozionim sredinama [1, 2]. Zaštita čelika od korozije primenom metalnih prevlaka cinka i legura cinka je odavno poznata. Standardni elektrohemijski potencijal rastvaranja gvožđa je pozitivniji od standardnog elektrohemijskog potencijala cinka, te cink u ovom galvanskom spregu predstavlja žrtvujuću anodu i rastvara se u prisustvu korozionog agensa. Ovaj način zaštite naziva se katodna ili protektorska zaštita metala od korozije. Međutim, vek trajanja prevlaka cinka bez naknadne obrade nije dug, pa se vrlo često primenjuju postupci dodatne obrade, dodatni slojevi hromatnih ili fosfatnih prevlaka, čime se usporava korozija prevlake cinka na čeliku. Takođe, jedan od uspešnih načina da se produži vek trajanja samih prevlaka cinka je legiranje cinka. Danas se najčešće upotrebljavaju legure cinka sa metalima trijade gvožđa, kao što su nikal, kobalt i gvožđe, koji imaju bolja svojstva i duži vek trajanja u poređenju sa prevlakama čistog cinka [3-5].

Kako je nakon prilično intenzivnog razvoja novih metalnih materijala kroz tehnike legiranja interesovanje u ovoj oblasti padalo, tako su istraživanja intermetalnih jedinjenja i kompozita postajala sve interesantnija. Intenzivan razvoj nanotehnologije poslednjih decenija, kao i zahtevi industrije za razvojem novih materijala sa poboljšanim svojstvima, dovelo je do stvaranja kompozitnih materijala sa metalnom osnovom. Ovi inovativni materijali imaju gotovo neograničene mogućnosti primene u inženjerstvu materijala, jer se njihova svojstva lako mogu prilagoditi primeni. Kompoziti se sastoje od osnove i dispergovane druge faze (vlakana, viskera ili čestica). Mikroskopska struktura kompozita je drugačija od strukture legure ili intermetalnih jedinjenja, koji predstavljaju smeše na atomskom nivou. Svojstva kompozitnih materijala sa metalnom osnovom su određena kombinacijom gradivnih komponenata kao i njihovih interfaznih karakteristika. Da bi se dobila zahtevana svojstva vrlo često se mora izvršiti optimizacija određenih parametara procesa, te ova oblast zahteva poznavanje više oblasti nauke [6-8]. Kompozitni materijali se mogu dobiti na više načina, kao što su fizičko taloženje iz parne faze (engl. *physical vapor deposition* (PVD)), hemijsko taloženje iz parne faze (engl. *chemical vapor deposition* (CVD)), nanošenje plazma-sprej postupkom i dr. Elektrohemijsko taloženje kompozita sa metalnom osnovom daje mogućnost rada na sobnoj temperaturi, laku kontrolu debljine prevlake, nanošenja kompozitnih prevlaka na kompleksne oblike, ne zahteva skupu opremu, što predstavlja prednosti u odnosu na ostale pomenute metode dobijanja ovih materijala [9]. Na proces elektrohemijskog taloženja kompozitnih prevlaka utiču brojni parametri, kao što su sastav rastvora za taloženje (koncentracija jona metala i čestica), karakteristike čestica (veličina, oblik, površinsko naelektrisanje), prisustvo specijalnih dodataka, pH rastvora za taloženje, parametri taloženja (režim taloženja, potencijal ili gustina struje taloženja, temperatura, mešanje i dr.), kao i geometrija samih elektroda ili kupatila. Uticaj navedenih parametara se mora proveriti za svaki

sistem, te je bitno izvršiti optimizaciju procesnih parametara da bi se dobila zadovoljavajuća svojstva konačnog proizvoda – kompozitne prevlake. Veliki problem u procesu elektrohemijškog taloženja kompozitnih prevlaka je mala disperziona stabilnost čestica u rastvorima za taloženje usled njihove visoke jonske jačine [10]. Zbog toga je veliki izazov izbeći aglomeraciju čestica u takvim medijima. Najčešće metode za sprečavanje/smanjenje aglomeracije čestica su mehaničko mešanje, mokro mlevenje sa kuglama, pre i/ili tokom procesa taloženja [11]. U poslednje vreme ultrazvučno mešanje [12] se pojavilo kao efikasan metod za sprečavanje aglomeracije čestica i poboljšanje svojstava nanokompozitnih prevlaka. Ultrazvuk primenjen tokom taloženja može poboljšati prenos mase i naelektrisanja, čime se postiže veće iskorišćenje struje, kao i čišćenje katode od mehurića vodonika, što utiče na smanjenje poroznosti prevlake. Upotreba ultrazvuka omogućava bolje dispergovanje čestica u rastvoru i pospešuje deaglomeraciju, posebno kada se koriste vrlo male čestice (manje od 100 nm). Pored toga, upotreba ultrazvuka utiče na kvalitet i svojstva proizvedenih kompozitnih prevlaka, jer pospešuje ugradnju čestica u prevlaku, menja mikrostrukturu i smanjuje veličinu zrna [11].

Za razliku od Zn-kompozitnih prevlaka, mali broj radova je objavljen o kompozitnim prevlakama sa Zn-legurama kao matricom. Među Zn legurama uglavnom su ispitivane Zn-Ni kompozitne prevlake [13-15], a samo par radova je dostupno o Zn-Co kompozitnim prevlakama [16]. S druge strane, Zn-Co prevlake sa malim sadržajem Co pokazuju dobru korozionu stabilnost [3, 17], što ih kvalifikuje kao dobru alternativu za kratkotrajne cink prevlake.

Cilj rada je ispitivanje elektrohemijškog dobijanja i karakterizacija Zn-Co-CeO<sub>2</sub> nanokompozitnih prevlaka. Takođe, potrebno je definisati optimalne uslove elektrohemijškog taloženja (gustine struje, temperature, sadržaja čestica CeO<sub>2</sub>, načina mešanja) kako bi se dobile Zn-Co-CeO<sub>2</sub> kompozitne prevlake što boljih svojstava, uz korišćenje različitih izvora sekundarne faze cerijum (IV)-oksida.

Dva izvora sekundarne faze su ispitivana, komercijalni prahi sintetisani sol cerijum (IV)-oksida (CeO<sub>2</sub>), kao i dva načina mešanja rastvora za taloženje, mešanje magnetnom mešalicom i ultrazvukom (ultrazvučno kupatilo i ultrazvučna sonda različite snage). Svojstva sekundane faze, cerijum(IV)-oksid, ispitivane su različitim metodama. Oblik čestica je ispitivan transmissionom elektronskom mikroskopijom (TEM) i skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM). Veličina i raspodela veličina čestica u rastvoru za taloženje merena je metodom dinamičkog rasejanja svetlosti (DLS). Snimanjem polarizacionih krivih taloženja ispitivan je uticaj prisustva sekundarne faze na sam proces taloženja Zn-Co legure. Morfologija prevlaka je ispitivana skenirajućom elektronskom mikroskopijom, hemijski sastav energetskom disperzijom X-zraka (EDS), kristalna struktura, orijentacija i veličina kristala difrakcijom X-zraka (XRD), a koroziona postojanost različitim elektrohemijškim metodama (spektroskopija elektrohemijske impedanse, određivanjem raspodele potencijala na površini). Nakon utvrđivanja optimalne koncentracije čestica i gustine struje taloženja (na osnovu morfologije i korozione postojanosti), dobijene kompozitne prevlake su dalje analizirane i poređene sa metalnom matricom, Zn-Co legurom. Ceo put izrade ove teze zasnovan je na rešavanju sledećih pitanja, koja do sada nisu jasno objašnjena u literaturi:

P1: Kako interakcije između čestica i elektrolita utiču na elektrohemijsko taloženje i kako se ti efekti mogu kontrolisati?

P2: Kako različiti izvori  $\text{CeO}_2$  čestica utiču na taloženje čestica i svojstva kompozitnih prevlaka?

P3: Koji će uslovi taloženja dovesti do stvaranja Zn-Co- $\text{CeO}_2$  kompozitnih prevlaka sa najboljim svojstvima (morfologija, sadržaj čestica, koroziona postojanost)?

P4: Kakva je veza između prisustva i raspodele čestica cerijum(IV)-oksida u prevlaci sa mehanizmom zaštite čelika od korozije?

## 2. TEORIJSKI DEO

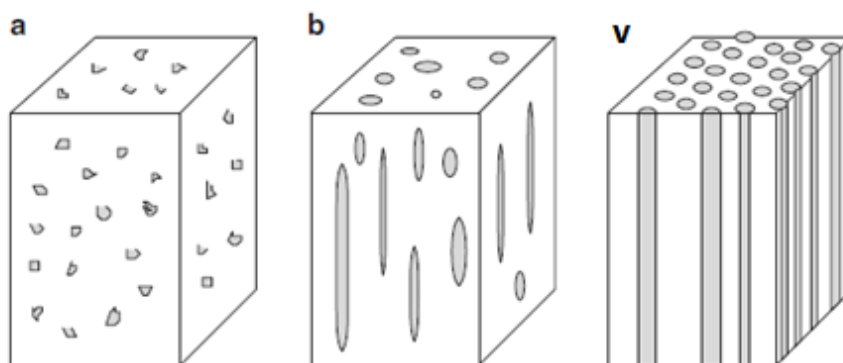
### 2.1. KLASIFIKACIJA I DOBIJANJE KOMPOZITA

Kompoziti su u literaturi definisani kao „materijali dobijeni kombinacijom materijala koji imaju različita svojstva i oblike, u cilju dobijanja novih svojstava koje svaki od sastavnih elemenata ne poseduje” [8]. Upotreba pojma kompozit često pretpostavlja da su poboljšana fizička svojstva, jer je glavni tehnološki cilj dobijanje materijala sa poboljšanim fizičkim svojstvima u odnosu na svojstva komponenata. Kompozitni materijali imaju heterogenu strukturu sastavljenu od dve ili više faza [8].

Na osnovu tipa osnovnog materijala, odnosno matrice, kompoziti se dele na šest grupa [8]:

1. kompoziti sa metalnom osnovom;
2. kompoziti sa plastičnom osnovom;
3. kompoziti sa keramičkom osnovom;
4. kompoziti sa staklenom osnovom;
5. kompoziti čija je osnova intermetalno jedinjenje;
6. ugljenik ojačan ugljeničnim vlaknima.

Druga podela kompozita je na osnovu oblika sekundarne faze koja se koristi. Tako postoje kompoziti sa kontinualnim (neprekidnim) vlaknima, kompoziti sa diskontinualnim vlaknima i kompoziti ojačani česticama (slika 1).



Slika 1. Klasifikacija kompozita prema vrsti ojačivača: a) kompoziti sa česticama, b) kompoziti sa diskontinualnim vlaknima i v) kompoziti sa kontinualnim vlaknima [8].

Najvažnije karakteristike kompozita sa metalnom osnovom su:

1. veća jačina i elastičnost u odnosu na ostale metalne materijale,
2. veća termička stabilnost i provodljivost u odnosu na ostale vrste kompozita,

3. meke metalne matrice ojačane čvrstim keramičkim česticama imaju dobru otpornost na habanje,
4. mali toplotni koeficijent širenja,
5. velika električna provodljivost.

Za proizvodnju kompozita sa metalnom osnovom razvijen je veliki broj postupaka [8] koji se grubo mogu klasifikovati u četiri kategorije:

1. Postupci u čvrstom stanju (mešanje se vrši sa matričnim metalom u čvrstom stanju, što uključuje i metalurške metode u prahu i metode pomoću metalnih folija, npr. metalurgija praha, mehaničko legiranje, difuzno vezivanje, površinska oksidacija i dr.);
2. Postupci u tečnom stanju (metalna matrica je u čvrstom stanju, npr. infiltracija pod pritiskom, livenje kompozita, nanošenje sprejom, centrifugalno livenje i dr.);
3. Postupci u gasnom stanju (fizičko taloženje iz parne faze, hemijsko taloženje iz parne faze);
4. *In-situ* postupci (nitridizacija, solidifikacija, elektrohemijsko taloženje kompozita i dr.).

Navedena podela postupaka je označena kao „gruba podela“ iz razloga što postoji veliki broj postupaka za dobijanje kompozita i pojedine metode se mogu svrstati u više grupa. Na primer, u metodi difuzionog vezivanja, da bi se dobili kompoziti ojačani vlaknima, vlakna se nanose termičkim raspršivanjem, spajaju se i sinteruju pod pritiskom na visokoj temperaturi. Ova metoda mogla bi se svrstati u kategorije 1 i 2. Prilikom proizvodnje kompozita, bilo kojim od navedenih postupaka, najvažnije je voditi računa o dobrom vezivanju metalne matrice i sekundarne (dispergovane) faze. Izbor postupka za proizvodnju kompozitnog materijala zavisi od mehaničkih i hemijskih svojstava sekundarne faze i matrice, dužine i veličine vlakana, slaganja vlakana i željenog rasporeda vlakana, veličine, oblika i raspodele čestica. Potrebno je poznavanje termodinamičkih i kinetičkih parametara mogućih reakcija matrica-sekundarna faza i radne temperature kojoj će kompoziti biti podvrgnuti.

## 2.2. ELEKTROHEMIJSKO TALOŽENJE KOMPOZITA

Elektrohemijski procesi se odavno upotrebljavaju u industriji. Elektrohemijsko taloženje je proces u kom se taloži prevlaka metala ili legure redukcijom metalnih jona na provodan supstrat pomoću električne energije. Elektrohemijskim taloženjem moguće je dobiti čiste metale, legure i metalne kompozite. Elektrohemijski dobijene prevlake mogu promeniti termička, magnetna i optička svojstva površine. Kompoziti se mogu dobiti elektrohemijskim putem i ova metoda ima niz prednosti u odnosu na ostale pomenute metode dobijanja kompozita sa metalnom osnovom [18]. Neke od prednosti su:

1. niski troškovi,
2. visoka čistoća,
3. industrijska primenljivost,
4. mogućnost kontrole sastava,

5. mogućnost nanošenja kompozitne prevlake na kompleksne oblike,
6. veća brzina taloženja,
7. manja poroznost,
8. mogućnost taloženja na veliki broj različitih supstrata.

Elektrohemijsko taloženje kompozita podrazumeva istovremeno taloženje metalne matrice i ugrađivanje sekundarne faze (obično čestica) koja je dispergovana u rastvoru za taloženje, što dovodi do stvaranja kompozita sa poboljšanim ili potpuno novim svojstvima. Konačna svojstva kompozitnih prevlaka zavise od kombinacije i čestica i metalne matrice, a u idealnom slučaju to je kombinacija najboljih svojstava matrice i čestica. Veliki broj metala je ispitivan u svojstvu metalnih matrica, međutim, nikel, cink i bakar su najviše proučavane metalne matrice, jer su to metalne prevlake koje imaju najširu industrijsku primenu. Svojstva kompozitnih prevlaka su zavisna od vrste ugrađenih čestica. Ugradnja keramičkih čestica kao što su  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [19-22],  $\text{SiC}$  [23-25],  $\text{CeO}_2$  [26-29],  $\text{SiO}_2$  [14, 30, 31],  $\text{TiO}_2$  [32, 33] i  $\text{WC}$  [34-36] za rezultat ima očvršćavanje metalnog sloja i poboljšanje otpornosti na koroziju i habanje, dok bi ugradnja politetrafluoroetilena (teflona, PTFE) [36] ili  $\text{MoS}_2$  [37] mogla smanjiti trenje dobijenog kompozita. S druge strane, postoji mogućnost dodavanja mikrokapsula koje sadrže tečnosti određene namene, što dodatno povećava oblasti primene kompozita. Npr. dodavanje kapsula koje sadrže inhibitore korozije koji se oslobađaju tokom abrazije ili površinskog oštećenja znatno proširuje mogućnost primene kompozita u koroziono agresivnim sredinama. Jedinstvena funkcionalna svojstva kompozitnih prevlaka potiču ne samo iz prisustva čestica, već i iz mikrostrukturnih promena matrice izazvanih ugradnjom čestica u metalni sloj tokom procesa elektrokristalizacije [24].

### 2.2.1. Teoretski osnovi elektrohemijskog taloženja

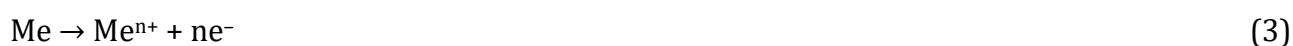
Elektrohemijsko taloženje [38] predstavlja taloženje metalne prevlake na provodnu katodu elektrolizom rastvora elektrolita, na sobnoj temperaturi i normalnom pritisku. Na katodi se odigrava elektrohemijska reakcija:



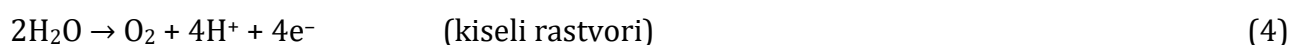
Ukoliko je potencijal na kojem se metal taloži negativniji od ravnotežnog potencijala za izdvajanje vodonika iz datog rastvora, na katodi se može odigrati i elektrohemijska reakcija izdvajanja vodonika:



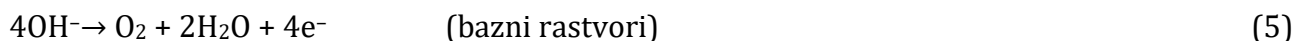
Anoda može biti od istog metala koji se taloži, tako da je reakcija na anodi rastvaranje metala:



Anode mogu biti i od nerastvornog materijala odnosno, inertne anode. Zavisno od pH rastvora za taloženje, reakcije koje se odigravaju na nerastvornoj anodi mogu biti:







U elektrohemijskoj reakciji taloženja metala iz vodenog rastvora hidratirani jon metala, koji se nalazi u rastvoru, ugrađuje se u kristalnu rešetku metala na katodi. To je složena reakcija čiji se mehanizam sastoji iz više stupnjeva:

1. transport hidratiranih jona metala iz dubine rastvora do elektrode (difuzijom, konvekcijom i migracijom, u zavisnosti od sastava rastvora i eventualnog mehaničkog mešanja elektrolita),
2. razmena elektrona između elektrode i jona (elektrohemijski proces),
3. delimičan gubitak hidratiranog omotača i formiranje atoma metala,
4. površinska difuzija atoma po površini elektrode do mesta ugradnje u kristalnu rešetku ili do mesta na kome se formira novi nukleus metala [38].

Elektrohemijskim taloženjem mogu se dobiti i legure metala. Dva jona metala mogu se istovremeno taložiti na katodi ukoliko je zadovoljen uslov sličnosti njihovih potencijala taloženja:

$$E_{M_1}^{\ominus} + \frac{RT}{n_{M_1}F} \ln a_{M_1} + \eta_{M_1} \approx E_{M_2}^{\ominus} + \frac{RT}{n_{M_2}F} \ln a_{M_2} + \eta_{M_2} \quad (6)$$

gde su:  $E_{M_1}^{\ominus}$  i  $E_{M_2}^{\ominus}$  standardni elektrodni potencijali metala koji čine leguru,  $a_{M_1}$  i  $a_{M_2}$  aktivnosti jona metala u rastvoru,  $\eta_{M_1}$  i  $\eta_{M_2}$  prenapetosti,  $n_{M_1}$  i  $n_{M_2}$  brojevi razmenjenih elektrona.

Postoji pet tipova taloženja legura i to su:

1. Pravilan tip taloženja (taloženje u uslovima difuzione kontrole procesa);
2. Nepravilan tip taloženja (taloženje u uslovima mešovite kontrole procesa iz rastvora kompleksinih jona);
3. Ravnotežni tip taloženja (odnos koncentracija dva metala u leguri je isti kao odnos koncentracija njihovih jona u rastvoru);
4. Anomalni tip taloženja (povlašćeno se taloži manje plemenit metal);
5. Indukovani tip taloženja (taloženje metala ili metaloida (W, Mo, Ge, Ti, P) koji se ne mogu samostalno redukovati iz vodenih rastvora, nego se talože uz pomoć indukujućeg metala (uglavnom metali trijade gvožđa)) [17].

Taloženje Zn-Co legure se odigrava po četvrtom tipu taloženja legura, anomalnom taloženju. Postoje različita objašnjenja pojave anomalnog taloženja Zn sa metalima trijade gvožđa. Neka od objašnjenja su:

1. Model hidroksidnog zaustavljanja. Usled izdvajanja vodonika tokom taloženja legure i porasta pH u blizini elektrode dolazi do izdvajanja  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  na katodi. Taloženje cinka se odigrava kroz sloj  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , a taloženje kobalta razelektrisanjem  $\text{Co}^{2+}$  jona kroz sloj  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . Tako se prvenstveno taloži cink, bez obzira na plemenitiji potencijal kobalta [17].

2. Po modelu oscilacije hidroksida debljina sloja hidroksida se periodično menja. Legura Zn-Co se i dalje taloži kroz sloj  $Zn(OH)_2$ , ali za razliku od objašnjenja modelom hidroksilnog zaustavljanja, sloj nije stalan nego je privremen. Ovaj model predlaže taloženje kroz dva stupnja. Prvi stupanj, taloženje Zn kroz sloj  $Zn(OH)_2$ , odnosno reakcija izdvajanja vodonika, koja se tokom taloženja istovremeno odigrava na negativnim potencijalima, dovodi do porasta pH u prielektrodnom sloju, a sa porastom pH dolazi do nastajanja hidroksida. Joni  $Zn^{2+}$  će pre formirati hidroksid nego joni  $Co^{2+}$ , tako da uz površinu elektrode nastaje  $Zn(OH)_2$ . Sloj hidroksida inhibira difuziju jona  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  i  $H^+$  do elektrode, ograničavajući tako direktnu redukciju  $Co^{2+}$  i  $Zn^{2+}$  jona i dalji porast pH vrednosti uz elektrodu. Talozenje cinka se odvija po reakciji:



Ova reakcija se odigrava na granici faza katoda/hidroksid brzinom jednakoj struji  $I_0$ . Ova struja se održava migracijom  $OH^-$  jona kroz sloj  $Zn(OH)_2$  do granice faza hidroksid/elektrolit, gde se odigravaju reakcije (8) i (9), brzinama  $I_1$  i  $I_2$ :



Zbir brzina  $I_1$  i  $I_2$  bi trebalo da odgovara brzini  $I_0$ . Pošto se reakcija (8) ne odigrava istom brzinom kao  $I_0$ , sloj  $Zn(OH)_2$  će se trošiti što dovodi do promene šeme taloženja.

Drugi stupanj je redukcija kobalta po mehanizmu normalnog taloženja. U ovom stupnju se katjoni favorizovano redukuju po sledećem nizu:  $H^+ > Co^{2+} > Zn^{2+}$ .

3. Po teoriji mešovitog potencijala izmerena struja u elektrohemijском sistemu je jednaka sumi parcijalnih anodnih i katodnih struja:

$$I = \sum I_{a,i} + \sum I_{k,i} \quad (10)$$

gde  $i$  označava parcijalne reakcije. Pri taloženju legura obično se razmatraju tri ili četiri parcijalne reakcije, jedna za svaku komponentu legure i jedna koja se odnosi na izdvajanje vodonika. Primena teorije mešovitog potencijala daje osnovu za razmatranje i termodinamičkih i kinetičkih faktora na rezultujući sastav legure. Vrlo često se hemijski sastav razlikuje od onog koji bi se očekivao na osnovu primenjenog rastvora za taloženje i on zavisi ne samo od termodinamičkih faktora nego i od kinetičkih (tipičan primer je anomalno taloženje).

4. Anomalno taloženje Zn-Co ili Zn-Ni legura može da se pripíše i činjenici da je gustina struje izmene za cink veća za četiri reda veličine od gustine struje izmene za kobalt ili nikel i da se usled toga, primenom gustina struje taloženja koje se uobičajeno koriste u praksi za taloženje legura, pre taloži Zn.
5. Inhibicija taloženja nikla je prouzrokovana cinkom koji se istaložio pri potpotencijalima. Tako nastao cink inhibira nastanak skupina nikla svojim taloženjem na supstratu, ili inhibira rast skupina interakcijom sa rastućim skupinama nikla. Ova inhibicija značajno povećava polarizaciju za taloženje nikla pri konstantnoj gustini struje i prouzrokuje anomalno taloženje [17].

## 2.2.2. Mehanizam elektrohemijskog taloženja kompozitnih prevlaka

U prvim istraživanjima u oblasti taloženja kompozitnih prevlaka više pažnje posvećeno je praktičnim problemima, a manje pažnje je posvećeno objašnjavanju mehanizma kodepozicije čestica sa metalim jonima. Prvo su predložena tri moguća mehanizma, i to: elektroforeza koju je predložio Withers 1962., mehanička ugradnja koju je predložio Martin 1964. i adsorpcija čestica na katodi koju je Brandes spomenuo 1967. godine [39]. Bilo je pokušaja merenja zeta-potencijala u razblaženim rastvorima [40], ali kako se u elektrohemijском taloženju kompozitnih prevlaka obično koriste rastvori velike jonske jačine, ekstrapolacija iz razblaženih rastvora ne daje pouzdane dokaze o mogućim elektroforetskim efektima. Na osnovu analize transporta mase u eksperimentima sa rotirajućom disk elektrodom, izračunato je da čestice neće doći do površine rotirajuće elektrode samo inercionim silama sve dok važi [39]:

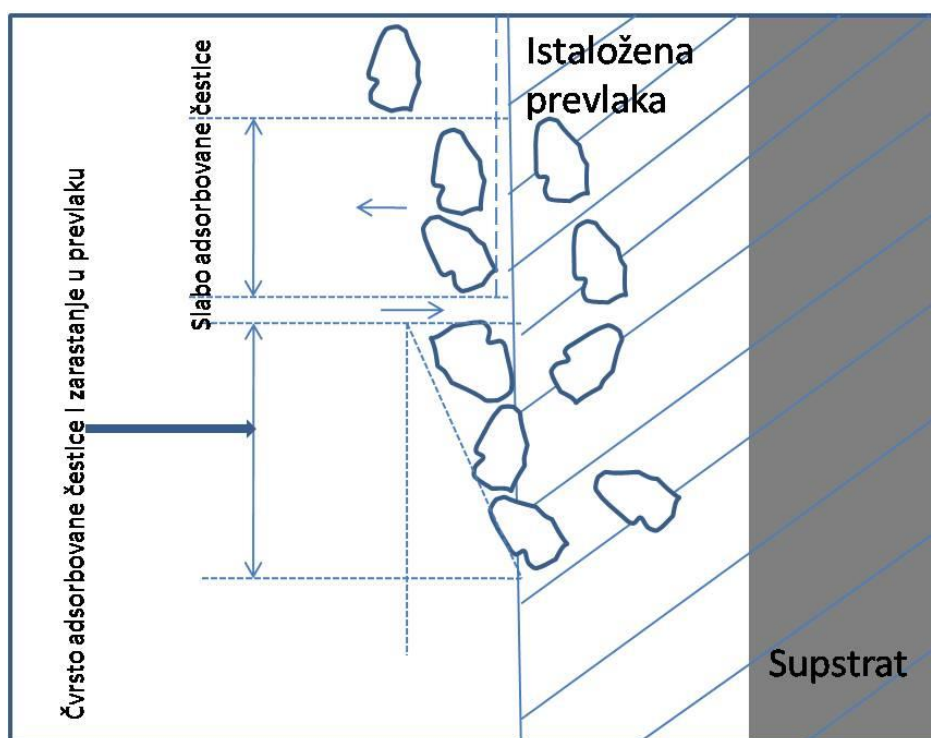
$$0,88\rho_c wd^2 v^{-1} < \frac{3}{4} \quad (11)$$

gde je  $\rho_c$  - specifična težina čestica,  $d$  - prečnik čestica,  $w$  - brzina rotacije elektrode i  $v$  - kinematska viskoznost. Istraživajući moguće adsorpcione efekte čestica na katodu pomoću privlačnih Van der Waals-ovih sila, došlo se do otkrića pozitivnog efekta monovalentnih katjona na proces kotaloženja, npr. joni talijuma drastično potpomažu ugradnju čestica iz  $\text{CuSO}_4$  rastvora [39]. Kako se prikupljalo sve više i više praktičnih podataka koji se tiču uticaja parametara elektrolize na ugradnju inertnih čestica sa metalima, bilo je nekoliko pokušaja da se eksperimentalni podaci objasne modelom [39]. Važan korak napred bio je matematički model izveden od Guglielmi-ja 1972. godine [41]. Konvekcijom i/ili difuzijom, u zavisnosti od hidrodinamičkih uslova u sistemu za taloženje i dimenzija čestica, dolazi do kretanja čestica prema površini katode. Elektromigracija takođe može biti značajna, u zavisnosti od naelektrisanja čestica. Sama ugradnja čestica u rastući metalni sloj može biti posledica fizičke ili hemijske adsorpcije ili elektrohemijske reakcije između adsorbovanih vrsta na površini čestice i rastućeg sloja metala. U nastavku biće dat hronološki pregled najprihvatljivijih mehanizama i njihove osnovne pretpostavke.

### 2.2.2.1. Guglielmi-jev model

Poznati mehanizam taloženja kompozitnih prevlaka dao je Guglielmi [41]. Predloženi mehanizam zasnovan je na dva uzastopna koraka adsorpcije. Pretpostavlja se da je prvi korak fizičkog karaktera i da se stvara sloj slabo adsorbovanih čestica na katodi, sa prilično visokim stepenom pokrivenosti. Drugi korak je elektrohemijske prirode, gde električno polje na granici faza elektroda/elektrolit pospešuje jaku površinsku adsorpciju čestica na katodi. Snažno adsorbovane čestice potom budu ugrađene pokrivanjem rastućim metalom. Što se tiče fizičkog značenja dva koraka adsorpcije, može se zaključiti da su u prvom inertne čestice i dalje presvučene tankim slojem adsorbovanih jona i molekula rastvarača, što u osnovi prikazuje interakciju između elektrode i čestica. U drugom koraku električno polje koje postoji na granici elektroda/elektrolit pomaže u uklanjanju adsorbovanih molekula rastvarača sa čestica, stvarajući tako jaču adsorpciju uz pomoć polja. Guglielmi tvrdi da postoji

analogija između dve pretpostavljene faze adsorpcije za čestice i adsorpcije jona u spoljnoj i unutrašnjoj Helmholtz-ovoj ravni elektrode. Šematski prikaz ovog modela dat je na slici 2.



Slika 2. Šematski prikaz Guglielmi-jevog modela.

### Matematički model

U svom radu Guglielmi [41] je dao detaljan matematički model pretpostavljenog dvostepenog mehanizama adsorpcije. Matematički model je proveren eksperimentalnim podacima, na primeru taloženja Ni sa česticama  $\text{TiO}_2$  (veličina čestica  $1\mu\text{m}$ ) i česticama  $\text{SiC}$  (veličina čestica  $2\mu\text{m}$ ). Na osnovu velike sličnosti krivih koje povezuju zapreminski procenat čestica ugrađenih u prevlaku ( $\alpha$ ) i zapreminski procenat čestica suspendovanih u rastvoru za taloženje ( $C$ ) sa dobro poznatom Langmuir-ovom adsorpcionom izotermom, Guglielmi je potvrdio prethodno objašnjeni mehanizam elektrohemijskog taloženja kompozitnih prevlaka, zasnovan na dva uzastopna koraka adsorpcije. Izvedene formule su:

$$\frac{C}{\alpha} = \frac{W i_o}{n F d v_o} \cdot e^{(A-B)\eta} \cdot \left( \frac{1}{k} + C \right) \quad (12)$$

$$\text{tg} \varphi = \frac{W i_o}{n F d v_o} \cdot e^{(A-B)\eta} \quad (13)$$

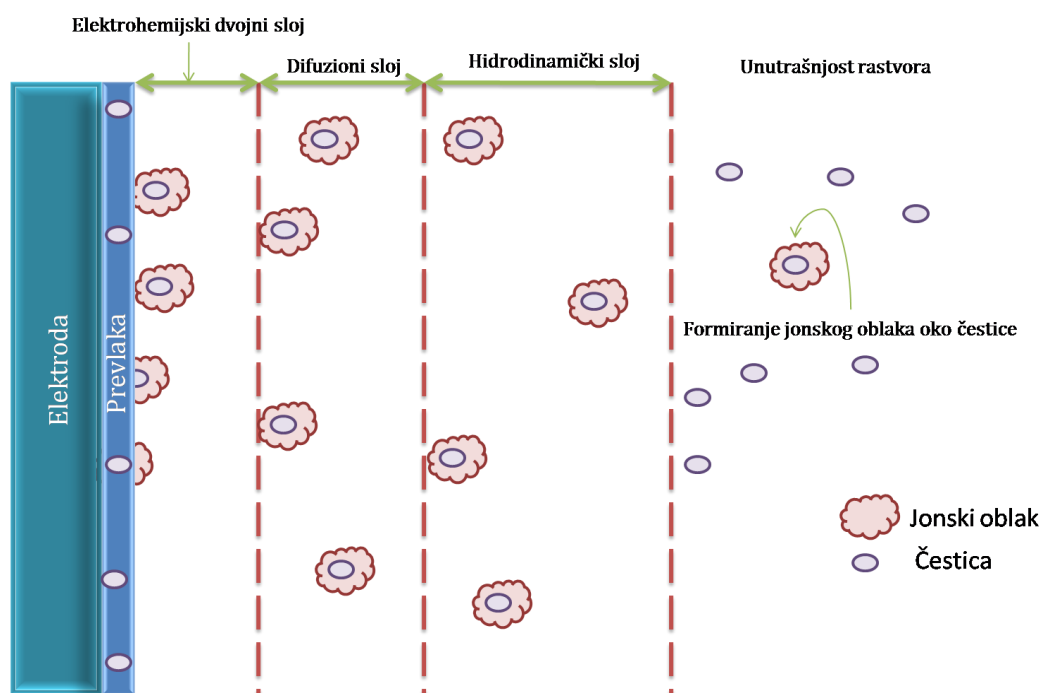
gde je:  $F$  - Faradejeva konstanta;  $n$  - valentnost taloženog metala;  $k$  - Langmuir-ova konstanta izoterme, u velikoj meri određena intenzitetom interakcije između čestica i katode;  $W$  - atomska masa taloženog metala;  $i_o$  - gustina struje izmene;  $d$  - gustina elektrohemijski istaloženog metala;  $i_{v_o}$ ,  $A$  i  $B$  konstante. Ovaj model je potvrđen i pri taloženju  $\alpha$  i  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  čestica sa bakrom iz kiselih rastvora bakar sulfata sa i bez dodavanja jona talijuma [42],

čestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sa niklom iz Watt-ovog elektrolita [43] i čestica  $\text{TiO}_2$  sa bakrom iz kiselog rastvora bakar sulfata [44]. Međutim, ovaj model ne uzima u obzir, i ne objašnjava, na koji način će važni procesni parametri kao što su hidrodinamika rastvora za taloženje, efekat veličine i pripreme čestica, pH i temperatura kupatila uticati na taloženje čestica u metalnu matricu.

#### 2.2.2.2. Celis-ov model

Celis [39] je predloženi mehanizam elektrohemijskog taloženja inertnih čestica sa metalima zasnovao na dva osnovna postulata:

1. Oko inertnih čestica formira se adsorbovani sloj jonskih vrsta u trenutku kada se čestice dodaju u rastvor za taloženje ili tokom prethodne obrade čestica u rastvoru.
2. Da bi se čestica ugradila u metalnu matricu potrebno je da dođe do redukcije dela adsorbovanih jonskih vrsta sa površine čestice. Čestice na svom putu od dubine rastvora do mesta ugradnje na aktivnoj površini katode, moraju proći kroz pet faza (slika 3):
  - a) adsorpcija jonskih vrsta na površini čestice;
  - b) kretanje čestice prisilnom konvekcijom prema hidrodinamičnom graničnom sloju na katodi;
  - c) difuzija čestice kroz difuzioni dvojni sloj;
  - d) adsorpcija čestice, još uvek sa njenim adsorbovanim jonskim oblakom, na površini katode;
  - e) redukcija dela adsorbovanih jonskih vrsta čime se čestica nepovratno ugrađuje u metalnu matricu.



Slika 3. Šematski prikaz Celis-ovog modela elektrohemijskog taloženja kompozitnih prevlaka [39].

Za definisanje modela pretpostavljeno je da postoje stacionarni uslovi, tako da tokom procesa ne dolazi do varijacija koncentracije, pritiska, temperature niti prenapetosti, da je čitava površina katode dostupna za rastvor za taloženje i za inertne čestice i da se održava dobra disperzija čestica u rastvoru za taloženje. U difuzionom sloju joni se difuzijom kreću prema katodi i istovremeno povlače inertne čestice na koje se adsorbuje određeni broj jona. Kada stignu do površine katode, joni se redukuju, pri čemu ne postoji razlika između slobodnih i adsorbovanih jonskih vrsta i obe se smatraju jednakim u pogledu procesa transporta i redukcije.

### Matematički model

U literaturi postoji izveden i objašnjen matematički model datog mehanizma [39], gde se navodi da su glavni parametri koji utiču i kontrolišu proces taloženja inertnih čestica zajedno sa metalnim jonima iz rastvora za taloženje sledeći:

1. gustina struje taloženja ili potencijaltaloženja;
2. adsorbovani sloj na površini čestice koji određuje verovatnoću ugradnje čestice;
3. sama čestica, u odgovarajućoj količini u suspenziji;
4. joni metala koji će se redukovati;
5. hidrodinamički uslovi koji u velikoj meri utiču na verovatnoću ugradnje čestica.

Matematički izraz koji određuje količinu ugrađenih čestica na osnovu ovog modela je:

$$w = \frac{W_{\xi} N_{\xi} P}{\Delta W_m + W_{\xi} N_{\xi} P} \cdot 100 \quad (14)$$

gde je:  $W_{\xi}$  - masa jedne čestice (kg),  $N_{\xi}$  - količina čestica koje prelaze difuzioni sloj na radnoj elektrodi po jedinici vremena i površina pri gustini struje  $i$ ,  $P$  - verovatnoća za ugradnju jedne čestice pri gustini struje  $i$ ,  $\Delta W_m$  - masa metalne matrice istaložene po jedinici vremena i površine pri gustini struje  $i$ . Predstavljeni model potvrđen je na primeru elektrohemijskog taloženja Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kompozitnih prevlaka iz kiselog sulfatnog rastvora i Au-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> iz cijanidnog rastvora.

#### 2.2.2.3. Fransaer-ov model

Fransaer i saradnici [45] su predložili model taloženja čestica sferičnog oblika sa metalima na rotirajućoj disk elektrodi koji je zasnovan na statističkoj metodi analiza putanje. Model je uzeo u obzir konvektivni transport mase i migraciju pod određenim silama, povezanu sa reakcijom na površini elektrode. Teorijska predviđanja ovog modela poređena su sa eksperimentalnim rezultatima taloženja sfernih polistirenskih čestica sa bakrom iz kiselog rastvora bakar sulfata. Ovaj model pretpostavlja da čestica ostaje na elektrodi ako je odnos normalne i tangencijalne sile koja deluje na česticu pri prvom udaru na površinu povoljan. Ako je ovaj uslov zadovoljen, čestica dovedena u kontakt sa elektrodom ima dovoljno šanse da ostane na elektrodi i da je prekrije rastući metal. Tangencijalne sile su odsutne u središtu rotirajuće disk elektrode, pa je brzina kotaloženja kontrolisana samo prenosom mase čestica prema elektrodi. Analiza i proračuni predstavljeni u njihovom radu ukazuju na to da je analiza

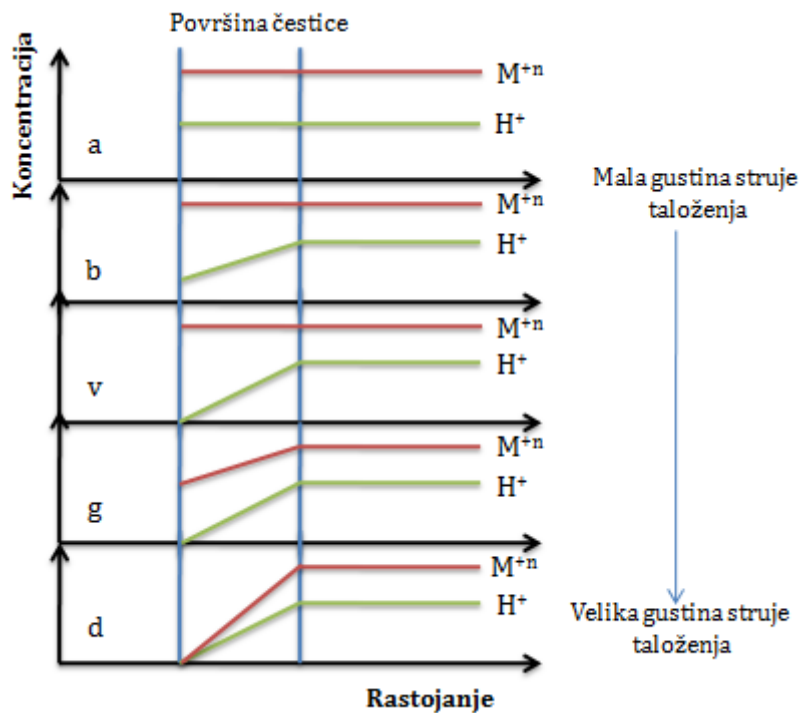
putanje adekvatna osnova za proučavanje elektrohemijskog taloženja čestica na rotirajućoj disk elektrodi. Poređenje eksperimentalnih rezultata sa teorijskim predviđanjima dokazuje da tangencijalna sila smicanja i brzina protoka fluida najviše utiču na ugradnju čestica. Autori su ukazali i na potrebu da bi model trebalo realno da prikaže polje protoka i da uključi efekat dolazećih čestica, koje nosi rastvor, na prethodno nataložene čestice. Čestice se kreću prema elektrodi konvekcijom, dok se delovanje dvojnog sloja i elektroforeza mogu zanemariti. U neposrednoj blizini elektrode formira se specifično polje sile usled interakcija između čestica i elektrode. Ova sila je identifikovana kao sila hidratacije koja se javlja u koncentrovanim elektrolitima, kakvi su rastvori za taloženje kompozitnih prevlaka [45].

#### 2.2.2.4. Hwang-ov model

Hwang i saradnici [46] su modifikovali Guglielmi-jev model i istraživali uticaj gustine struje taloženja na ugradnju inertnih čestica u metalnu matricu. Svoj model su ispitivali na slučaju taloženja Co-SiC kompozitnih prevlaka. Koliko će se čestica ugraditi u metalnu matricu zavisi od redukcije adsorbovanih jona sa površine čestice na katodi. Naime, dati model pretpostavlja da se adsorbovani sloj jonskih vrsta stvara oko inertnih čestica kad se čestice dodaju u rastvor za taloženje. Na svom putu od unutrašnjosti rastvora do elektrode inertne čestice prolaze kroz tri faze:

1. čestice se prenose prema katodi prvo prinudnom konvekcijom;
2. čestice, sa adsorbovanim jonskim oblakom, se slabo adsorbuju na površini katode;
3. čestice su nepovratno ugrađene u metalnu matricu redukcijom nekih od adsorbovanih jona sa njihove površine.

Ovim modelom pretpostavljeno je da su adsorbovane jonske vrste na površini čestice  $H^+$  i  $Co^{2+}$  joni. U ravnotežnom stanju, razvijaju se difuzioni sloj i profil koncentracije na površini čestice, kao što je prikazano na slici 4a. Kada je primenjena gustina struje mala, adsorbovani  $H^+$  joni na čestici se prvi redukuju. Gradijent koncentracije  $H^+$  jona na čestici se menja kako je prikazano na slici 4b. Povećavanjem gustine struje smanjuje se koncentracija  $H^+$  jona na čestici. Koncentracija  $H^+$  jona na čestici se približava nuli u graničnom slučaju (slika 4v). Ako se gustina struje dodatno poveća, dolazi do smanjenja koncentracije i  $H^+$  i  $Co^{2+}$  adsorbovanih jona na čestici. Nakon toga gradijenti koncentracije  $H^+$  i  $Co^{2+}$  jona su kao na slici 4g. Dakle, koncentracije  $H^+$  i  $Co^{2+}$  jona na površini čestica približavaju se nuli (slika 4d) [46].



Slika 4. Koncentracijski profili adsorbovanih jona na površini čestice u zavisnosti od gustine struje taloženja [46].

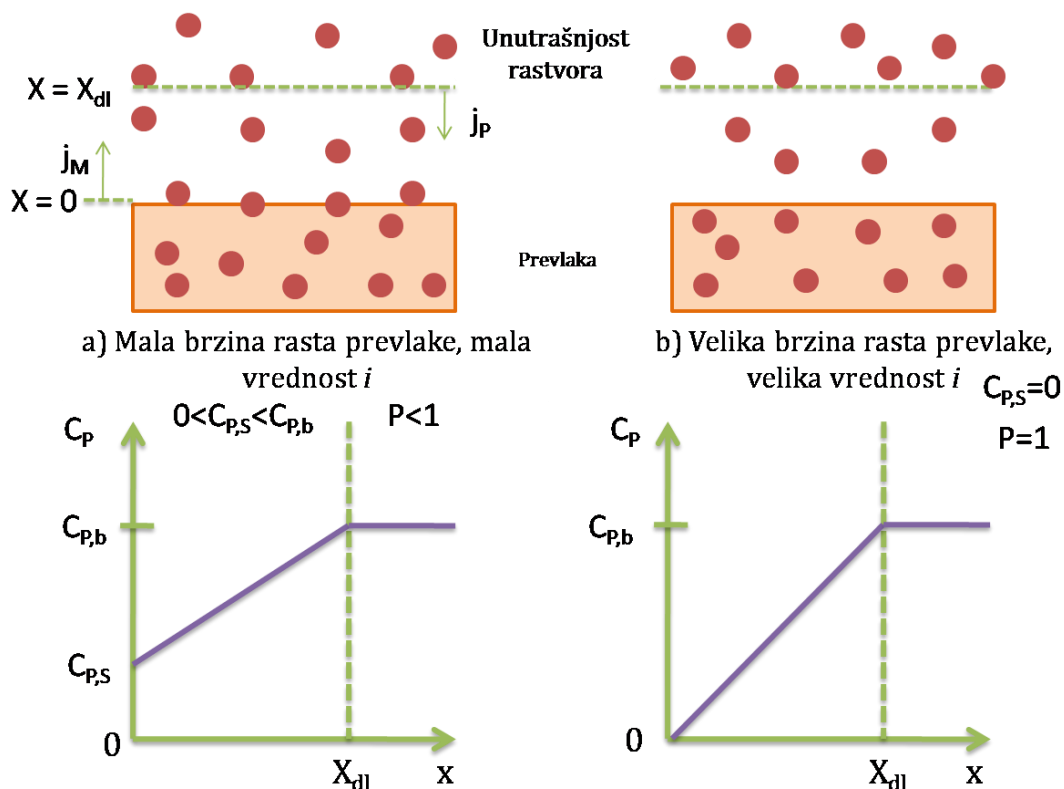
Maseni procenat ugrađenih čestica u metalnu matricu zavisi od brzine taloženja metalnih jona i brzine taloženja čestica. Iako joni metala do katode mogu doći iz rastvora za taloženje ili adsorbovanog jonskog oblaka oko čestice, oni uglavnom potiču iz rastvora za taloženje. Brzina taloženja čestica određena je smanjenjem adsorbovanih jona na površini čestice kada je ona slabo adsorbovana na katodu. Profili koncentracije jona na površini čestica menjaju se kao što je prikazano na slici 4. Ugradnja čestica u metalnu matricu uglavnom je određena brzinom redukcije adsorbovanih  $H^+$  jona sa njene površine u slučaju manjegustine struje taloženja, dok je pri velikim gustinama struje taloženja redukcija obe vrste adsorbovanih jona ( $H^+$  i  $Co^{2+}$ ) bitna za ugradnju čestica. Autori su dobili dobro slaganje modela i eksperimentalnih rezultata u slučaju taloženja Co-SiC kompozitnih prevlaka.

#### 2.2.2.5. Vareecken-ov model

Ovaj model [47] pretpostavlja da se transport čestica prema katodi dešava pod kontrolom konvektivne difuzije, uzimajući u obzir i hidrodinamiku sistema i da se ugradnja čestica povećava sa vremenom zadržavanja čestice na površini katode. Model je zasnovan na taloženju Ni- $Al_2O_3$  kompozitne prevlake na rotirajućoj disk elektrodi. Ovaj model se može koristiti samo za čestice manje od  $1 \mu m$  zbog toga što u slučaju čestica velikih dimenzija drugi efekti, poput konvekcije i gravitacione sile, postaju važni i moraju se uzeti u razmatranje. Brzina rasta metalne prevlake određena je gustom struje taloženja, dok je protok čestica do površine prevlake zavisen od brzine rotacije elektrode, koncentracije čestica u rastvoru i gustine struje taloženja. Brzina ugradnje čestica u prevlaku zavisi od vremena zadržavanja čestice na površini i brzine rasta metalne prevlake. Ugradnja čestica u rastući film dovodi do



smanjenja koncentracije čestica blizu površine filma, što dovodi do gradijenta koncentracije u difuznom sloju ( $x_{dl}$ ), kao što je prikazano na slici 5. Kada je brzina rasta metalne prevlake sporija u odnosu na vreme zadržavanja tada čestice mogu difundovati sa/po površine/i prevlake pre nego što se ugrade u rastući film (sliku 5a). U ovom slučaju je koncentracija čestica na površini manja od koncentracije čestica u rastvoru, ali nije nula. Kada je brzina rasta prevlake brža u poređenju sa vremenom zadržavanja čestica, sve čestice na površini će se ugraditi u prevlaku. U ovom graničnom slučaju koncentracija čestica na površini je nula (slika 5b). Dakle, verovatnoća da se čestica ugradi u rastuću metalnu prevlaku zavisi od brzine rasta filma, a time i od gustine struje taloženja. Verovatnoća inkorporacije čestica jednaka je jedinici kada je stopa rasta dovoljno visoka da se sve čestice „zarobe“ u prevlaci.



Slika 5. Šematski prikaz Vareaeken-ovog mehanizma elektrohemijskog taloženja kompozitnih prevlaka [47], gde je:  $C_{p,s}$  - koncentracija čestica na površini katode,  $C_{p,b}$  - koncentracija čestica u dubini rastvora,  $P$  - verovatnoća ugradnje čestica.

### Matematički model

Autori su odgovarajućim izvođenjem [47] dali i relaciju koja povezuje zapreminski procenat ugrađenih čestica ( $x_v$ ) sa gustinom struje taloženja ( $i$ ), brzinom rotiranja elektrode ( $w$ ) i koncentracijom čestica u rastvoru za taloženje ( $c_{p,b}$ ):

$$\frac{x_v}{(1 - x_v)} = \frac{4\pi r^3 z F N_A}{3V_{m,M}} \left( 1.554 D_p^{\frac{2}{3}} v^{-\frac{1}{6}} \right) (c_{p,b} - c_{p,s}) \frac{w^2}{i} \quad (15)$$

gde je:  $D_p$  - difuzioni koeficijent za čestice,  $c_{p,s}$  - koncentracija čestica na površini rastuće metalne prevlake,  $\nu$  - kinematski viskozitet rastvora,  $N_A$  - Avogadrov broj,  $V_{m,M}$  - molarna zapremina metala koji se taloži,  $z$  - valenca metala,  $F$  - Faradejeva konstanta i  $r$  - prečnik čestice.

#### 2.2.2.6. Berçot-ov model

Berçot i saradnici [48] su dali modifikaciju Guglielmi-jevog modela, jer Guglielmi-jev model nije uzimao u obzir hidrodinamičke uslove u rastvoru za taloženje kompozitnih prevlaka. Berçot je na primeru taloženja Ni-PTFE kompozitnih prevlaka, iz rastvora bez aditiva i uz mešanje rastvora za taloženje magnetnom mešalicom, proverio poklapanje sa Guglielmi-jevim modelom, a potom dao predlog modifikacije za hidrodinamičke uslove. Koristio je različitu koncentraciju čestica u rastvoru, od 5-50 g dm<sup>-3</sup>. Takođe, ispitivane su različite brzine mešanja, od 400-1000 o·min<sup>-1</sup> i gustine struje taloženja od 1-7 A dm<sup>-2</sup>. Autori su primetili da krive zavisnosti količine ugrađenih čestica u zavisnosti od koncentracije čestica u rastvoru imaju isti oblik, nezavisno od primenjene gustine struje taloženja, i da oblikom podsećaju na Langmuir-ovu izotermu (u skladu sa Guglielmi-jevim modelom). Takođe, količina ugrađenih čestica se smanjuje sa povećanjem gustine struje taloženja i porastom koncentracije čestica u rastvoru iznad 30 g dm<sup>-3</sup>. Količina čestica predviđena Guglielmi-jevim modelom je veća u odnosu na eksperimentalno dobijene rezultate. Na osnovu dobijenih rezultata, autori su doneli sledeće hipoteze [48] :

1. Postoji optimalna brzina ugradnje, koja je funkcija i koncentracije čestica u rastvoru i brzine mešanja.
2. Ova optimalna brzina ugradnje se povećava i sa koncentracijom čestica u rastvoru i sa brzinom mešanja elektrolita, do određene granice.
3. Pri velikoj brzini rotacije, koja odgovara jakom mešanju rastvora za taloženje, brzina ugradnje se smanjuje, bez obzira na koncentraciju čestica (PTFE).

Autori smatraju da su problemi povezani sa održavanjem čestica u suspenziji razlog ovog ponašanja. Zapravo, najznačajnija stopa inkorporacije za PTFE pri koncentraciji 10 g dm<sup>-3</sup> dobija se pri 500 o·min<sup>-1</sup>, dok se za koncentraciju od 30 g dm<sup>-3</sup> optimum dobija sa 700 o·min<sup>-1</sup>. Dakle, stvaraju se različiti hidrodinamički uslovi u zavisnosti od brzine magneta za mešanje. Pri konstantnoj koncentraciji čestica u rastvoru, kada je brzina magneta mala (npr. 400 o·min<sup>-1</sup>) i brzina ugradnje čestica je mala. Ovo odgovara laminarnom toku rastvora. Kada se brzina poveća na vrednosti od 500 do 800 o·min<sup>-1</sup>, postignuta je maksimalna ugradnja čestica. Ovo ukazuje na maksimalnu brzinu ugradnje koja odgovara prelaznom laminarno-turbulentnom toku. Daljim rastom brzine obrtaja magneta (iznad 800 o·min<sup>-1</sup>), tok postaje turbulentan i ugradnja čestica opada.

#### *Matematički model*

Već dat izraz za predviđanje ugradnje čestica u okviru Guglielmi modela, Berçot je modifikovao u:

$$\alpha = \frac{nFdV_o}{Mj_o^{B/A}} \cdot \frac{C}{\left(\frac{1}{k} + C\right)} \cdot j_c^{\left(\frac{B}{A}-1\right)} \cdot h \cdot f(\omega, C) \quad (16)$$

gde je:  $f(\omega, C)$  - funkcija iz koje se može odrediti eksperimentalnih krivih i  $h$  - konstanta koja je dostupna u opsegu prelaznog laminarno-turbulentnog toka.

Glavni nedostatak svih navedenih modela je činjenica da su ograničeni na specifične postavke eksperimenta na kojima su i zasnovani. Dakle, nijedan od navedenih modela mehanizama ne uzima u obzir baš sve kontrolišuće faktore koji se javljaju pri taloženju kompozitnih prevlaka, pa je potrebno dalje ispitivanje ove problematike.

## 2.3. UTICAJ PARAMETARA TALOŽENJA NA DOBIJANJE KOMPOZITNIH PREVLAKA

Na elektrohemijsko taloženje kompozitnih prevlaka i njihova svojstva utiču različiti parametri koji se najšire mogu podeliti u tri grupe:

1. Sastav rastvora za taloženje (koncentracija jona metala i čestica, karakteristike čestica (veličina, oblik, površinsko naelektrisanje), prisustvo kompleksirajućeg agensa, prisustvo specijalnih dodataka, pH i dr.);
2. Parametri taloženja (strujni režim, gustina struje taloženja, temperatura, mešanje i dr.);
3. Geometrija elektroda/elektrohemijske ćelije.

### 2.3.1. Uticaj sastava rastvora za taloženje

Postoji veliki broj rastvora za taloženje kompozitnih prevlaka. Razlog tome je to što se rastvor za taloženje bira na osnovu metalne matrice kompozita, a poznat je veliki broj rastvora za taloženje metala i legura metala. Koncentracija i tip soli metala, prisustvo specijalnih dodataka različitih namena, prisustvo kompleksirajućih agenasa, prisustvo pufera i pH vrednost rastvora su neki od parametara o kojima se vodi računa u cilju dobijanja što kvalitetnije metalne matrice [49]. Bitna karakteristika rastvora za taloženje je taložna moć, koja predstavlja sposobnost elektrolita da ravnomerno raspodeli istaloženi metal na katodi. Faktori koji utiču na taložnu moć su provodljivost rastvora, sastav rastvora, odnosno prisustvo različitih dodataka, i sporedne reakcije koje se odigravaju na katodi i anodi. Sastav rastvora za taloženje je uglavnom složen, jer pored osnovnog elektrolita i jona metala koji se taloži sadrži i različite dodatke koji doprinose postizanju traženog kvaliteta prevlake. Koncentracije jona metala za taloženje su uglavnom velike, bilo da su u pitanju prosti ili kompleksni joni. Glavne prednosti elektrolita koji sadrži kompleksne jone metala su bolja raspodela struje, što pruža mogućnost taloženja na supstrate složenih oblika, i visoke prenapetosti koje su neophodne za taloženje metala iz ovih elektrolita, kojima se postiže stvaranje sitnozrne prevlake. Kompleksirajuća sredstva se koriste da bi se potencijal taloženja metala učinio negativnijim. Od organskih dodataka uglavnom se koriste dodaci za sjaj, dodaci za poravnanje, dodaci koji utiču na strukturu prevlake, dodaci za poboljšanje kvašljivosti i dr. Koncentracija organskih dodataka u rastvoru je niska tako da je brzina njihove adsorpcije kontrolisana brzinom difuzijom iz dubine rastvora do površine katode [38].

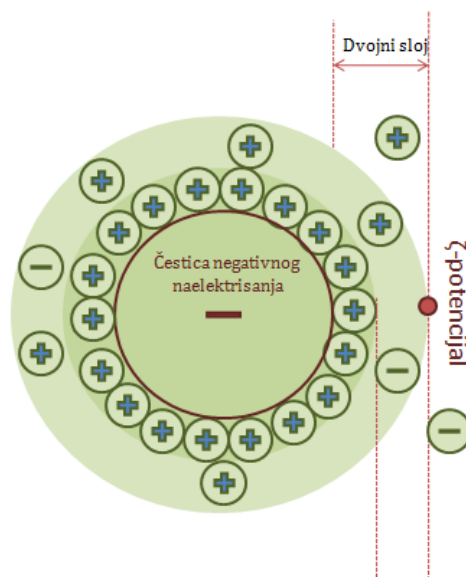
Sastav rastvora utiče na ugradnju čestica u metalnu matricu. Brzina ugradnje iste vrste čestica nije ista u svim rastvorima za taloženje. Npr. Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kompoziti zadovoljavajućeg kvaliteta se dobijaju upotrebom bakar cijanidnog rastvora, dok kompozit dobijen upotrebom sulfatnog rastvora nema dobra svojstva. Upotrebom dodataka za sjaj i poboljšanje kvašljivosti uglavnom se pospešuje ugradnja čestica [50, 51].

Pored izbora najboljih uslova za dobijanje metalne matrice, izbor tipa čestica, njihovog oblika, koncentracije i veličine je ključan za dobijanje dobrih osobina kompozitnih prevlaka. Bolji kvalitet kompozitnih prevlaka dobija se upotrebom nano-čestica umesto čestica mikronskih dimenzija. Upotrebom nanometarskih SiC čestica (20 nm) morfologija i tvrdoća Ni-SiC kompozitne prevlake je bolja u poređenju sa kompozitnom prevlakom dobijenom ugradnjom mikrometarskih čestica [49]. Verovatnoća adsorpcije i ugradnje čestica u metalnu matricu je proporcionalna koncentraciji čestica u rastvoru za taloženje. Eksperimentalni rezultati pokazuju da se sadržaj čestica u metalnoj matrici povećava povećanjem sadržaja čestica u rastvoru sve do postizanja tačke zasićenja, koja zavisi od rastvora, temperature i parametara taloženja. Vrednost tačke zasićenja se razlikuje za različite sisteme i određuje se empirijski [18]. Npr. povećanje koncentracije SiC čestica u rastvoru za taloženje Zn-SiC kompozitne prevlake sa 5 na 10 g dm<sup>-3</sup>, pratilo je povećanje sadržaja čestica u prevlaci. Daljim povećanjem koncentracije čestica u rastvoru na 15 g dm<sup>-3</sup> sadržaj čestica u prevlaci je drastično smanjen [52].

Nema mnogo radova koji ispituju uticaj oblika čestica na taloženje kompozita sa metalnom osnovom. Utvrđeno je da se sadržaj Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> čestica u nikel matrici povećava sledećim redosledom: vlakna, nepravilni oblici, sferne čestice. Oblik čestica određuje specifičnu površinu čestica i navedeni redosled odgovara smanjenju specifične površine. Količina jona adsorbovanih na česticama i samim tim jačina adsorpcije katoda/čestica će se razlikovati za različite oblike čestica [53].

### *Površinsko naelektrisanje čestica*

Nakon dodavanja čestica u rastvor dolazi do različitih interakcija između površine čestice i rastvora. Čestica/rastvor interakcije određene su veličinom čestice i karakteristikama njene površine, provodljivosti i sastava rastvora. Kao što je pomenuto u poglavlju 2.2.2., različiti joni iz rastvora mogu da se adsorbuju na površinu čestice, zavisno od njenog površinskog naelektrisanja. Tako adsorbovani joni na površini čestice čine njen jonski omotač. Na površini čestica mogu biti prisutne razne nečistoće (nastale usled prethodne obrade čestica ili nusproizvodi nastali tokom sinteze) koje mogu reagovati sa rastvorom i na taj način ga kontaminirati. Interakcije između rastvora i čestica mogu smanjiti stabilnost rastvora, dovesti do aglomeracije i samim tim uticati na smanjenje ugradnje čestica u metalnu matricu. Određivanjem vrednosti zeta(ζ)-potencijala može se proceniti stabilnost suspenzije čestica. Zeta-potencijal predstavlja potencijal na spoljašnjem Helmholtz-ovom sloju jonskog omotača stvorenog oko čestice (slika 6) i zavisi od jonske jačine elektrolita, temperature, prisustva dodataka [54, 55].



Slika 6. Šematski prikaz jonskog oblaka oko čestice sa negativnim naelektrisanjem [54].

Da bi obrazovale stabilnu disperziju, čestice moraju imati apsolutnu vrednost  $\zeta$ -potencijala  $\geq 30$  mV, a u slučaju manjih vrednosti ( $|\zeta\text{-potencijal}| < 30$  mV), čestice će imati tendenciju ka aglomeraciji, a onda i taloženju. Pri taloženju kompozitnih prevlaka pozitivno površinsko naelektrisanje podstiče ugradnju čestica u metalnu matricu. Npr. negativno naelektrisane čestice aluminijum-oksida se mnogo teže kreću prema katodi u poređenju sa pozitivno naelektrisanim istim česticama. Zeta ( $\zeta$ ) potencijal je kvantitativna mera površinskog naelektrisanja čestica. Vrednost  $\zeta$ -potencijala  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  u rastvoru bakar-sulfata se povećava sa povećanjem koncentracije rastvora, dok se  $\zeta$ -potencijal  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  smanjuje sa povećanjem koncentracije bakar-sulfata [50]. Zbog ovakve razlike u površinskom naelektrisanju  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  se taloži lakše u odnosu na  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Dodatak  $\text{Ti}^+$  i TEPA u rastvor za taloženje dovodi do povećanja sadržaja čestica aluminijum-oksida u matrici. Merenjem  $\zeta$ -potencijala pre i nakon dodavanja ovih promotera taloženja, utvrđeno je da njihovo prisustvo znatno povećava vrednosti površinskog naelektrisanja čestica. Dodavanje  $\text{Cl}^-$  jona u rastvor za taloženje  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dovodi do inhibicije ugradnje čestica zato što se vrednosti  $\zeta$ -potencijala čestica pomeraju u negativniju oblast u prisustvu ovog anjona. Čestice koje su površinski naelektrisane grade stabilnije suspenzije, jer se međusobno odbijaju i time se sprečava stvaranje aglomerata [50]. Prisustvo površinski aktivnih materija u rastvoru za taloženje može da potpomogne ugradnju čestica, pogotovo katjonske površinski aktivne materije. Adsorpcijom na površini čestice, katjonske površinske materije čine čestice pozitivno naelektrisanim, što potpomaže stabilnost rastvora i ugradnju u rastući sloj metala na katodi, jer se čestice istog naelektrisanja međusobno odbijaju, a suprotnog privlače. Pri taloženju Ni-PTFE kompozita u prisustvu katjonski i nejonski aktivnih materija postignut je sadržaj čestica čak 70% [55].

Soccol i saradnici su ispitivali uticaj površinskog naelektrisanja na brzinu ugradnje  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaF}_2$  i sintetisanih  $\text{K}_{1.33}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  čestica tokom taloženja nikla, bakra i cinka iz sedam različitih rastvora za taloženje, u alkalnoj i kiselj sredini. Površinsko naelektrisanje čestica kontrolisano je dodavanjem potencijalno određujućih jona koji su elektrohemijski neaktivni

(BaCl<sub>2</sub> i K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> su korišteni za čestice BaSO<sub>4</sub>, Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> i NH<sub>4</sub>F za čestice CaF<sub>2</sub> i KCl za sintetisane K<sub>1.33</sub>Mn<sub>8</sub>O<sub>16</sub> čestice). Uticaj pozitivnog površinskog naelektrisanja ispitivan je na osnovu eksperimenta sa česticama BaSO<sub>4</sub>. Efekat negativnog površinskog naelektrisanja je ispitivan na osnovu eksperimenta sa CaF<sub>2</sub> i K<sub>1.33</sub>Mn<sub>8</sub>O<sub>16</sub> česticama. Sadržaj čestica u metalnoj matrici se povećavao sa povećanjem vrednosti ζ-potencijala i smanjivao sa smanjenjem vrednosti ζ-potencijala [56]. Međutim, postoje i kontradiktorni podaci, da površinsko naelektrisanje ne utiče na ugradnju čestica, odnosno da čestice ne moraju biti pozitivno naelektrisane da bi došlo do kotaloženja [55]. Bund i saradnici [57] su u svom istraživanju taloženja Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kompozitnih prevlaka dokazali da se negativno naelektrisane čestice glinice (alkalni pirofosfatni rastvor) ugrađuju u znatno većoj meri u odnosu na pozitivno naelektrisane čestice glinice (kiseli sulfamatni rastvor). Autori smatraju da čestice u alkalnom elektrolitu nose negativno naelektrisanje zbog specifične adsorpcije anjona (citratni, pirofosfatni). U procesu taloženja katoda nosi negativan višak naelektrisanja, a u elektrohemijском dvojnóm sloju se stvara višak pozitivnog naelektrisanja. Negativno naelektrisane čestice privlači pozitivni višak naelektrisanja u elektrohemijском dvojnóm sloju. Kada čestica uđe u elektrohemijски dvojni sloj elektrode, jonski oblak specifično adsorbovanih anjona će se ukloniti i čestica će se brzo ugraditi u rastuću metalnu matricu [57].

### *Vrednosti pH rastvora*

Ukoliko je niska pH vrednost rastvora za taloženje dolazi do intenzivnog izdvajanja vodonika na katodi, a sa druge strane suviše velike vrednosti pH dovode do stvaranja nerastvornih hidroksida na površini elektrode. Zbog toga se mora pronaći optimalna vrednost pH koju treba održavati tokom taloženja. Održavanje željene pH vrednosti rastvora za taloženje postiže se upotrebom pufera. Borna kiselina se često koristi kao pufer u rastvorima za taloženje legura cinka i nikla. Borna kiselina je slaba kiselina sa vrednošću logaritamske konstante disocijacije pK=9,00. Prisustvo ove kiseline u rastvorima za taloženje legura cinka povećava gustinu nukleacije na površini supstrata i iskorišćenje struje, a takođe sprečava izdvajanje vodonika [38].

Primeri uticaja pH rastvora na taloženje su brojni. Na primer, pH vrednosti ispod 2 dovode do oštrog pada sadržaja aluminijum-oksida i silicijum-karbida u nikl matrici, dok porast vrednosti pH ne utiče na sadržaj ovih čestica; kada je pH vrednost rastvora nikla sa SiC česticama ispod 2 iskorišćenje struje taloženja Ni drastično opada [55].

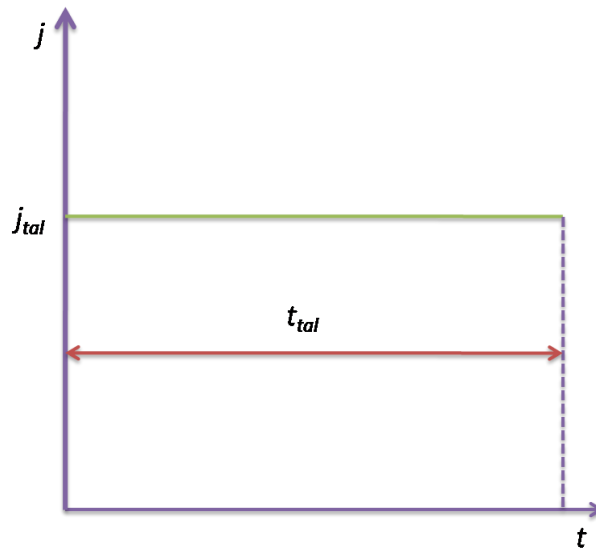
## **2.3.2. Uticaj različitih parametara taloženja**

### **2.3.2.1. Uticaj strujnog režima i gustine struje taloženja**

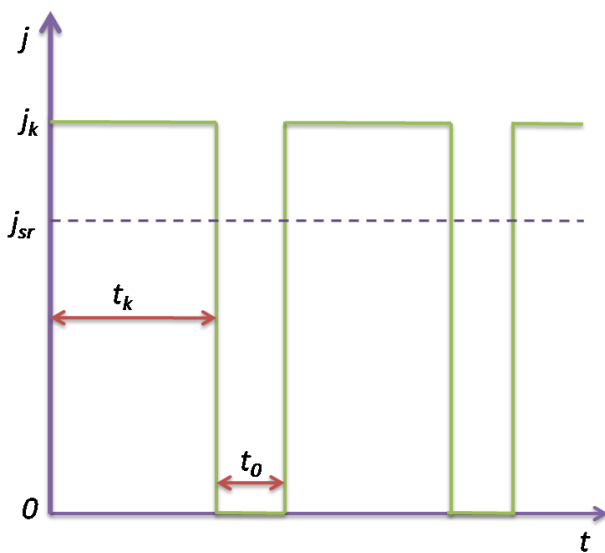
Pored najčešće primenjivanog konstantnog režima struje (galvanostatski, slika 7a), kompozitne prevlake se mogu dobiti i periodično promenljivim režimom elektrolize. Navedeni režimi elektrohemijskog taloženja su prikazani na slici 7. Periodično promenljivi režim karakteriše signal (struje ili napona) koji periodično pulsira u zavisnosti od vremena. Talozenje periodično promenljivom brzinom može poboljšati kvalitet galvanskih prevlaka

(niža poroznost i sitnozrnija struktura). U praksi su šire zastupljena tri tipa periodično promenljivog režima taloženja:

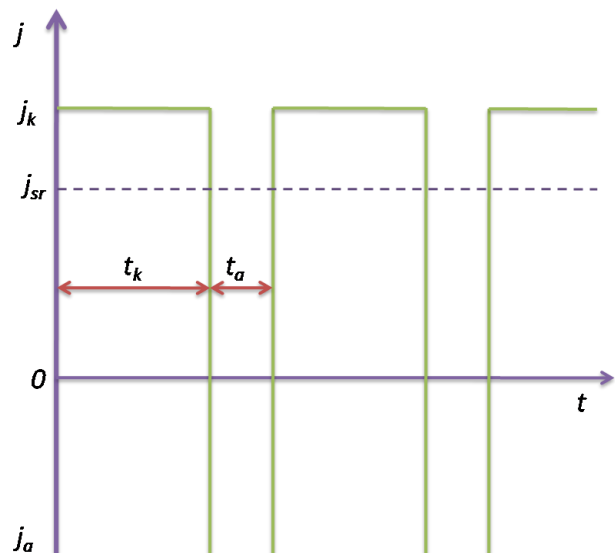
1. Pulsirajuća struja, koja se sastoji od pravougaonog impulsa katodne struje praćenim periodima bez struje (pauzama). Definisana je gustinom katodne struje ( $j_k$ ), vremenom katodnog taloženja ( $t_k$ ) i vremenom pauze tokom koga kroz sistem ne prolazi struja ( $t_p$ ) (slika 7b).
2. Reversna struja, koja je definisana gustinom katodne struje, vremenom katodnog taloženja, gustinom anodne struje ( $j_a$ ) i vremenom anodnog rastvaranja ( $t_a$ ) (slika 7v).
3. Naizmenična struja superponirana na konstantu [58] (slika 7g).



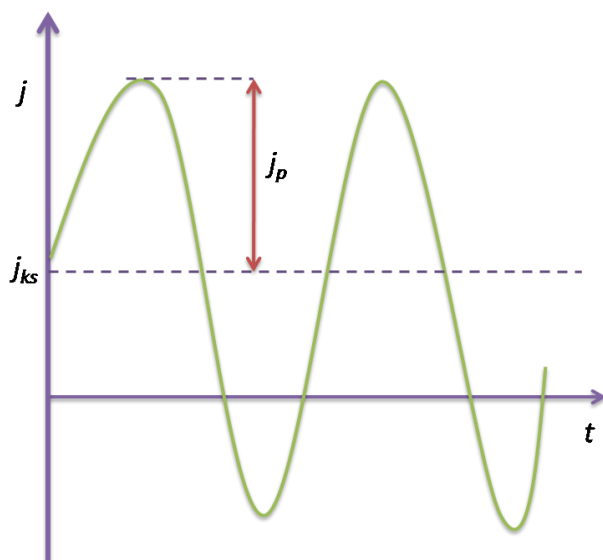
a)



b)



v)



g)

Slika 7. Šematski prikaz režima elektrohemijskog taloženja: a) režim konstantne struje, b) pulsirajuća struja, v) reversna struja, g) naizmjenična struja superponirana na konstantu.

Režim elektrohemijskog taloženja direktno utiče na elektrokristalizaciju metala i proces kotaloženja čestica [49, 59, 60]. Čestice takođe mogu uticati na raspodelu struje, utičući na elektrokristalizaciju metala. Na primer, provodljive čestice mogu prouzrokovati dendritičan rast i samim tim veliku poroznost metala [60, 61]. Neki autori tvrde da upotrebom pulsirajuće ili reversne struje dolazi do poboljšanja ugradnje i većeg sadržaja čestica u kompozitnoj prevlaci u poređenju sa galvanostatskim taloženjem [62-64]. Međutim, i oko ove teme su mišljenja podeljena. Galvanostatsko taloženje je najčešće korišćena tehnika za dobijanje kompozita a jedan od glavnih parametara koji određuju količinu čestica ugrađenih u metalnu matricu je gustina struje taloženja [49, 65, 66]. Međutim, teško je uspostaviti direktnu vezu između gustine struje taloženja i sadržaja čestica u prevlaci, jer ona može široko da varira u zavisnosti od vrste čestica. Sadržaj čestica obično raste sa povećanjem gustine struje i sadržaja čestica u rastvoru za taloženje dok se ne postigne tačka zasićenja [49], ali to nije uvek slučaj, jer se sadržaj čestica u prevlaci može kontinuirano smanjivati ili dostići maksimum sa porastom gustine struje [66]. Tuaweri i saradnici [65] su ispitivali uticaj gustine struje ( $1-5 \text{ A dm}^{-2}$ ) i koncentracije čestica u rastvoru ( $13-52 \text{ g dm}^{-3}$ ) na sadržaj  $\text{SiO}_2$  u Zn-Ni matrici i utvrdili su nepravilne zavisnosti. Maksimalan sadržaj čestica u matrici dobijen je pri gustini struje od  $3 \text{ A dm}^{-2}$  i koncentraciji čestica u rastvoru za taloženje od  $40 \text{ g dm}^{-3}$ . Sajjadnejad i saradnici [52] su pokazali da porast koncentracije čestica u kupatilu za taloženje sa  $5$  na  $10 \text{ g dm}^{-3}$  povećava brzinu ugradnje SiC u Zn matricu. Suprotno tome, veće koncentracije čestica u rastvoru za taloženje ( $15 \text{ g dm}^{-3}$ ) su dovele do pada brzine ugradnje čestica zbog prisutne aglomeracije čestica. Veći sadržaj čestica u metalnoj matrici ne mora nužno rezultirati boljim karakteristikama prevlake. Na primer, ugradnja SiC u Zn matricu je ubrzala rastvaranje matrice [52]. Guo i saradnici [67] u svom istraživanju dobili su maksimalan sadržaj čestica u prevlaci pri gustini struje od  $8 \text{ A dm}^{-2}$ , ali sa daljim porastom gustine struje taloženja, brzina



ugradnje čestica je usporena, a svojstva prevlake pogoršana. Povećanje gustine struje može pokazati negativan uticaj na brzinu ugrađivanje čestica, kao u slučaju kompozitnih Zn-SiC prevlaka [25], gde se sadržaj čestica smanjio porastom gustine struje taloženja sa 8 na 12 A dm<sup>-2</sup>. Pri velikim gustinama struje taloženja dolazi do brzog rastvaranja anode i bržeg transporta metalnih jona ka katodi u poređenju sa transportom čestica (mešanjem rastvora za taloženje) [25]. S druge strane, previše mala gustina struje takođe nije korisna za ugradnju čestica. Saha i Khan [68] su pokazali da je gustina struje taloženja 1 A dm<sup>-2</sup> efikasnija za ugradnju Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u poređenju sa 0,5; 2 i 3 A dm<sup>-2</sup>. Pri malim gustinama struje taloženja, ugradnja čestica je smanjena zbog manjeg iskorišćenja struje [68]. Promene u brzini ugradnje čestica sa promenom gustine struje taloženja ukazuju da različiti faktori, poput brzine taloženja metala na katodi, oblika čestica, mešanja, elektrostatičke interakcije između naelektrisanih čestica i katode, igraju važnu ulogu u taloženju kompozita sa metalnom osnovom. Dakle, potrebno je odrediti optimalnu gustinu struje i sastav kupatila za taloženje kako bi se dobila optimalna koncentracija čestica u prevlaci.

### *Uticaj temperature*

Temperatura rastvora za taloženje utiče na provodljivost, prenapetost reakcija na elektrodama, koeficijente difuzije jona u rastvoru i adsorpciju organskih dodataka. Povišenjem temperature povećava se provodljivost elektrolita i smanjuje prenapetost odigravanja reakcija na elektrodama. Smanjenje prenapetosti taloženja metala i povećanje koncentracije metalnih jona uz elektrodu pospešuje stvaranje krupnozrnog taloga metala. Povišenje temperature dovodi do intenzivnijeg izdvajanja vodonika ukoliko do izdvajanja vodonika dolazi paralelno sa taloženjem metala. Adsorpcija organskih dodataka, čiji je zadatak najčešće stvaranje sitnozrne prevlake, smanjuje se sa povišenjem temperature. Dobra strana povišenja temperature je rad sa većim gustinama struje. Da bi se odredila optimalna temperatura elektrolita treba uskladiti zahteve u pogledu kvaliteta prevlake i brzine njenog formiranja. To zavisi od vrste prevlake i njene namene, pa se radne temperature elektrolita kreću u širokom opsegu [38].

Temperatura nema jednoznačan uticaj na brzinu ugradnje čestica u metalnu matricu prilikom taloženja kompozita. Sadržaj ugrađenih čestica aluminijum-oksida u nikel matricu ne zavisi od temperature. Kada je u pitanju hrom matrica, povećanjem temperature do 50 °C sadržaj grafita se povećava, a sadržaj aluminijum-oksida smanjuje, dok za oba kompozita dalje povećanje temperature ne donosi promenu u sadržaju čestica [49, 50]. S druge strane, zabeleženo je kontinuirano povećanje ugradnje TiC u nikel matricu sa porastom temperature. Ova raznolikost u efektima temperature rastvora za taloženje je rezultat različitih parametara koji zavise od temperature, a koji utiču na ugradnju čestica. Sastav površine čestica, viskoznost i gustina elektrolita i reakcije taloženja metala, menjaju se u zavisnosti od temperature. Snižena adsorpcija jona na čestici, a posebno snižena adsorpcija H<sup>+</sup> jona, uzrok je smanjene ugradnje Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> čestica u hrom matricu sa povećanjem temperature. Međutim, efekat promena adsorpcije jona je mali u poređenju sa promenama u prenosu mase čestica usled smanjene gustine i viskoznosti elektrolita i promena u sastavu i morfologiji metalne

površine. Povećanje ugradnje TiC česticu u nikl matricu sa porastom temperature praćeno je promenom morfologije i boje prevlake [53].

### *Mešanje rastvora za taloženje*

U mirnom elektrolitu dolazi do smanjenja koncentracije jona metala uz površinu katode što može dovesti do dendritičnog rasta kristala. Usled prirodne konvekcije dolazi do raslojavanja elektrolita, smanjenja provodljivosti, a time i neravnomerne raspodele struje. Osim toga, u mirnom elektrolitu se sporije odvajaju mehurići vodonika sa površine katode koji mogu dovesti do nastajanja neravne i krte prevlake. Sve ovo se može ublažiti mešanjem elektrolita [38, 58]. Mešanje rastvora za taloženje moguće je postići komprimovanim vazduhom, magnetnom mešalicom, recirkulacijom elektrolita, mešanjem pumpama, ultrazvučnim mešanjem. U laboratorijskim ispitivanjima rastvor se najčešće meša magnetnom mešalicom ili upotrebom rotirajuće elektrode sa diskom ili prstenom. Tri različita režima strujanja mogu biti postignuta, laminarno, prelazno i turbulentno. Za rastvore sa mikronskom veličinom čestica laminarni tok uglavnom nema mnogo uticaja na sadržaj čestica u matrici, u prelaznom režimu sadržaj ugrađenih čestica raste sa porastom brzine toka, a turbulentni tok u rastvoru dovodi do smanjenja sadržaja čestica u kompozitu povećanjem brzine mešanja. Mešanje pored sprečavanja sedimentacije čestica, pri taloženju kompozitnih prevlaka pospešuje transport čestica prema katodi i njihovu ugradnju. Ako je mešanje slabo dolazi do taloženja čestica i samim tim manje ugradnje u metalnu prevlaku, dok sa druge strane, previše intenzivno mešanje dovodi takođe do smanjenja ugradnje čestica u matricu jer se čestice sa površine elektrode lako uklanjaju turbulentnim tokom elektrolita, pogotovo što su većih dimenzija [53]. Novija istraživanja pokazuju da mešanje ultrazvučnim talasima ima brojne prednosti u odnosu na mešanje magnetnom mešalicom. Ultrazvuk utiče i na kvalitet istaložene prevlake, poboljšava adheziju, morfologiju, smanjuje poroznost i veličinu zrna. Ultrazvuk izaziva mehuriće čiji broj zavisi od snage i frekvencije izvora ultrazvuka [69]. Mogući efekti ultrazvuka na proces elektrohemijskog taloženja su:

1. poboljšanje hidrodinamičkih uslova i pokretljivosti čestica u rastvoru;
2. promena koncentracionog gradijenta, a samim tim i promena kinetičkog režima, što za posledicu ima izmenu mehanizma nastajanja produkata reakcije;
3. čišćenje elektrodne površine i sprečavanje pasivacije elektrodne površine;
4. brzo i efikasno uklanjanje mehurića vodonika sa katode, odnosno sprečavanje pojave šupljina na istaloženoj prevlaci;
5. povećanje brzine transporta jona kroz dvojni sloj;
6. aktivacija elektrodnih površina i povećanje efikasnosti odigravanja katodnih i anodnih procesa.

U elektrohemijskom taloženju kompozitnih prevlaka, ultrazvučno tretiranje elektrolita je u mnogim slučajevima neophodan korak pre samog procesa taloženja kako bi se čestice fino

raspršile i smanjila njihova aglomeracija, a u nekim istraživanjima se kombinuje sa dodavanjem površinski aktivnih supstanci. Efikasnost ultrazvuka za deaglomeraciju čestica u rastvorima za taloženje bez površinski aktivne supstance ispitivali su Garcia-Lecina i saradnici [12]. Pokazali su da je potrebno samo 10 minuta ultrazvučnog tretiranja rastvora za taloženje Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistema da bi se postigla znatno bolja raspodela veličine čestica sa manjim aglomeratima. Upotrebom ultrazvuka do poboljšanja disperznosti i deaglomeracije dolazi zbog prisustva mikro-turbulencije izazvane oscilirajućim akustičnim pritiskom i kavitacionim poljima, i zbog kidanja Van der Waals-ovih sila usled sudara čestica izazvanih velikom brzinom akustičnih strujanja (engl. *acoustic streaming*) i udarnim talasima (engl. *shockwaves*). Upotreba ultrazvuka tokom procesa elektrohemijskog taloženja takođe promovise ugradnju ravnomerno raspoređenih čestica u metalne matrice, čemu svedoči veliki broj istraživanja [70-73]. Ravnomerniju raspodelu čestica u prevlacipod dejstvom ultrazvuka, primetili su i Dietrich i saradnici [74] prilikom ugradnje čestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u Ni-Co matricu. Ista istraživačka grupa je pokazala prednosti primene ultrazvuka u postizanju ravnomernije raspodele čestica u metalnim prevlakama ipri taloženju nano i mikro TiO<sub>2</sub> i SiC čestica sa Ni matricom. U nekim slučajevima, može se očekivati smanjenje sadržaja čestica u kompozitnim prevlakama taloženim u prisustvu ultrazvuka zbog činjenice da se veliki aglomerati dejstvom ultrazvuka mogu ukloniti sa površine elektrode pre nego što budu ugrađeni [69]. Na morfologiju kompozitnih prevlaka pored ugrađenih čestica utiče i primena ultrazvuka tokom procesa elektrohemijskog taloženja. Primena ultrazvuka tokom elektrohemijskog taloženja utiče na smanjenje veličine zrna i dobijanje ujednačenije morfologije prevlake. Na primer, Cai i saradnici [75] su kombinacijom mehaničkog mešanja i ultrazvukadobili Ni-SiC kompozitne prevlake sa finijom površinskom morfologijom, jer je mehaničkim mešanjem izbegnuto taloženje SiC čestica, dok je ultrazvuk sprečavao njihovu aglomeraciju. Xia i saradnici [76] takođe su primetili da su nanočestice TiN homogeno dispergovane i ugrađene u Ni matricu zahvaljujući ultrazvuku, te da su dobijene izuzetno glatke prevlake. Pozitivan uticaj ultrazvuka na antikorozivna svojstva prevlaka pripisuje se manjoj veličini zrna, manjoj poroznosti i većoj kompaktnosti prevlaka. Uticaj ultrazvuka na svojstva različitih kompozitnih sistema dat je u Tabeli 1.

*Tabela 1. Uticaj ultrazvuka na svojstva različitih kompozitnih sistema.*

Ref.	Matrica	Vrsta čestice	Elektrolit	Parametri ultrazvuka	Efekat ultrazvuka/čestica/procesnih parametara na osobine prevlake
[19]	Ni	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sulfamato kupatilo	Sistem: ultrazvučna sonda Frekvencija: 22.5 kHz Snaga: 0,005 W/cm <sup>3</sup>	-Ultrazvučno tretiranje elektrolita pre taloženja značajno smanjuje aglomeraciju čestica.  -Smanjenje koncentracije Ni <sup>2+</sup> u elektrolitu dovelo je do veće deaglomeracije i sadržaja čestica u kompozitima.
[77]	Ni	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Watts-ovo kupatilo	Sistem: ultrazvučna sonda	-Ultrazvuk tokom taloženja je poboljšao ugradnju čestica u slučaju

				Frekvencija: nije definisano	taloženja direktnom i pulsirajućom strujom.
				Snaga: nije definisano	-Nije zabeležena značajna razlika u otpornosti na koroziju između kompozita i čistih prevlaka Ni jer aglomeracija čestica primenom ultrazvuka nije u potpunosti sprečena.
[12]	Ni	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Watts-ovo kupatilo	Sistem: ultrazvučna sonda Frekvencija: 24 kHz Snaga: 38 W cm <sup>-2</sup>	-Ultrazvučno tretiranje elektrolita pre taloženja svelo je na minimum aglomeraciju čestica, što je dokazano merenjem veličine čestica.  -Povećavanje koncentracije čestica u rastvoru povećalo je ugradnju čestica u metalnu matricu. Kompoziti taloženi uz prisustvo ultrazvuka su imali veći sadržaj čestica.  -Ultrazvuk tokom taloženja čistog Ni, kao i taloženja kompozitnih prevlaka, smanjuje veličinu zrna.  -Veći sadržaj čestica je rezultirao većom tvrdoćom i otpornošću na habanje kompozita. Kompoziti taloženi uz ultrazvučno mešanje su imali poboljšanu tvrdoću i otpornost na habanje.
[78]	Ni	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sulfamato kupatilo	Nije definisano	-Ultrazvuk je korišćen za sprečavanje aglomeracije čestica pre taloženja.  -Kompozitne prevlake dobijene uz taloženje ultrazvukom imaju niži sadržaj čestica od prevlaka dobijenih bez ultrazvuka, mada su u ovom slučaju prisutni aglomerati.
[79]	Ni	CeO <sub>2</sub>	Watts-ovo kupatilo uz prisustvo natrijum dodecil sulfata kao aditiva	Sistem: ultrazvučno kupatilo Frekvencija: 28 kHz Snaga: 300 W	-Ugradnja čestica je značajno povećala tvrdoću i otpornost na habanje prevlake. Ova svojstva su više izražena kada je korišćen ultrazvuk.  -Ultrazvuk je imao izražen uticaj na orijentaciju kristala Ni u kompozitnim prevlakama.

[71]	Ni	TiO <sub>2</sub>	Watts-ovo kupatilo uz prisustvo natrijum dodecil sulfata kao aditiva	Sistem: ultrazvučno kupatilo Frekvencija: 28 kHz Snaga: nije definisana	-Ultrazvuk je smanjio ugradnju aglomerisanih čestica u prevlaku. -Sadržaj čestica u prevlaci povećan je povećanjem koncentracije čestica u rastvoru. -Tvrdoća prevlake povezana je sa sadržajem čestica.
[80, 81]	Ni	TiO <sub>2</sub>	Watts-ovo kupatilo uz prisustvo natrijum dodecil sulfata kao aditiva	Sistem: ultrazvučno kupatilo/ultrazvučna sonda Frekvencija: 35/30 kHz Snaga: nije definisana	-Nanočestice su homogeno raspoređene u prevlaci uz upotrebu ultrazvuka -Upotreba ultrazvuka smanjila je veličinu zrna, koja je dodatno smanjena ugradnjom čestica TiO <sub>2</sub> .
[66]	Ni-W	ZrO <sub>2</sub>	Sulfatno kupatilo	Sistem: ultrazvučno kupatilo Frekvencija: 35, 130 kHz Snaga: nije definisana	-Upotreba ultrazvuka dovela je do homogene raspoređenosti čestica u kompozitu. -Upotreba manje frekvence kompozita dala je bolje rezultate. -Kompozitne prevlake pokazale su veću vrednost mikrotvrdoće u odnosu na matricu.
[75]	Ni	SiC	Watts-ovo kupatilo uz prisustvo natrijum dodecil sulfata, 1,4-butandiola i p-toluen-sulfonamida	Nije definisano	-Ultrazvuk je korišćen za postizanje bolje disperzije čestica u rastvoru -Upotrebom ultrazvuka dobijene su sitnozrnije prevlake u odnosu na obično mešanje. -Ugradnja čestica u Ni prevlake je rezultirala promenom orijentacije kristala. -Kompoziti su pokazali bolju otpornost na koroziju od čistih prevlaka Ni.
[82]	Ni	SiC	Watts-ovo kupatilo	Sistem: ultrazvučno kupatilo Frekvencija: nije definisana Snaga: nije definisana	-Ultrazvuk značajno smanjuje aglomeraciju čestica, posebno pri nižim pH. -Kompoziti su pokazali veću tvrdoću u poređenju sa čistim prevlakama Ni. -Čist Ni i kompozitne prevlake dobijene taloženjem uz prisustvo

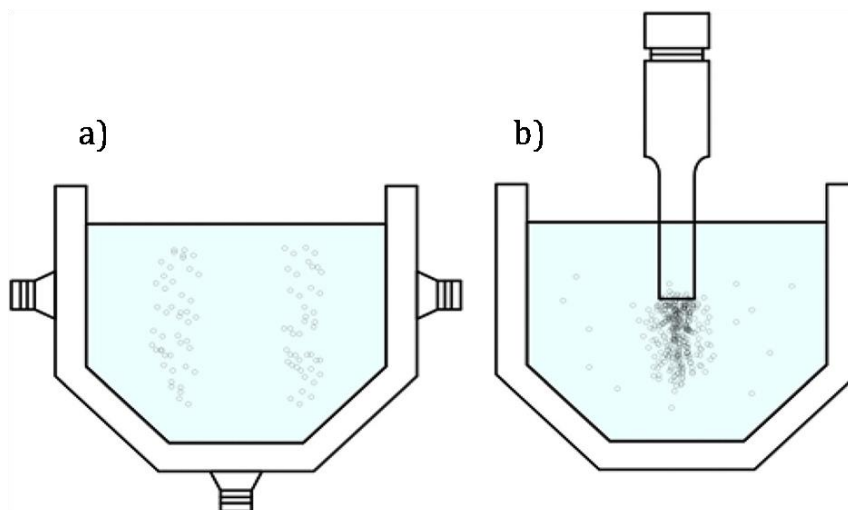
					ultrazvuka su imale poboljšanu otpornost na koroziju zbog manje poroznosti ovih prevlaka.
[77]	Ni	SiC	Watts-ovo kupatilo	Sistem: ultrazvučna sonda  Frekvencija: nije definisana  Snaga: nije definisana	-Ultrazvuk korišćen pre taloženja za sprečavanje aglomeracije.  -Ultrazvuk korišćen tokom taloženja poboljšao je ugradnju čestica.  -Kompoziti su pokazali poboljšanu otpornost na koroziju u poređenju sa čistim prevlakama Ni.
[83]	Ni	WC	Watts-ovo kupatilo uz prisustvo natrijum dodecil sulfata i cetrimonijum bromida kao aditiva	Sistem: nije definisan  Frekvencija: 40 kHz  Snaga: 350 W	-Ultrazvuk je korišćen za poboljšanje disperzije rastvora bez aditiva.  -Kompoziti su pokazali veću tvrdoću, modul elastičnosti i otpornost na koroziju.  -Ugradnja čestica je snažno uticala na površinsku morfologiju prevlaka.
[76]	Ni	TiN	Watts-ovo kupatilo	Sistem: nije definisano  Frekvencija: nije definisana  Snaga: 0-300 W	-Kompozitne prevlake sa homogeno dispergovanim česticama dobijene su kada se ultrazvuk koristio tokom taloženja.  -Kompozitne prevlake taložene uz prisustvo ultrazvuka pokazale su manju veličinu zrna i glatku površinu, i niži intenzitet za (111) kristalne ravni u poređenju sa (200) kristalnim ravninama na XRD difraktogramima.
[84]	Ni	WS <sub>2</sub>	Watts-ovo kupatilo uz prisustvo cetrimonijum bromida kao aditiva	Sistem: ultrazvučna sonda  Frekvencija: 24 kHz  Snaga: 0-40 W cm <sup>-2</sup>	-Rastvor za taloženje tretiran je ultrazvukom 10 minuta pre taloženja kako bi se izbegla aglomeracija čestica.  -Sadržaj čestica u prevlaci se povećavao sa ultrazvučnom snagom do 30 W cm <sup>-2</sup> , pa se blago smanjio pri većim vrednostima intenziteta.  -U prisustvu ultrazvuka dobijene su kompaktnije prevlake jednake debljine.  -Kompozitne prevlake, posebno one dobijene uz ultrazvučno mešanje, pokazale su bolja mehanička

					svojstva.
[74]	Ni-Co	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sulfamato kupatilo	Sistem: ultrazvučno kupatilo Frekvencija: 35 kHz Snaga: 240 W	-Prisustvo ultrazvuka tokom taloženja povećalo je ugradnju čestica fino raspršenih čestica.  -Kompoziti taloženi u prisustvu ultrazvuka su pokazali veći sadržaj čestica, plastičnu deformaciju i tvrdoću i niži modul elastičnosti.  -Parametri taloženja takođe su uticali na sadržaj Co u kompozitima.
[85]	Ni-Co	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Watts-ovo kupatilo sa kobalt-sulfatom i surfaktantima	Sistem: nije definisan Frekvencija: nije definisana Snaga: 0-160 W	-Povećavanje ultrazvučne snage dovelo je do smanjenja ugradnje čestica u metalnu matricu, nižeg sadržaja Co u prevlakama, smanjenja veličine zrna, povećanja intenziteta (220) kristalnih ravni i smanjenja (200) kristalnih ravni na XRD difraktogramu.  -Tvrdoća prevlaka raste sa povećanjem ultrazvučne snage do 90 W, nakon toga opada sa povećanjem snage.
[86]	Ni-Co	SiC	Watts-ovo kupatilo sa kobalt-sulfatom	Sistem: nije definisan Frekvencija: 40 kHz Snaga: 350 W	-Ultrazvuk je korišćen za sprečavanje aglomeracije čestica pre taloženja.  -Veća je ugradnja čestica povećanjem koncentracije čestica u rastvoru za taloženje i povećavanjem gustine struje taloženja.  -Ugradnja čestica dovodi do povećanja tvrdoće i poboljšanja otpornosti na koroziju.
[87, 88]	Ni-W	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alkalno kupatilo	Sistem: nije definisan Frekvencija: 35 i 130 kHz Snaga: nije definisana	-Ultrazvuk tokom taloženja značajno smanjuje aglomeraciju čestica, što rezultira ujednačenijom raspodelom čestica u kompozitima.  -Veće ultrazvučne frekvencije rezultirale su lošijom raspodelom čestica i manjom ugradnjom.  -Razlike u obliku i veličini čestica uticale su na konačna svojstva

					kompozita.
[89]	Ni-W	WC	Alkalno kupatilo	Nije definisano	<p>-Ultrazvuk se koristi za sprečavanje aglomeracije čestica u rastvoru, pre taloženja.</p> <p>-Parametri puskog režima taloženja utiču na morfologiju prevlake, sadržaj čestica i tvrdoću prevlake.</p>
[90]	Cu	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sulfatno kupatilo	Nije definisano	<p>-Ultrazvuk se koristi za sprečavanje aglomeracije čestica u rastvoru, pre taloženja.</p> <p>-Kompozitne prevlake su pokazale poboljšanu otpornost na habanje i otpornost na koroziju u odnosu na čiste prevlake Cu. Brzina korozije i poroznost su se smanjili povećanjem sadržaja čestica u kompozitima.</p>
[91]	Cu	Ugljenična vlakna	Sulfatno kupatilo sa poliakrilnom kiselinom	Nije definisano	<p>-Ultrazvuk se koristi za sprečavanje aglomeracije čestica u rastvoru, pre taloženja.</p> <p>-Morfologija prevlake zavisi od vrste vlakana koja su ugrađena u kompozitnu prevlaku.</p>
[10, 15]	Zn-Ni	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hloridno kupatilo	<p>Sistem: ultrazvučna sonda</p> <p>Frekvencija: 20 kHz</p> <p>Snaga: 0-1,2 W cm<sup>-2</sup></p>	<p>-Ultrazvuk tokom procesa taloženja je poboljšao raspodelu čestica u leguri.</p> <p>-Ultrazvučna snaga snažno utiče na sadržaj čestica u kompozitima.</p> <p>-Tvrdoća i korozioni potencijal se povećavaju sa većim sadržajem čestica u prevlakama.</p>
[92]	Zn	TiO <sub>2</sub>	Hloridno kupatilo	<p>Sistem: ultrazvučno kupatilo</p> <p>Frekvencija: 38 kHz</p> <p>Snaga: 28-53 mW cm<sup>-3</sup></p>	<p>-Upotreba ultrazvuka i ugradnja čestica su pokazali veliki uticaj na morfologiju prevlaka.</p> <p>-Tvrdoća prevlake je povećana upotrebom velike gustine struje taloženja i ultrazvuka.</p>

Iz tabele 1. vidi se da su ultrazvučno kupatilo i ultrazvučna sonda najčešći izvori ultrazvuka koji se koriste pri taloženju kompozitnih prevlaka. Njihov šematski prikaz dat je na slici 8.





Slika 8. Šematski prikaz a) ultrazvučnog kupatila i b) ultrazvučne sonde[69].

Intenzitet kavitacije u sistemu koji se postiže ultrazvučnom sondom je uvek veći u odnosu na intenzitet kavitacije koji se može postići ultrazvučnim kupatilom. Ultrazvučne sonde se ubacuju direktno u rastvor za taloženje, dok pri upotrebi ultrazvučnog kupatila, reaktor (laboratorijska čaša) sa rastvorom se ubacuje u ultrazvučno kupatilo gde se nalazi destilovana voda kao medij, što znači da će prostiranje zvuka u tom slučaju biti manje efikasno. Sonde uglavnom rade na frekvenci od 20 kHz, dok kupatila rade na frekvencama i do 100 Hz. Što je veća frekvenca ultrazvuka to je manja veličina mehurića i manji kavitacioni efekat. Formiranje i intenzitet kavitacionih pojava se progresivno smanjuju kako se povećava ultrazvučna frekvencija, jer su ciklusi kompresije kraći, što kao rezultat daje mehuriće manje rezonantne veličine. Veći mehurići imaju snažniji kolaps, pa su mehanički efekti uzrokovani prisustvom kavitacionih pojava dominantni na nižim frekvencijama, dok su hemijski efekti značajniji na višim frekvencijama. Hemijski efekti, poput stvaranja slobodnih radikala, su od velikog interesa u mnogim hemijskim reakcijama. Međutim, mehanički efekti su od velike važnosti u elektrohemijskom taloženju kompozitnih prevlaka, jer mehanički efekti poput akustičnog strujanja, stvaranja udarnih talasa i *microjetting*-a značajno poboljšavaju disperziju i deaglomeraciju čestica u elektrolitu i ugradnju ravnomerno raspoređenih čestica u istaloženu prevlaku. Takođe, položaj reaktora u ultrazvučnom kupatilu je izuzetno bitna. Ako se, na primer, reaktor postavi u područje sa manjim intenzitetom ultrazvuka, kavitacioni efekti u rastvoru za taloženje će biti minimalni, bez obzira na primenjenu snagu ultrazvuka [69]. Dakle, na osnovu svega izloženog bi se moglo zaključiti da su ultrazvučne sonde najbolje oruđe za dobijanje kompozitnih prevlaka sa optimalnim svojstvima i količinom ugrađenih čestica. Međutim, ultrazvučne sonde takođe imaju određene nedostatke, kao što su: negativni efekti po morfologiju i ugradnju čestica izazvani previše intenzivnim mešanjem elektrolita, postizanje velikog pritiska koji će izazvati agresivne kavitacione efekte u fluidu, što se teško može desiti upotrebom ultrazvučnog kupatila jer emiter ultrazvuka nije u blizini katode [69], veliko povećanje temperature rastvora, te je više napora potrebno uložiti u održavanje konstantne temperature rastvora za taloženje.

## 2.4. MATERIJALI ZA PROIZVODNJU KOMPOZITA

Kao što je već naglašeno, kompoziti sa metalnom osnovom se sastoje od metalne matrice i ojačivača (čestice ili vlakna, uključujući nanovlakna, viskersei nanocevi) koji se dodaju u metalnu osnovu. Sa industrijske tačke gledišta, najbitnije metalne matrice (s obzirom na cenu, reciklažu, rasprostranjenost, a samim tim i dostupnost) su aluminijum, magnezijum, titanijum, gvožđe, bakar, nikl, cink, kobalt i njihove legure. Međutim, pored navedenih i ostale metalne matrice mogu biti upotrebljene za proizvodnju funkcionalnih kompozitnih materijala. Osnovna svojstva najčešće upotrebljivanih materijala prikazana su u tabeli 2., a u tabeli 3. su navedena svojstva najčešće korišćenih ojačivača.

Tabela 2. Svojstva metala koji se najviše koriste kao metalna osnova za proizvodnju kompozita [8, 93].

Materijal	Gustina (kg m <sup>-3</sup> ) ·10 <sup>2</sup>	Termička provodljivost (W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	Koeficijent termičke provodljivosti $\alpha$ (K <sup>-1</sup> ) ·10 <sup>6</sup>	Specifična toplota (kJ kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	Tačka topljenja (K) ·10 <sup>2</sup>	Tvrdoća po Vickersu (HV)	Young-ov modul (GPa)
Al	26,9	238	23,9	0,900	9,33	18,0	26,0
Cu	89,3	416	17,1	0,390	13,6	35,0	40,0-50,0
Mg	17,4	171	26,1	1,02	9,32	37,0	16,6
Ti	45,0	15,0	8,80	0,520	19,0	60,0	39,8
Fe	78,7	71,0	12,1	0,440	18,1	150-370	80,0
Zn	71,4	116	30,0-35,0	0,390	6,93	30,0	108
Ni	89,08	90,7	13,4	0,444	14,5	123	207

Tabela 3. Svojstva najčešće korišćenih ojačivača za izgradnju kompozita [8, 94].

Materijal	Gustina (kg m <sup>-3</sup> ) ·10 <sup>2</sup>	Termička provodljivost (W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	Koeficijent termičke provodljivosti $\alpha$ (K <sup>-1</sup> ) ·10 <sup>6</sup>	Specifična toplota (kJ kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	Tačka topljenja (K) ·10 <sup>2</sup>	Tvrdoća po Vickersu (HV) ·10 <sup>2</sup>	Young-ov modul (GPa)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38,0- 39,0	29,0	8,50	0,780	23,2	15,0- 20,0	460
AlN	32,5	100-260	2,50	0,710	26,7	16,0	275
TiO <sub>2</sub>	41,8	8,40	-	0,690	21,1	-	170
TiN	47,8	25,0	6,30	0,600	32,2	-	600
TiC	47,7	31,8	7,60	0,560	34,1	22,7	450
SiO <sub>2</sub>	22,0	1,38	0,500	0,690	19,8	63,5	65,0- 71,0
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	31,5	31,0	3,30-3,60	0,710	22,7	14,0- 15,0	372
SiC	31,5	270	5,10-5,80	0,670	31,0	28,0	560
cBN	20,7	28,0	0,20-2,90	0,800	32,7	35,0	400-900
WC	157	29,0	5,00-6,00	0,180	31,4	14,0	245
MgO	35,6	42,0	13,5	0,920	30,7	19,0	290

<b>ZrO<sub>2</sub></b>	56,8	1,90-3,80	9,20-10,0	0,450	29,4	14,7-18,0	150-260
<b>Ugljenična vlakna</b>	18,0-22,0	60,0-500	-1,68	0,700	39,2	-	200-600
<b>CeO<sub>2</sub></b>	72,0	12,0	11,5	0,460	26,7	5,00-6,00	165

Najčešće se upotrebljavaju keramičke čestice kao ojačivači zbog njihovog velikog koeficijenta elastičnosti (Young-ov modul čija je vrednost oko 10 puta veća u odnosu na metale), nizak koeficijent termičke ekspanzije (oko 1/5 vrednosti istog koeficijenta za metale), niska toplotna provodljivost (osim za AlN, SiC i C) i visoka tačka topljenja, odnosno visoka temperatura razgradnje [8, 95].

Glavni razlozi za proizvodnju kompozita od navedenih materijala navedenih u tabeli 2. i 3. su:

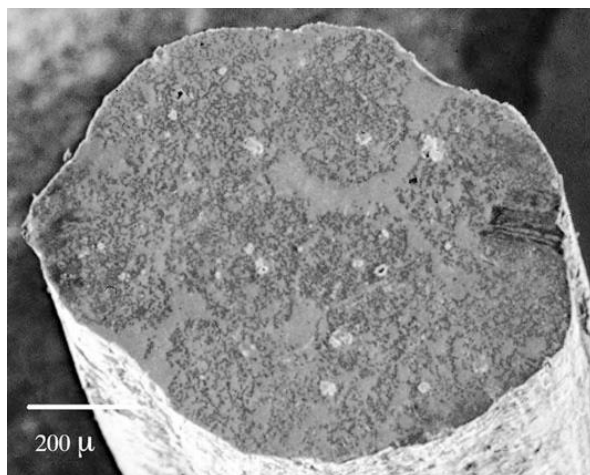
1. velika jačina;
2. visok modul elastičnosti;
3. nizak koeficijent toplotne ekspanzije;
4. visoka toplotna provodljivost;
5. velika otpornost na habanje;
6. mala težina.

U nastavku je dat kratak pregled kompozitnih materijala u zavisnosti od vrste metalne matrice.

#### **2.4.1. Kompoziti sa aluminijumskom osnovom**

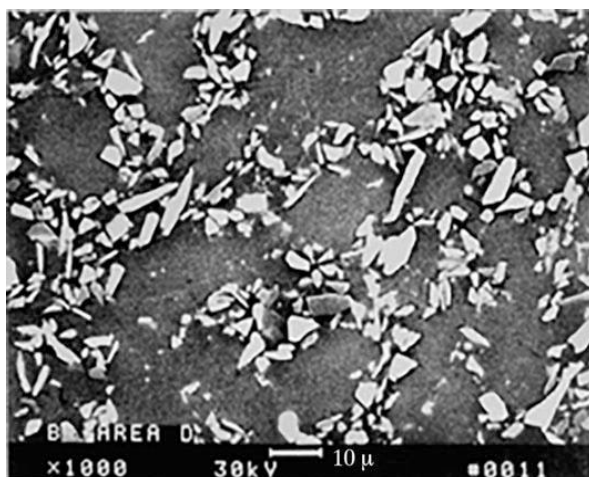
Kompoziti sa aluminijumskom osnovom imaju relativno dugu istoriju proizvodnje. U poslednjih 40 godina proizvodili su se različiti oblici ovih kompozita. Sedamdesetih godina prošlog veka najpopularniji su bili aluminijum kompoziti ojačani vlaknima. Posle 1980. godine su se pojavile čestice i viskeri kao ojačivači. Početkom 21. veka sva pažnja je usmerena na nanočestice kao ojačivače i legure kao matrice [96]. Prvi kompoziti koji su doživeli veliku primenu bili su aluminijum kompoziti sa kontinuiranim vlaknima bora (B). Koristili su se za delove svemirskog broda - Space Shuttle-a. Ovaj materijal je imao izuzetnu otpornost na pritisak, 2750 MPa, i jako malu gustinu. Kompozit je pravljen omotavanjem 0,14 mm vlakana bora na aluminijumsku foliju, prečnika 2 m. Korišćen je odgovarajući lepak za fiksiranje vlakana postupkom vrućeg presovanja. Gotove folije aluminijuma su slagane jedna na drugu, potom opet presovane i tako je nastajao gotov kompozit. Kompozit grafit-aluminijum je korišćen za izradu svemirskog teleskopa Hubble (engl. *Hubble Space Telescope*) za NASU [96]. Ovaj materijal ima vrednost 0 za toplotni koeficijent širenja što je osiguralo veliku tačnost signala antene. Strana okrenuta prema suncu je dostizala temperaturu od 100 °C, dok je druga strana koja nije imala kontakt sa sunčevom svetlošću istovremeno imala temperaturu -150 °C. Ovaj kompozit je zamenio tri materijala koja su prethodno korišćena u ovu svrhu, te je njegova visoka cena bila ekonomski isplativa. Korišćen je proces hemijskog gasnog taloženja

praćen tečnom infiltracijom metala. Krajnji proizvod je bila žica od aluminijuma koja je sadržala oko 10000 vlakana i bila prečnika od 1,3 mm (slika 9).



Slika 9. SEM fotografija aluminijum-grafit vlakna kompozita [96].

Ranih 1980-ih silicijum-karbid se proizvodio jeftinim procesom iz ljuske pirinča. Ovi viskersi su bili oko 0,5 μm prečnika i 10 μm dužine (slika 10) i ugrađivani su u aluminijumsku matricu metalurgijom praha.



Slika 10. SEM fotografija Al-SiC kompozita [96].

Mehanička svojstva ovih kompozita nisu bila dobra kao kod kompozita sa kontinuiranim vlaknima, ali zbog izotropnosti i visokog modula elastičnosti našli su primenu u avioindustriji. Kompozit Al-SiC bio je 0,2 mm debljine [96]. Početkom 21. veka komercijalnu primenu našle su i Al legure- $\text{Al}_2\text{O}_3$  kompoziti. Aluminijum-oksidi je ekonomični veoma dostupno jedinjenje, te je postalo jako interesantno za izradu raznih vrsta kompozita. Prvo je korišćena obična glinica čija je struktura delimično cevasta. To je dovelo do reakcije između magnezijuma, kao legirajućeg elementa aluminijumske legure, i glinice pa je konačan proizvod imao jako malu tvrdoću i loša svojstva. Međutim, proizvodnjom sferične glinice, i nakon njene

ugradnje u aluminijumsku matricu, nastao je kompozit sa izrazito dobrim svojstvima, velikom tvrdoćom i otpornošću na habanje [97]. Korišćen je za izradu ležajeva za helikoptere. Nakon 2010. godine počelo je veliko interesovanje za proizvodnju nanokompozita, pa je među prvim korišćenim ojačivačima nano dimenzija bila upravo  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Nanočestice ne samo da su davale stabilniji oblik, povećavale otpornost na habanje i smanjivale koeficijent ekspanzije, nego su u velikoj meri povećale i jačinu kompozita. Nanočestice se ponašaju kao „veštački talog“ u materijalu, ne rastvaraju se u matrici na povišenim temperaturama, pa je time značajno povećana i otpornost na povišene temperature. Otpornost na zatezanje nelegiranog aluminijuma 1100 se povećava oko tri puta dodatkom 5% nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a dodatkom 8% nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  otpornost na zatezanje se povećava 5 puta [96]. Uzorci su žareni na 450 °C tokom 2 h i onda hlađeni u pećima na 150 °C. Izmenjen proces metalurgije praha korišćen je za proizvodnju ovog kompozita i moguće je proizvesti velike konstrukcije. Najbitniji korak je mešanje, gde se mora sprečiti aglomeracija čestica glinice i omogućiti homogeno dispergovanje čestica u matrici. Keramičke čestice se takođe primenjuju kao ojačivači aluminijumske matrice, kao npr. TiC. Ovaj kompozit ima veliku tvrdoću koja raste skoro linearno sa porastom sadržaja titan-karbid čestica. Tvrdoća kompozita sa 9 vol% TiC je 6 puta veća u odnosu na matricu [98]. Pored navedenih, za proizvodnju aluminijum kompozita upotrebljavaju se i nanočestice SiC, WC, TaC, TiB<sub>2</sub>, AlN, YSZ [99].

#### **2.4.2. Kompoziti sa magnezijumom kao metalnom osnovom**

Legure magnezijuma imaju malu težinu te se veoma često koriste u autoindustriji. Gustina magnezijuma je približno 2/3 gustine aluminijuma, 1/4 gustine cinka i 1/5 gustine čelika. Kao rezultat toga, magnezijumske legure nude veliku specifičnu jačinu u poređenju sa konvencionalnim legurama [100]. Međutim, industrijska primena Mg i njegovih legura je često ograničena zbog niske tvrdoće, male otpornosti na habanje, visoke hemijske reaktivnosti i slabe postojanosti na visokim temperaturama [101]. U cilju da se proizvede materijal sa poboljšanim svojstvima počelo je istraživanje Mg kompozitnih materijala. Velika prednost kompozita je što se može kombinovati veliki broj materijala i time prilagoditi svojstva krajnjeg proizvoda potrebama industrije, a nedostatak je što ta proizvodnja uglavnom mnogo košta, kao i visoka cena ojačivača. Kako je temperatura topljenja magnezijuma slična temperaturi topljenja aluminijuma i ovi kompoziti se uglavnom proizvode na isti način, odnosno metalurgijom praha, tečnim i čvrstim postupcima. Ojačivači koji se uglavnom koriste su keramičke čestice i intermetalna jedinjenja. Pored već pomenutih prednosti upotrebe keramičkih čestica, kao što su mala gustina, visoka tvrdoća, jačina, elastičnost, termička stabilnost, ovi ojačivači imaju i loše strane. To je uglavnom malo vlaženje, mala provodnost i mala kompatibilnost sa Mg matricom. Između ogromnog broja keramičkih ojačivača, za ovu vrstu kompozitnog materijala izdvojio se silicijum-karbid. Silicijum-karbid ima relativno visoko vlaženje i stabilnost u Mg matrici. Oblik ojačivača je drugo ograničenje za proizvodnju ove vrste kompozita. Uglavnom su to kratka vlakna, odnosno viskersi, sferične čestice ili smeša ova dva oblika. Mg-kompoziti sa kratkim vlaknima uglavnom imaju bolja mehanička svojstva u odnosu na one ojačane česticama [102]. Cena aluminijum-borata je 10% od cene SiC, pa je i ova supstanca postala interesantna za proizvodnju ovih kompozita i njihovu

primenu u autoindustriji. Koriste se i nano i mikro veličine ojačivača. Prahovi metala, kao što su Al ili Si sa prečnikom od nekoliko mikrona, se takođe koriste kao ojačivači za kompozite sa Mg osnovom [103]. Prednosti metalnih ojačivača su u njihovoj visokoj tački topljenja, velikoj provodljivosti i dobroj kompatibilnosti sa Mg matricom. Najveći nedostatak je njihova velika gustina, što može ograničiti upotrebu kompozita. Istraživanja su pokazala da ojačivači nanodimenzija takođe dovode do poboljšanja mehaničkih osobina, kao što su MgO, CeO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dodatak ovih oksida ne utiče na nastanak amorfne matrice, ali zato utiče na termičku stabilnost amorfne matrice. Kompozit koji sadrži 5 vol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ima jačinu 709 MPa na sobnoj temperaturi, 1,5-2,5 puta više nego konvencionalne kristalne Mg legure. Dodatak oksida povećava otpor na lom za 100-150 MPa i Young-ov modul elastičnosti za 28 GPa. Poboljšanje mehaničkih svojstava Mg kompozita je izraženije na povišenim temperaturama, gde su ovi kompoziti izuzetno stabilni. Jasan mehanizam delovanja navedenih oksida nije i dalje u potpunosti objašnjen, ali je utvrđeno da moraju biti homogeno raspoređeni da bi se dobio kompozit boljih mehaničkih svojstava. Pod opterećenjem stres koji nastaje u Mg kompozitu može biti umanjen zahvaljujući prisustvu keramičkih vlakana ili čestica. Pri pucanju Mg-SiC kompozita, pukotine prvo nastaju u vlaknima SiC, a konačno pucanje nastaje usled širenja pukotina kroz matricu između čestica ojačivača. Ovde veliku ulogu igra veličina čestica, npr. dodatak SiC prečnika 15 μm povećava otpor na zamor, dok dodatak SiC veličine 52 μm dovodi do smanjenja ovog otpora zbog velike krutosti SiC. Dodatkom čestica manjih dimenzija dobijaju se manja zrna kompozita. Mehanička svojstva kompozita Mg sa ugljeničnim nanocevima (CNT), Mg-CNT, takođe pokazuju poboljšanje u odnosu na čist Mg, jačina na pritisak je veća 36% sa dodatkom samo 0,1% CNT u Mg leguru. Pored poboljšanja mehaničkih svojstava CNT vlakna sa Mg matricom daju kompozit i sa boljom otpornošću na koroziju. Tačan mehanizam delovanja ovih vlakana na procese korozije nije objašnjen, ali u poređenju sa čistom Mg matricom kompoziti koji sadrže 0,3 i 0,5 mas% CNT vlakana imaju manju brzinu korozije u 3,5% NaCl. Smatra se da je to posledica nastanka mikrogalvanskih spregova između katodnih CNT vlakana i anodne Mg matrice [100, 104, 105].

### **2.4.3. Kompoziti sa niklom kao metalnom osnovom**

Nikl (Ni) je srebrnasto-beli metal koji pripada prelaznim metalima, veoma je tvrd i provodan. Zbog jako niskog stepena oksidacije na sobnoj temperaturi, ovaj metal se smatra koroziono postojanim. Koristi se kao čist ili legiran sa gvožđem ili mesingom za izradu hemijskih aparatura. Legiran sa određenim metalima daje izrazito srebrni sjaj, što je iskorišćeno za izradu „nemačkog srebra“. Oko 6% svetske proizvodnje nikla koristi se za taloženje čistog, koroziono postojanog nikla. Koristio se i za izradu kovanica, ali sada je uglavnom napuštena njegova upotreba iz ekonomskih razloga [95]. Raširena je upotreba nikla i legura nikla kao matričnog materijala za proizvodnju kompozita zbog svojstava koje poseduju. Legiranje nikla sa metalima koji imaju visoku tačku topljenja dovodi do povećanja stabilnosti ovih sistema. Ni-W ili Ni-B legure su poznate po stabilnosti, visokoj tvrdoći (čak i na visokim temperaturama), imaju veliki otpor na habanje, visoku tačku topljenja, nizak koeficijent toplotnog širenja i visoku otpornost na koroziju u raznim sredinama [66, 106, 107]. Ugradnjom keramičkih čestica, kao što su Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, YSZ, CNT, SiC, WC, ZrO<sub>2</sub>, u Ni

matricu poboljšavaju se tribološka, mikromehanička i antikorozijska svojstva dobijenog kompozita. U tabeli 4. dat je kratak pregled kompozita sa nikl matricom.

*Tabela 4. Kompoziti sa Ni matricom.*

Ref.	Matrica	Vrsta čestice	Elektrolit	Parametri taloženja	Svojstva kompozita i moguća upotreba
a) [108]	a) Ni	a) 40 nm $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	a) Watts-ovo kupatilo sa CTAB aditivom	a) Pulsni režim taloženja, US 100-400 W.	a) Ugradnja čestica i upotreba ultrazvuka (300W) tokom taloženja rezultirali su povećanom tvrdoćom i korozionom otpornošću kompozita.
b) [12]	b) Ni	b) 40-45 nm $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	b) Watts-ovo kupatilo	b) Galvanostatsko taloženje, ultrazvučna sonda 38 W $\text{cm}^{-2}$ .	b) Povećanjem sadržaja čestica u rastvoru povećava se sadržaj čestica u prevlaci povećavajući tvrdoću i otpornost na habanje.
c)[68]	c) Ni	c) 50 nm $\text{Al}_2\text{O}_3$	c) Watts-ovo kupatilo	c) Galvanostatsko taloženje, 600 $\text{o}\cdot\text{min}^{-1}$ .	c) Povećanjem gustine struje taloženja ne dolazi do povećanja sadržaja čestica u prevlaci. Kompozitna prevlaka sa najvećim sadržajem čestica pokazuje najveću tvrdoću (726 HV) i otpornost na habanje. Ovaj kompozitni sistem je našao primenu u izradi cilindra motora, reaktora otpornih na visoke pritiske, delova za automobile i električne uređaje.
a) [71]	a) Ni	a) 21nm $\text{TiO}_2$	a) Watts-ovo kupatilo sa SDS aditivom	a) Pulsni režim taloženja, 500 $\text{o}\cdot\text{min}^{-1}$ .	a) Ugradnja čestica i mikrotvrdoća dostižu maksimum, a potom opadaju povećanjem gustine struje taloženja. Gustina struje taloženja i ugradnja čestica utiču na kristalnu orijentaciju zrna.
b) [109]	b) Ni	b) 10nm $\text{TiO}_2$	b) Watts-ovo kupatilo	b) 300 $\text{o}\cdot\text{min}^{-1}$	b) Nanočestice izazivaju strukturne promene matrice i povećavaju broj mesta za nukleaciju nikla. Dodavanje čestica u rastvor dovodi do pomeranja redukcionih kriva nikla u pozitivniju oblast.
a) [82]	a) Ni	a) 20 nm SiC	a) Watts-ovo kupatilo	a) Galvanostatsko taloženje, pulsni režim taloženja, ultrazvučno kupatilo	a) Upotreba ultrazvuka i pulsno-režimnog taloženja imala je pozitivan uticaj na morfologiju, kompaktnost i korozionu postojnost kompozitnih prevlaka.
b) [110]	b) Ni	b) 10 i 50 nm, 5 $\mu\text{m}$ SiC	b) Watts-ovo kupatilo	b) Galvanostatsko taloženje, 250 $\text{o}\cdot\text{min}^{-1}$	b) Najbolja mehanička svojstva su dobijena sa najmanjom veličinom čestica. Povećanjem gustine struje taloženja dolazi do povećanja ugradnje čestica do postizanja tačke zasićenja.
[67]	Ni	CNT	Watts-ovo kupatilo	Galvanostatsko taloženje, magnetno mešanje	Povećanjem gustine struje taloženja povećava se količina ugrađenog ugljenika do tačke zasićenja, najveći sadržaj ugljenika odgovara najvećoj tvrdoći i korozionoj postojanosti prevlake. Otpornost na habanje raste povećanjem zapreminskog udela vlakana u Ni matrici (5-12 v/v %), a

					koeficijent trenja opada
a) [111]	a) Ni	a) GO	a) Watts-ovo kupatilo sa SDS aditivom	a) Galvanostatsko taloženje, 400 o·min <sup>-1</sup>	a) Povećanjem gustine struje taloženja povećava se količina ugrađenog ugljenika do tačke zasićenja, najveći sadržaj ugljenika odgovara najmanjoj veličini zrna, najvećoj tvrdoći i korozionoj postojanosti prevlake.
b) [112]	b) Ni	b) GO	b) Watts-ovo kupatilo sa SLS aditivom	b) Galvanostatsko taloženje, 100 o·min <sup>-1</sup>	b) Manji sadržaj GO u prevlaci vodi homogenoj distribuciji, dok veći sadržaj podrazumeva ugrađene aglomerate. Veća koroziona postojanost sa manjim sadržajem čestica pripisuje se boljoj strukturi prevlake.
c) [113]	c) Ni	c) GO	c) Amonijačno kupatilo	c) Pulsno taloženje	c) Ugradnja GO čestica uticala je na smanjenje veličine kristalnih zrna. Tvrdoća kompozita veća je 116 puta u odnosu na čist nikl.
[84]	Ni	WS <sub>2</sub>	Watts-ovo kupatilo sa CTAB aditivom	Galvanostatsko taloženje, magnetno i ultrazvučno taloženje (sonda) 20-40 W cm <sup>-2</sup>	Upotreba magnetnog mešanja dovela je do dendritičnog rasta prevlake. Upotrebom ultrazvuka količina ugrađenih čestica se povećala, a struktura postala kompaktna. Tvrdoća kompozitnih prevlaka je veća u odnosu na matricu.
[66]	Ni-W	ZrO <sub>2</sub>	Sulfat-citratno alkalno kupatilo	Galvanostatsko taloženje, rotirajuća disk elektroda 340 o·min <sup>-1</sup> , ultrazvučno kupatilo	Ugradnja čestica dovela je do povećanja tvrdoće matrice. Najveća tvrdoća dobijena je uz najmanju količinu ugrađenih čestica (5 mas%).
[106]	Ni-W	ZrO <sub>2</sub> + CeO <sub>2</sub>	Sulfat-citratno alkalno kupatilo sa SDS aditivom	Pulsno taloženje, UZ tretman rastvora pre taloženja, tokom taloženja magnetno mešanje 350 o·min <sup>-1</sup>	Ugradnja čestica ZrO <sub>2</sub> + CeO <sub>2</sub> povećala je tvrdoću, otpornost na habanje i korozionu postojanost matrice.
[114]	Ni-Co	ZrO <sub>2</sub> + CeO <sub>2</sub>	Watts-ovo kupatilo	Pulsno taloženje, magnetno mešanje	Dobijene kompozite prevlake pokazale su veću otpornost na habanje i veću korozionu postojanost u odnosu na matricu.
[115]	Ni-Zn	25 nm TiO <sub>2</sub>	Hloridno kupatilo	Galvanostatsko taloženje, ultrazvučna sonda (200W) i magnetno mešanje, 600 o·min <sup>-1</sup>	Uz prisustvo ultrazvuka dobijena je homogena raspodela čestica u prevlaci. Ugradnjom čestica TiO <sub>2</sub> došlo je do povećanja korozione postojanosti i tvrdoće matrice.
[107]	Ni-B	YSZ ≤ 50 nm + CeO <sub>2</sub> ≤ 100 nm	Sulfatno kupatilo sa TMAB i SDS kao aditivima	Pulsno taloženje, magnetno mešanje	Gustina struje od 2 A dm <sup>-2</sup> pokazala se kao optimalna za dobijanje kompozitnih prevlaka odgovarajuće korozione postojanosti za upotrebu u korozionim sredinama.



#### 2.4.4. Kompoziti sa cinkom kao metalnom osnovom

Prevlake od cinka na čeliku su odavno poznata zaštita ovog konstrukcionog materijala. Međutim, vek trajanja ovih prevlaka je ograničen, dolazi do rastvaranja i formiranja korozivnih produkata na površini prevlake koji se još nazivaju i bela rđa. Stvaranje bele rđe se može sprečiti prevlačenjem prevlaka cinka prevlakama na bazi šestovalentnog hroma. Međutim, zbog veoma toksičnog delovanja šestovalentnog hroma, počelo se sa istraživanjem drugih opcija za produženje životnog veka prevlaka cinka. Jedan od načina je legiranje, najčešće niklom, kobaltom i gvožđem. Druga dostupna opcija su Zn kompoziti, odnosno taloženje cinka sa keramičkim, polimernim česticama ili oksidima metala. Čestice mogu biti mikro, semi-mikro ili nanometrijskih dimenzija. U literaturi se mogu pronaći različiti sistemi Zn kompozita. Pregled dostupne literature Zn kompozita u zavisnosti od vrste čestica dat je u tabeli 5. Može se zaključiti da su kompoziti sa cinkom kao matricom dosta istraženi u poređenju sa kompozitima na bazi legura cinka. Od poznatih legura cinka sa elementima trijade gvožđa, najviše su ispitivani kompoziti sa Zn-Ni matricom. Zavisno od vrste čestica koje se koriste zavise i svojstva kompozita. Tako, CeO<sub>2</sub> čestice se koriste prvenstveno da se poboljša koroziona postojanost cinka. Jedinjenja cerijuma imaju jako dobra svojstva, pa su našla primenu u raznim granama industrije. Nanometarski cerijum-oksidi su antioksidanti, imaju nisku termičku provodljivost, veliki koeficijent termičke ekspanzije i koriste se za izradu gasnih senzora, elektrodnog materijala, za čvrste gorivne ćelije, kao inhibitor korozije, kao abraziv u mehaničkoj obradi raznih materijala, itd.

Tabela 5. Kompoziti sa Zn matricom

Ref.	Matrica	Vrsta čestice	Elektrolit	Parametri taloženja	Svojstva kompozita i moguća upotreba
a)[116]	a) Zn	a) 35 nm CeO <sub>2</sub> (2 mas%)	a) Alkalno amonijačno kupatilo	a) Galvanostatsko taloženje: 30 mA cm <sup>-2</sup>	a) Ugradnja čestica nije promenila morfologiju matrice. Autori su predložili šemu modela ugradnje cerijum-oksida u cink matricu, koji je usaglašen sa već opisanim teorijama ugradnje čestica u metalnu matricu. U prvim fazama taloženja nukleusi se formiraju nasumično na površini katode. Usled lateralnog rasta cinka koji je favorizovan, čestice se adsorbuju na ivicama. Većina čestica je odbijena od površine, samo mali deo je zarobljen u malim vakancijama koje se nalaze na granicama zrna nastalim usled nesavršenog kontakta između nastalih paleta cinka. Čestice se mogu naći kao veliki agregati u izolovanim šupljinama ili duž granica zrna poprimajući strukturu niza. Ovakvim rasporedom čestica cerijum-oksida objašnjavaju zašto je izmeren sadržaj cerijuma u kompozitu uglavnom mali.
b)[117]	b) Zn	b) 25 nm CeO <sub>2</sub> (0,5; 1;	b) kiselo sulfatno kupatilo sa	b) Galvanostatsko taloženje: 4 A dm <sup>-2</sup>	b) Talozenjem cinka bez aditiva i bez čestica cerijuma, dobija se talog cinka sa heksagonalnim paletama cinka,

2,5 g dm<sup>-3</sup>) CTAB kao aditivom

paralelnim sa površinom. Ugradnjom čestica cerijum-oksida ne menja se struktura prevlake, čestice su aglomerisane i lokalizovane na pojedine delove cink matrice. Dodatkom površinski aktivne supstance, cetiltrimetilamonijum bromida (CTAB), dolazi do promene strukture čistog cinka, do stvaranja sitnijih zrna i igličastih kristala. Čestice cerijum-oksida ugrađene u ovakvu matricu su homogeno raspoređene i nisu aglomerisane. Površinska hrapavost cinka je veća u odnosu na kompozit i smanjuje se povećanjem sadržaja čestica u kompozitu. Ugrađen CeO<sub>2</sub> smanjuje nehomogenost prevlake svojom akumulacijom na granicama zrna. XRD analiza je takođe pokazala cerijum ugrađen u prevlaku (dobijen iz rastvora bez aditiva) ne menja kristalnu strukturu, tj. pik sa najvećim intenzitetom za Zn i Zn-CeO<sub>2</sub> je (002), dok je uz dodatak CTAB u rastvor za taloženje najintenzivniji pik (101). Bez aditiva, 21% kristalita cinka ima preferencijalnu orijentaciju (002), a kristaliti kompozita Zn-CeO<sub>2</sub> imaju skoro istu orijentaciju kao i čist cink (23%). Dodatkom CTAB aditiva, 27% cink kristalita je imalo orijentaciju (101), a kompozit Zn-CeO<sub>2</sub> 18%, što pokazuje da prisustvo cerijum-oksida ipak utiče na elektrokristalizaciju. Koroziona postojanost kompozita raste sa povećanjem sadržaja CeO<sub>2</sub> čestica.

[92]	Zn	21 nm TiO <sub>2</sub> (15 g dm <sup>-3</sup> )	Hloridno kupatilo	Galvanostatsko taloženje: 2; 4; 10; 20 A dm <sup>-2</sup> ; rotirajuća disk elektroda, ultrazvučno kupatilo (38 kHz, 28 i 53 mW cm <sup>-3</sup> )	Struktura i kompaktnost kompozita veoma zavise od načina mešanja, o čemu je već bilo reči. Većom gustinom struje taloženja i uz ultrazvučno mešanje dobija se kompaktna površina, bez velike hrapavoti i veće tvrdoće u odnosu na čist cink. Zn-TiO <sub>2</sub> kompoziti sa većim sadržajem čestica imaju piramidalnu teksturu, što sugeriše da dolazi do aglomeracije čestica na submikronskom nivou i da su one lakše „zaglavljene“ na granicama zrna Zn.
[118]	Zn	21 nm TiO <sub>2</sub> + 25 nm CeO <sub>2</sub>	Hloridno kupatilo sa aditivima za osvetljavanje	Galvanostatsko taloženje: 2 A dm <sup>-2</sup> ; mešanje magnetnom mešalicom, 250 o min <sup>-1</sup>	Odnos TiO <sub>2</sub> :CeO <sub>2</sub> u smeši bio je 80:20 mol dm <sup>-3</sup> . Jedna smeša je pripremljena sol-gel metodom i tretirana na 300-400 °C. Druga smeša je dobijena prostim mešanjem ova dva oksida u istom odnosu. Elektrohemijska merenja su pokazala da je koroziono postojaniji kompozit u kome je izvor čestica bila smeša dobijena prostim mešanjem TiO <sub>2</sub> i CeO <sub>2</sub> praha.

[119]	Zn	30-35 nm ZrO <sub>2</sub> (0,5- 5 g dm <sup>-3</sup> )	Kiselo sulfatno kupatilo sa SDS aditivom	Galvanostatsko taloženje: 4 A dm <sup>-2</sup> ; mešanje magnetnom mešalicom	Zn-ZrO <sub>2</sub> nanokompoziti, dobijeni elektrohemijским putem, su pokazali povećanje vrednosti mikrotvrdoće sa porastom sadržaja ZrO <sub>2</sub> čestica od 0,5 do 5 g dm <sup>-3</sup> . Tafelovi polarizacioni dijagrami su pokazali da kompozit ima manju struju korozije i manje negativan korozioni potencijal, što ukazuje da kompozit ima bolju korozionu postojanost. Anodni i katodni Tafelovi koeficijenti za kompozit se razlikuju od onih za čist cink, što ukazuje da prisustvo čestica cirkonijum-oksida menja kinetiku anodne i katodne elektrohemijske reakcije.
[120]	Zn	YSZ (2-15 g dm <sup>-3</sup> )	Kiselo sulfatno kupatilo sa želatinom kao aditivom	Galvanostatsko taloženje: 2 A dm <sup>-2</sup> ; mešanje magnetnom mešalicom 300 o · min <sup>-1</sup>	Zn-YSZ ( <i>yttrium stabilized zirconia</i> ) kompoziti imaju veću mikrotvrdoću i manju brzinu korozije u poređenju sa prevlakom čistog cinka. Veća koroziona postojanost kompozita u ovom slučaju može biti zbog toga što su keramičke čestice inertan materijal i štite matricu cinka od korozije formirajući lokalizovan zaštitni film. Moguće je i da ugrađene čestice podstiču stvaranje i opstanak korozionih produkata na površini i tako sprečavaju širenje korozije. Povećanjem sadržaja YSZ čestica u matrici cinka smanjuje se brzina korozije. Dodatak želatina u rastvor za taloženje Zn-YSZ kompozita potpomaže stabilizaciji naleztrisanja čestica u rastvoru i modifikuje morfologiju čistog cinka.
a)[52]	a) Zn	a) 50 nm SiC (5-15 g dm <sup>-3</sup> )	a)Kiselo sulfatno kupatilo sa SDS aditivom	a)Galvanostatsko taloženje: 8-12 A dm <sup>-2</sup> ; mešanje magnetnom mešalicom	a) Povećanjem gustine struje taloženja povećava se količina istaloženih čestica u prevlaci. Povećanjem koncentracije čestica u rastvoru za taloženje dolazi do povećanja istaloženih čestica u prevlaci do 10 g dm <sup>-3</sup> nakon čega sadržaj čestica u prevlaci opada. Kompozitne prevlake imaju veću tvrdoću u odnosu na čist Zn. Ugradnja čestica promenila je morfologiju matrice. Kompozitne prevlake imale su veću korozionu postojanost u odnosu na čist cink. Povećanjem sadržaja čestica u prevlaci povećava struju korozije, što se pripisuje ugradnji aglomerisanih čestica u prevlaku.
[25]	b) Zn	b) 50 nm SiC	b)Kiselo sulfatno kupatilo sa SDS aditivom	b) pulsni režim taloženja	b) Ugradnja čestica dovela je do promene strukture matrice. Povećanjem gustine struje taloženja sa 8 na 12 A dm <sup>-2</sup> dovelo je do smanjenja sadržaja čestica u prevlaci. Homogena ugradnja čestica u zink matricu dovela je do povećanja korozione postojanosti kompozita.
[121]	Zn	150 nm Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Kiselo hloridno kupatilo sa	Galvanostatsko taloženje: 1-8 A dm <sup>-2</sup> ;	Autori su pokazali da nema hemijske interakcije između čestica i matrice. Tvrdoća i modul elastičnosti kompozitne

			ditivom za osvetljavanje	mehaničko mešanje	prevlake su veći u odnosu na matricu.
[16]	Zn-Co	3,4 $\mu\text{m}$ $\text{Al}_2\text{O}_3$	Kiselo sulfatno kupatilo	Galvanostatsko taloženje: rotirajuća disk elektroda $600 \text{ o} \cdot \text{min}^{-1}$	Prisustvo glinice je sprečilo taloženje kobalta, koji nije detektovan EDS metodom. Količina ugrađenih čestica nije prelazila 3,5 mas%. Čestice glinice su pozitivno uticale na redukciju $\text{Zn}^{2+}$ jona.
[16]	Zn-Co	9,5 $\mu\text{m}$ SiC	Kiselo sulfatno kupatilo	Galvanostatsko taloženje: rotirajuća disk elektroda $600 \text{ o} \cdot \text{min}^{-1}$	Količina čestica u prevlaci opada sa povećanjem gustine struje. Prisustvo SiC dovelo je do povećanja koncentracije kobalta u prevlaci.
[122]	Zn-Co	Listići ugljenika	Hloridno kupatilo sa dodatkom agara	Potenciostatsko taloženje (6V)	Kompoziti Zn-Co-C proučavani su kao potencijalna zamena grafenu koji se koristi kao anodni materijal u Li-jon baterijama. Kompozit je pokazao veću reaktivnost i obnovljivi kapacitet posle 100 ciklusa u poređenju sa legurom Zn-Co, što je poredivo sa grafenom. Ovakvo održavanje kapaciteta je zbog reaktivnosti cinka, koja je povećana prisustvom ugljenika.
[123]	Zn-Co	5-10 $\mu\text{m}$ $\text{TiO}_2$	Sulfatno kupatilo	Galvanostatsko taloženje $1-5 \text{ A dm}^{-2}$ , mešanje magnetnom mešalicom $500 \text{ o} \cdot \text{min}^{-1}$	Kompoziti Zn-Co- $\text{TiO}_2$ su ispitivani u slanoj komori. Poređeni su prevlaka cinka, cink-kobalta i kompozita. Nakon 400 h na prevlaci cinka pojavila se mala količina crvene rđe. Dodatkom 4 mas% $\text{TiO}_2$ mala količina rđe pojavila se nakon 500 h. Ovo je pokazalo da prisustvo kobalta i inertnih čestica titanijum-oksida povećava korozionu postojanost prevlake cinka. Povećanje sadržaja $\text{TiO}_2$ u kompozitu povećava i njegovu otpornost na koroziju, pa tako kompozit sa 16,6% $\text{TiO}_2$ održao 550 h bez pojave korozije u slanoj komori.
[124]	Zn-Co	Ugljenične nano cevi (CNT) (2,5-20 $\text{mg dm}^{-3}$ )	Kiselo sulfatno kupatilo sa dodatkom CTAB	Galvanostatsko taloženje: $12 \text{ A dm}^{-2}$ ; mešanje magnetnom mešalicom $250 \text{ o} \cdot \text{min}^{-1}$	Manja količina ugrađene sekundarne faze dovela je do stvaranja homogene površine, bez defekata. Povećanjem koncentracije ugrađene sekundarne faze dovelo je do stvaranja loše morfologije sa pukotinama na površini. Kompoziti dobijeni pri koncentraciji 5 $\text{mg dm}^{-3}$ pokazali su najbolja antikorozijska svojstva.
a)[125]	a)Zn-Ni	a) 10 nm $\text{Al}_2\text{O}_3$ sol	a) Kiselo sulfatno kupatilo	a)Galvanostatsko taloženje: $8 \text{ A dm}^{-2}$ ; magnetno mešanje $1200 \text{ o} \cdot \text{min}^{-1}$	a) Pri upotrebi aluminijum-oksida sola kao izvora čestica u koncentracijama preko $6 \text{ cm}^3 \text{ dm}^{-3}$ dolazi do smanjenja sadržaja Ni u kompozitu. XRD analize pokazuju da nema promene faze dodatkom sola koncentracije do $6 \text{ cm}^3 \text{ dm}^{-3}$ . Prevlaka Zn-Ni se javlja u $\gamma$ fazi koja je poželjna zbog postizanja boljih mehaničkih i hemijskih svojstava prevlake. Povećanjem koncentracije sola na $12 \text{ cm}^3 \text{ dm}^{-3}$ javlja se pik malog intenziteta koji odgovara $\eta$ fazi, a koji postaje intenzivniji povećanjem koncentracije sola na $20 \text{ cm}^3 \text{ dm}^{-3}$ .

					Ovakva promena strukture povezana je sa sadržajem Ni jer sadržaj nikla ispod 10% pokazuje smešu ove dve faze, a povećanjem sadržaja nikla između 10-14% pokazuje samo $\gamma$ fazu.
b)[13]	b) Zn-Ni	b) 30-35 nm $Al_2O_3$ 15 g $dm^{-3}$	b) Kiselo hloridno kupatilo sa SDS aditivom	b) Pulsni režim taloženja, magnetno i ultrazvučno mešanje (20 kHz, 50 W)	b) Strujni režim ima uticaja na sastav kompozitne prevlake i na njena koroziona i mehanička svojstva. Prevlake taložene na nižim frekvencama imale su veću otpornost prema koroziji i otpornost na habanje.
v)[5]	v) Zn-Ni	v) $Al_2O_3$ (0-50 g $dm^{-3}$ )	v) Kiselo sulfatno kupatilo	v) Galvanostatsko taloženje, 1 A $dm^{-2}$	v) Prevlake taložene iz rastvora sa 50 g $dm^{-3}$ čestica imale su najveću tvrdoću (383 HV). Korozioni potencijal prevlaka raste, a struja korozije opada sa porastom koncentracije čestica u rastvoru. Rezultati dobijeni spektroskopijom elektrohemijske impedanse potvrđuju rezultate dobijene snimanjem polarizacionih dijagrama.
g) [15]	g) Zn-Ni	g) 100 nm $Al_2O_3$ 5 g $dm^{-3}$	g) Hloridno kupatilo	g) Galvanostatsko taloženje, 4 A $dm^{-2}$ , mešanje magnetnom mešalicom 200 $o \cdot min^{-1}$ i ultrazvučnom sondom (20 kHz, 150W)	g) Elektrohemijским taloženjem dobijeni su kompoziti sa 7,2 mas% čestica. Upotreba ultrazvuka dovela je do smanjenja sadržaja nikla u prevlaci, dok upotreba čestica pozitivno deluje na ugradnju nikla.
[65]	Zn-Ni	20 nm i 2 $\mu m$ $SiO_2$ (13-52 g $dm^{-3}$ )	Kiselo sulfatno kupatilo	Galvanostatsko taloženje 1-5 A $dm^{-2}$ , mešanje magnetnom mešalicom i mehničko mešanje (mikser sa vibracijama)	Autori su dobili nepravilnu zavisnost količine istaloženih čestica i gustine struje taloženja. Količina istaloženih čestica je veća u slučaju mikronskih čestica u rastvoru za sve ispitivane gustine struje taloženja. Količina istaloženih čestica u zavisnosti od koncentracije čestica u rastvoru prvo raste, do 40 g $dm^{-3}$ $SiO_2$ u rastvoru, a potom opada u odsustvu mešanja. Mešanje pospešuje ugradnju čestica. Ugradnja čestica dovela je do smanjenja vrednosti struje korozije.
[126]	Zn-Ni	$CeO_2$	Hloridno kupatilo	Pulsni režim taloženja, mešanje magnetnom mešalicom 200 $o \cdot min^{-1}$ i ultrazvučno mešanje 20 kHz 41 W $cm^{-2}$	Anodni i katodni Tafelovi nagibi Zn-Ni- $CeO_2$ nanokompozita se razlikuju od onih za leguru Zn-Ni, što navodi na zaključak da nanočestice dovode do menjanja načina degradacije Zn-Ni legure. Korozioni potencijal nanokompozita je plemenitiji u odnosu na leguru, što se objašnjava „zalečujućim“ efektom cerijuma, koji može da blokira defekte na prevlaci. Struja korozije Zn-Ni je veća u poređenju sa nanokompozitom. Ugradnja cerijuma u Zn-Ni matricu smanjuje reaktivnost površine tako što dolazi do homogenizovanja mikrostrukture.

[127]	Zn-Ni	CeO <sub>2</sub> modifikovan sa SiO <sub>2</sub>	Hloridno kupatilo sa mirističnom kiselinom kao aditivom	Galvanostatsko taloženje	Nanočestice utiču na kristalnu orijentaciju prevlake. Zn-Ni prevlaka je hidrofilna, a postaje hidrofobna dodatkom modifikovanih čestica. Takođe, mikrotvrdoća matrice je povećana ugradnjom čestica. Koroziona otpornost je 100 puta veća u odnosu na supstrat (nisko-ugljenični čelik).
-------	-------	--	---	--------------------------	--

## 2.5. METODE KARAKTERIZACIJE KOMPOZITA

Sve metode korišćene u radu su podeljene u dve grupe, neelektrohemijske i elektrohemijske. Od neelektrohemijskih metoda korišćene su transmisiona elektronska mikroskopija (TEM), skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM), optička mikroskopija, energetska disperzivna spektroskopija rendgenskih zraka (EDS), difrakcija X-zraka (XRD), fotoelektronska spektroskopija X-zraka (XPS), ultra-ljubičasto vidljiva spektroskopija (UV-vis), metoda dinamičkog rasejanja svetlosti (DLS) i merenje površinske hrapavosti. Od elektrohemijskih metoda primenjeno je merenje potencijala otvorenog kola, polarizaciona merenja, spektroskopija elektrohemijske impedancije, merenje raspodele potencijala na površini kompozita upotrebom Scanning Kelvin Probe uređaja.

### 2.5.1. Neelektrohemijske metode karakterizacije prevlaka legura

#### 2.5.1.1. Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM)

Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM) je tehnika elektronske mikroskopije kod koje se elektronski snop propušta kroz ultra tanki uzorak. Slika koje se formira usled interakcije elektrona pri prolasku kroz uzorak, uvećava se i fokusira u uređaju za dobijanje slike. TEM omogućava dobijanje slike sa znatno većom rezolucijom od svetlosnih mikroskopa, zahvaljujući maloj de Brojlevoj talasnoj dužini elektrona. Zbog toga je moguće ispitivanje veoma finih detalja, čak i tako malih kao što je niz atoma, koji je na desetine hiljada puta manji od najmanjeg uočljivog objekta pod svetlosnim mikroskopom. Na manjim uvećanjima kontrast TEM slike je uslovljen apsorpcijom elektrona u materijalu, zbog debljine i sastava materijala. Na većim uvećanjima kompleksne talasne interakcije modulišu intenzitet slike. Alternativni načini korišćenja omogućavaju da se pomoću TEM-a posmatraju modulacije u hemijskom sastavu, kristalne orijentacije, elektronske strukture i faze uzoraka indukovane elektronima, kao i slike zasnovane na apsorpciji elektronskog snopa. Elektroni se najčešće generišu procesom termojonske emisije iz vlakna (najčešće volframovog), ili alternativno poljem elektronske emisije. Elektroni se potom ubrzavaju sa električnim potencijalom (V) i fokusiraju elektrostatičkim i elektromagnetnim poljima na uzorak. Propušteni snop sadrži informacije vezane za gustinu elektrona, fazu, i periodičnost, što sve zajedno omogućava formiranje slike. Manipulacija snopa elektrona vrši se pomoću dva fizička efekta. Interakcija elektrona sa magnetnim poljem će prouzrokovati kretanje elektrona, saglasno pravilu desne strane i na taj način omogućiti elektromagnetima da manipulišu elektronskim snopom.

Upotreba magnetnih polja omogućava formiranje magnetnog sočiva promjenljive moći fokusiranja, dok je oblik sočiva definisan raspodelom magnetnog fluksa. Uz to, elektrostatička polja mogu izazvati savijanje elektrona pod konstantnim uglom. Sprez dva savijanja u suprotstavljenim smerovima sa malim intermedijarnim procepom omogućava pomak elektronskog snopa. Dva data efekta, uz upotrebu elektronskog sistema za obradu slike, omogućavaju zadovoljavajuću kontrolu elektronskog snopa [128].

#### 2.5.1.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Skenirajućom elektronskom mikroskopijom se može dobiti slika površine uzorka visoke rezolucije. Princip ove metode se zasniva na pobuđivanju signala sa strogo lokalizovane površine materijala osvetljene snopom primarnih elektrona. Ovi signali mogu biti: sekundarni elektroni ili fotoni izbijeni sa površine uzorka, strujni tok u samom uzorku, a isto tako i elektroni primarnog snopa odbijeni sa površine uzorka. U zavisnosti od tipa stvorenog signala bira se i odgovarajući detektor za njega. Tako na primer, u slučaju da se za stvaranje slike koriste primarni elektroni koji se odbijaju sa površine uzorka radi se o „*back scattering*” elektronskoj mikroskopiji. Površina se snima po principu mozaika, a slika nastaje kao rezultat različitog intenziteta osvetljenosti katodne cevi koji zavisi od intenziteta zračenja. Korišćenjem elektronskih dodataka mozaici se sastavljaju i konačno dobija trodimenzionalna slika uzorka na displeju mikroskopa. S obzirom da su elektroni ti koji prelazeći preko površine uzorka stvaraju njenu sliku neophodno je da površina bude provodna. Ukoliko to nije slučaj onda se na površinu uzorka naporava zlato ili grafit koji obezbeđuju provodljivost.

#### 2.5.1.3. Energetska disperziona atomska analiza (EDS)

EDS je jedna od analitičkih metoda površinske karakterizacije hemijskog sastava površine. Interakcija atoma i X-zraka visoke energije može da dovede do pobuđivanja elektrona iz unutrašnje elektronske trake i do njegovog napuštanja atoma. Nastalo upražnjeno mesto se popunjava elektronima iz spoljašnjih elektronskih traka. Prelazak elektrona sa spoljašnjih na unutrašnje elektronske trake dovodi do oslobađanja energije u obliku elektromagnetnog zračenja. Analizom spektra energije fotona X-zraka u zavisnosti od talasne dužine dobijaju se kvalitativni i kvantitativni podaci o prisutnim elementima. Na spektru su prisutni maksimumi na određenim talasnim dužinama, koje su jedinstvena karakteristika elemenata, a površina ispod maksimuma je proporcionalna sadržaju elemenata [129].

#### 2.5.1.4. Difrakcija X-zraka (XRD)

Rendgenski zraci ili X-zraci nastaju pobuđivanjem elektrona sa unutrašnjih orbitala težih elemenata. Oni pripadaju spektru elektromagnetnog zračenja talasne dužine od nekoliko stotina delova nanometara. Prolazeći kroz supstancu, jedan deo od upadnog zračenja se raseje, a drugi deo se difrakuje. Ove pojave se dešavaju zbog interakcije X-zraka sa elektronskim omotačem atoma u kristalnoj rešetki.

Na osnovu različitih tipova rasejavanja X-zraka na supstanci, moguće je postupak ispitivanja supstance X-zracima podeliti u tri osnovne grupe:

1. *Ispitivanje grube strukture supstance*, zasnovano na postojanju razlike absorpcije X-zraka usled nehomogenosti uzorka. Metoda je pogodna za ispitivanje ne samo kristalnih već i amorfnih čvrstih supstanci. Ovaj način ispitivanja se najviše koristi u medicini i metalurgiji.
2. *Spektralna analiza ili rendgeno-fluorescentna analiza*, kod koje se analizira emitovano karakteristično X-zračenje iz atoma ispitivane supstance, koji su prethodno dovedeni u pobuđeno stanje. Ova ispitivanja se mogu vršiti i na amorfnim čvrstim supstancama. Metoda služi za određivanje kvalitativnog i kvantitativnog hemijskog sastava čvrstih uzoraka.
3. *Istraživanje fine strukture* supstance koje se zasniva na analiziranju geometrije i intenziteta koherentno rasejanog X-zračenja. Ovaj način ispitivanja izuzetno je efikasan kada se primenjuje na supstancu u čvrstoj kristalnoj fazi, posebno kada se analiziraju monokristali. U tom slučaju javlja se interferencija rasejanog zračenja na kristalnoj rešetki, dolazi do pojave pojačanja rasejanog zračenja u nekim pravcima, što se zajedničkim imenom naziva difrakcija X-zraka na kristalima.

Difrakciona slika rasejanog X-zračenja na kristalu sastavljena je od diskretnih tragova rasejanja X-zraka u vidu oštih, zatamljenih tačaka na filmu, odnosno manje ili više oštih pikova na difraktogramu čiji položaji odgovaraju difrakcionim ravnima, a intenziteti stepenu kristaličnosti materijala. Ako stepen uređenosti kristalne rešetke tela koje vrši rasejavanje X-zraka opada (porast amorfne faze na račun kristalne), difrakciona slika se menja: nestaju oštri difrakcioni maksimumi koji postaju sve više rasplinuti i na kraju za potpuno amorfnu supstancu, rasejano X-zračenje je na filmu kontinualno raspoređeno oko upadnog snopa, odnosno predstavljeno je krivom linijom na difraktogramu bez ikakvih maksimuma na njoj. Analizom rasejanog zračenja na monokristalu dolazi se do rezultata do kojih bi se došlo upotrebom mikroskopa izuzetno velike moći razlaganja. Dobija se trodimenzionalna slika (model) elementarne ćelije kristala sa veoma preciznim parametrima položaja i termičkog kretanja atoma u kristalu (greška u koordinatama može biti manja i od stotoga dela atomskog prečnika). Nažalost, ovakvo „mikroskopiranje“ submolekularnog prostora izvodljivo je samo ako se analizira difrakcija X-zraka na monokristalu, što predstavlja bitno ograničenje metode rendgenostrukturalne analize. Ideju o mogućoj difrakciji X-zraka na trodimenzionalnoj kristalnoj rešetki, prvi put je izneo 1912. godine nemački fizičar Maks fon Laue (Max von Laue). On je povezao činjenice da talasna dužina X-zraka i međuatomska rastojanja u kristalu predstavljaju veličine istog reda (0,1 nm), te bi kristal, usled pravilnog rasporeda atoma u kristalu, trebalo da se ponaša kao difrakciona rešetka za dobijanje lako uočljive difrakcije rengenskih zraka. Ova pretpostavka je ubrzo bila eksperimentalno potvrđena. Polihromatsko rendgensko zračenje, dobijeno u rendgenskoj cevi, preko sistema za izdvajanje uskog snopa X-zraka, upućuje se na monokristal K, dimenzija oko 0,5 mm. Iza kristala, na rastojanju od oko 30-50 mm, postavlja se kamera sa filmom na kojem se registruje difrakciona slika. Objašnjenje difrakcije X-zraka na kristalu izveo je Brag (William Lawrence Bragg) povezujući upadni i difraktovani snop sa strukturnim karakteristikama kristala. Prema Bragovom tumačenju, difrakcija na trodimenzionalnoj rešetki formalno se svodi na selektivnu refleksiju upadnog



snopa od pogodno orijentisane serije atomskih ravni u kristalu. Da bi se došlo do Bragove jednačine potrebno je unutrašnju periodičnu atomsku građu kristala prikazati preko različito orijentisanih serija ravni, tako da svaka serija sadrži mnoštvo, po sastavu jednakih, međusobno paralelnih ravni na jednakim rastojanjima  $d$ , karakterističnim za datu seriju kristalne ravni. Određena serija kristalne ravni okarakterisana je, pored međuravnskog rastojanja i svojom orijentacijom u odnosu na usvojeni koordinatni sistem. Orijehtacija posmatrane serije određuje se pomoću tri cela broja  $(hkl)$ , Milerovih (W.H. Miller) indeksa, koji predstavljaju brojeve odsečaka izdvojenih susednim ravnima serije duž odgovarajućih koordinatnih osa na dužinama osnovnih translacija koje prave serije paralelnih ravni posmatrane na pravcima prostiranja osnovnih koordinatnih osa ( $a$ ,  $b$  i  $c$ ). Ti celi brojevi predstavljaju indekse posmatrane serije ravni. Prema Bragovom tumačenju, uvek je moguće za upadni i difraktovani X-zrak pronaći u kristalu takvu seriju atomskih ravni  $d_{hkl}$  koja će biti postavljena u odnosu na upadni i difraktovani snop pod istim uglom  $\theta$ . Na taj način upadni i difraktovani snop u odnosu na posmatranu seriju atomskih ravni postavljeni su kao upadni i reflektovani zraci. Upadni i „reflektovani“ zrak sa susednih ravni u seriji zaostaju jedan za drugim za putnu razliku koja iznosi:  $2d\sin\theta$ , te da bi se posmatranom difrakcionom pravcu susedni zraci maksimalno pojačavali neophodno je da bude ispunjen uslov:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (17)$$

Ovo je Bragova jednačina u kojoj  $n$  predstavlja ceo broj i određuje red refleksije za datu seriju ravni. Bragova refleksija ima selektivan karakter što znači da određena serija ravni u kristalu, iako na nju neprekidno pada X-zračenje, neće uvek "reflektovati" X-zračenje. Ako se na kristal uputi monohromatski snop (na primer iz cevi sa Cu anodom preko Ni filtra,  $\lambda=0,154$  nm), da bi se pojavio difrakcioni snop u nekom pravcu, odnosno da bi bila ispunjena postavka Bragove jednačine za neku seriju ravni kristala, a samim tim i kristal, kristal mora zauzimati u prostoru strogo određeni položaj. Ako to nije slučaj, „refleksija“ izostaje, a kristal treba obrtati u prostoru sve dok predviđena serija ravni ne zauzme položaj pogodan za „refleksiju“. Ovo je jedan od razloga što je difrakcija monohromatskog X-zraka zračenja na monokristalu vrlo oskudna. Drugi razlog se sastoji u tome što od beskrajnog mnoštva mogućih serija ravni u jednoj složenoj kristalnoj strukturi, samo određen broj njih može uopšte doći u situaciju da „reflektuje“ X-zračenje. To su samo one serije sa dovoljno velikim međuravanskim rastojanjem. Ovo ograničenje sledi iz Bragove jednačine ako se ima u vidu da zbog ograničene vrednosti sinusne funkcije mora biti zadovoljena nejednakost  $n\lambda/2d \leq 1$ . Odavde sledi da samo one serije ravni za koje je međuravansko rastojanje  $d \geq \lambda/2$  mogu ispuniti uslov da „reflektuju“ upadno X-zračenje [129].

#### 2.5.1.5. Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS)

Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS) je kvantitativna spektroskopska tehnika koja služi za određivanje atomskog sastava, empirijske formule, hemijskog i elektronskog stanja elemenata koji se nalaze unutar datog materijala. XPS spektri se dobijaju ozračivanjem materijala sa snopom rendgenskog zračenja, uz istovremeno merenje kinetičke energije i broja elektrona koji se emituju iz površinskog sloja materijala koji se analizira. XPS

zahteva uslove izuzetno visokog vakuuma. XPS detektuje sve elemente sa rednim brojem (Z) većim od 3 (litijum). Granice detekcije za većinu elemenata su reda ppm. Svaki element proizvodi karakterističan skup XPS pikova kojima odgovaraju karakteristične vrednosti energija vezivanja, koje direktno identifikuju svaki element koji postoji u/na površini materijala koji se analizira. Ovi karakteristični pikovi odgovaraju elektronskoj konfiguraciji elektrona unutar atoma, npr. 1s, 2s, 2p, 3s itd. Broj registrovanih elektrona u svakom od karakterističnih pikova direktno je povezan sa količinom elementa u oblasti koja je ozračena. Da bi se dobile atomske vrednosti izražene u procentima, svaki izvorni XPS signal mora biti ispravljen, tako što se intenzitet datog signala deli sa faktorom „relativne osetljivosti“ i normalizuje u odnosu na sve elemente koji su detektovani [128].

#### 2.5.1.6. Ultra-ljubičasta vidljiva spektroskopija (UV-vis)

UV-vis (engl. *Ultra Violet visible*) predstavlja apsorpcionu spektroskopiju ili reflektujuću spektroskopiju ultraljubičaste i vidljive spektralne oblasti. To znači da oblast delovanja kod ove spektroskopije pripada vidljivoj i susednim, bliskoj UV i bliskoj IC (infracrvenoj) oblasti. Apsorpcija u vidljivoj oblasti direktno zavisi od boje komponenata koje su uključene u ovu vrstu spektroskopije. U ovoj oblasti elektromagnetni spektri molekula odgovaraju elektronskim prelazima, do kojih dolazi pri apsorpciji datog zračenja. Molekuli koji sadrže  $\pi$ -elektrone ili nevezane elektrone (n-elektrone) mogu da apsorbuju energiju u obliku ultraljubičastog ili vidljivog zračenja tokom pobude elektrona ka višim anti-vezujućim molekulskim orbitalama. Što se lakše pobuđuju elektroni, to se apsorbuje svetlost veće talasne dužine. UV-vis spektroskopija se uglavnom izvodi u rastvoru, mada je moguće analizirati i gasove i čvrste supstance. Lamber-Berov (Lambert-Beer) zakon podrazumeva da je apsorbcija proporcionalna apsorbujućim vrstama prisutnim u rastvoru i dužini optičkog puta. Otuda, za fiksnu dužinu puta, UV-vis spektroskopija može da se primeni i za određivanje koncentracije apsorbenata u rastvoru, zbog čega je potrebno znati kako se menja apsorpcija sa koncentracijom [128].

#### 2.5.1.7. Optička mikroskopija

Okom možemo videti razmak oko 0.1 mm (na udaljenosti oko 25 cm). Za manje detalje, potreban je optički mikroskop. Savremeni optički mikroskopi omogućuju povećanja do 1500 puta, odnosno granica razlikovanja je oko 100 nm. Optički mikroskopom se mogu uočavati detalji (čestice) veličine nekoliko  $\mu\text{m}$ . Razvojem TEM-a i SEM-a, optički mikroskop je izgubio na važnosti u istraživanju metala, iako se ne može poreći da je jako pogodan za merenje kristalita mikrometarskih veličina. Više se koristi prilikom određenih površinskih ispitivanja, recimo merenja dubine indentacije prilikom merenja mikrotvrdoće ili veličina zrna većih od 1  $\mu\text{m}$ . U svrhe merenja mikrotvrdoće koristi se tzv. metalurški optički mikroskop, koji je za ispitivanje nanomaterijala praktički neupotrebljiv. Veliki napredak optičke mikroskopije nastao je razvojem konfokalnog mikroskopa (*Confocal Microscope*) pomoću kog se mogu videti različiti detalji dimenzija oko 40 nm.

Hrapavost površine je u opštem smislu mikrogeometrijska nepravilnost površine. Hrapavost površine bitno utiče na radna svojstva materijala, posebno na mestima međusobnog spoja pojedinih elemenata (trenje, podmazivanje). Materijali s manjom hrapavošću imaju veću dinamičku čvrstoću, veću otpornost na koroziju, bolje prenose toplotu itd. Hrapavost elektrohemijski taloženih Zn-Co-CeO<sub>2</sub> kompozita određivana je pomoću pratećeg softvera uređaja LEICA DCM 3D. Mereni su sledeći parametri:  $S_a$  – aritmetička sredina apsolutnih vrednosti odstupanja na profilu površine od srednje linije profila, po ispitivanoj dužini uzorka;  $S_z$ - maksimalna visina profila. Formula za izračunavanje  $S_a$  je:

$$S_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i| \quad (18)$$

#### 2.5.1.8. Metoda dinamičkog rasejanja svetlosti (DLS)

DLS (engl. *dynamic light scattering*) se zasniva na analizi difrakcije laserske svetlosti na česticama u rastvoru. Laserska difraktometrija (LD) se bazira na činjenici da je prostorni raspored rasejane svetlosti funkcija veličine čestica materijala koji se analizira. Veće čestice rasejavaju svetlost koja je relativno jačeg intenziteta ka manjim uglovima, dok manje čestice rasejavaju svetlost koja je slabijeg intenziteta ka većim uglovima.

### 2.5.2. Elektrohemijske metode karakterizacije kompozita

Elektrohemijske metode koje su korišćene za karakterizaciju ispitivanog sistema kompozita, potencijal otvorenog kola, polarizaciona merenja, polarizacioni otpor, spektroskopija elektrohemijske impedancije i *Scanning Kelvin Probe* tehnika.

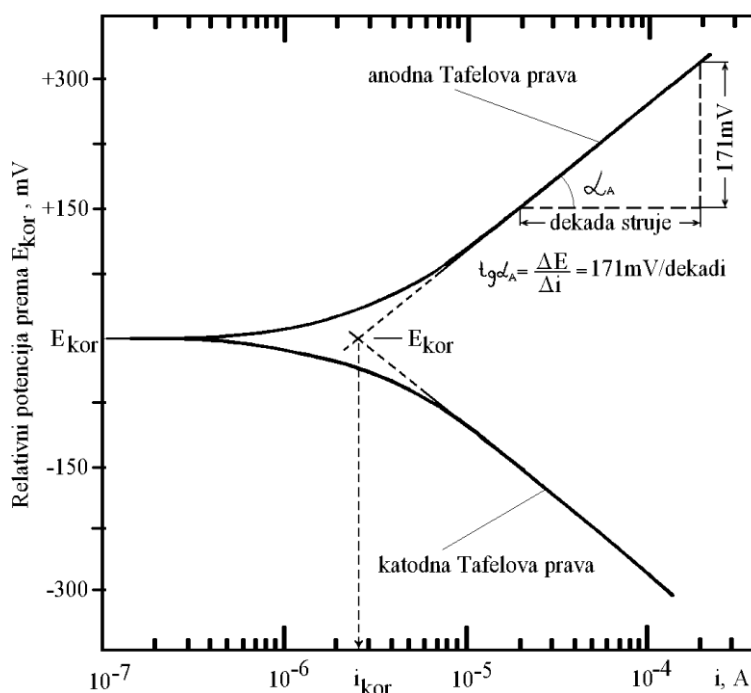
#### 2.5.2.1. Potencijal otvorenog kola (OCP)

Metoda podrazumeva praćenje promene potencijala otvorenog kola (korozijskog potencijala) sa vremenom dejstva korozijskog agensa. Obično se korozijski potencijal meri sve dok se ne dostigne vrednost korozijskog potencijala supstrata (u ovoj tezi čelika), što označava da je prevlaka izgubila svoja zaštitna svojstva i da počinje korozija supstrata.

#### 2.5.2.2. Polarizaciona merenja

Eksperimentalna procedura kod određivanja Tafelovih pravih zasniva se na potenciodinamičkoj polarizaciji radne elektrode u anodnom i katodnom pravcu u značajnijim iznosima, u odnosu na korozijski potencijal. Pri takvim vrednostima polarizacije dostiže se oblast logaritamske zavisnosti struje od potencijala radne elektrode (uzorka), pa se u koordinatnom sistemu *logj-E*, mogu konstruisati Tafelove prave. Eksperimentalno je dokazano da je dovoljan iznos polarizacija u odnosu na korozijski potencijal, po  $\pm 250$  mV, pri brzini promene potencijala od oko  $0,1 \text{ mVs}^{-1}$  uz kontinualno registrovanje struje između radne i pomoćne elektrode. Na bazi podataka konstruiše se dijagram logaritama struje – polarizacija (u odnosu na korozijski potencijal), *logj-E*. Presek Tafelovih pravih određuje veličinu logaritma struje korozijske, što je podatak pomoću koga se može izračunati brzina

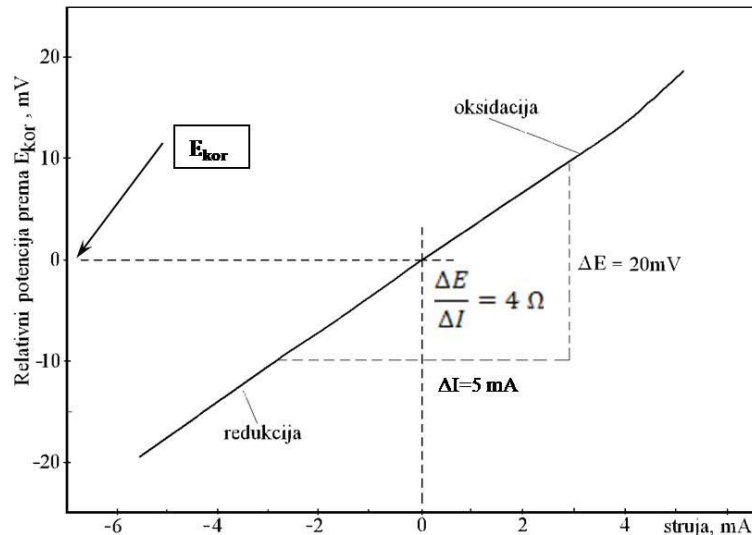
korozije uzorka u datoj korozionoj sredini. Na slici 11 prikazan je eksperimentalno dobijeni dijagram sa Tafelovim pravama primenom potenciodinamičke elektrohemijske tehnike snimanja, u oblasti potencijala od  $-300$  mV do  $+300$  mV u odnosu na korozioni potencijal, brzinom skeniranja od  $0,1 \text{ mV s}^{-1}$  [1].



Slika 11. Eksperimentalno određivanje struje korozije pomoću Tafelovih pravih [1].

### 2.5.2.3. Određivanje polarizacionog otpora

Ukoliko se izvodi polarizacija u veoma malim iznosima potencijala u oblasti korozionog potencijala, tada se logaritamska zavisnost Tafelovih pravih može, bez veće greške, aproksimirati linearnom zavisnošću neto struje i potencijala radne elektrode. Oblast potencijala u kojoj se ova aproksimacija može primenjivati iznosi približno  $\pm 20$  mV, u odnosu na korozioni potencijal. Postupak snimanja izvodi se potenciodinamičkom metodom, brzinom promene potencijala od  $0,1 \text{ mVs}^{-1}$ . Dijagram koji se dobije kada se u koordinatni sistem  $E-I$  unesu tako dobijeni podaci, predstavlja pravu čiji nagib ima formalne dimenzije električnog otpora ( $\Delta E/\Delta I$ ), pa se i naziva polarizacioni otpor [1]. Na slici 12 prikazan je eksperimentalno dobijen dijagram, pri određivanju polarizacionog otpora.



Slika 12. Eksperimentalno određivanje polarizacionog otpora [1].

Linearizujući logaritamske izraze Tafelovih jednačina razvijajući ih u red, posle preuređivanja, nastaje:

$$j_{mereno} = 2,3 \cdot j_{kor} \cdot \eta \left( \frac{\alpha_A + \alpha_K}{\alpha_A \cdot \alpha_K} \right) \quad (19)$$

gde je:  $j_{mereno}$  – izmerena neto struja (između radne i pomoćne elektrode),  $j_{kor}$  – struja korozije,  $\eta$  – polarizacija,  $\alpha_A, \alpha_K$  – nagibi anodne i katodne Tafelova prave za reakcije u procesu korozije

Daljim preuređivanjem izraza (19), nastaje:

$$\frac{\eta}{j_{mereno}} = \frac{\alpha_A \cdot \alpha_K}{2,3 \cdot j_{kor} (\alpha_A + \alpha_K)} \quad (20)$$

Odnosno,

$$\frac{\Delta E}{\Delta j} = \frac{\alpha_A \cdot \alpha_K}{2,3 \cdot j_{kor} (\alpha_A + \alpha_K)} \quad (21)$$

Izraz (21) predstavlja polarizacioni otpor, tj. nagib prave dobijene snimanjem zavisnosti izmerene struje od primenjene polarizacije.

Iz izraza (21), može se izračunati brzina korozije:

$$j_{kor} = \frac{\alpha_A \cdot \alpha_K}{2,3 \cdot (\alpha_A + \alpha_K)} \left( \frac{\Delta j}{\Delta E} \right) \quad (22)$$

Struja korozije se može odrediti uz pomoć polarizacionog otpora ako se nezavisnom metodom odrede nagibi Tafelovih pravih za anodnu i katodnu korozionu reakciju, što se obično određuje upravo snimanjem Tafelovih pravih [1].

#### 2.5.2.4. Spektroskopija elektrohemijske impedancije

Spektroskopija elektrohemijske impedancije, SEI, spada u grupu savremenijih metoda korozionih ispitivanja. Ova metoda se primenjuje u ispitivanju korozionih reakcija, a zasniva se na analizi impedanse  $Z$ , ( $\Omega \text{ cm}^2$ ) elektrohemijskog korozionog sistema. Mogućnosti metode su veoma značajne jer ona predstavlja jednu od najbržih i najsigurnijih, a eksperimentalno najjednostavnijih metoda određivanja brzine korozije. Da bi se mogla primeniti SEI metoda potrebno je poznavanje mehanizma odigravanja reakcije korozije, na osnovu koga se pretpostavlja model električnog ekvivalentnog kola reakcije. Metoda je zasnovana na modulisanju potencijala radne elektrode sinusoidnim (naizmeničnim) potencijalom iz posebnog izvora [1]:

$$E \pm E_{(\tau)} = E \pm E_m \cdot \sin(2\pi f \tau) \quad (23)$$

gde je:  $E$  – potencijal radne elektrode, V,  $E_{(\tau)}$  – sinusoidno promenljivi potencijal, V,  $E_m$  – amplituda sinusoidno promenljivog potencijala, V,  $\pi$  – Ludolfov broj (3,14),  $f$  – frekvencija sinusoidno promenljivog potencijala, Hz,  $\tau$  – vreme, s.

Gustina struje na elektrodi, pri tome, može se predstaviti izrazom:

$$j_{(\tau)} = j_m \sin(2\pi f \tau + \varphi) \quad (24)$$

gde je:  $j_{(\tau)}$  – gustina struje na elektrodi,  $j_m$  – amplituda promenljive gustine struje,  $\varphi$  – fazni pomeraj, odnosno fazni ugao struje u odnosu na potencijal.

Impedancija elektrohemijske reakcije tada se može definisati izrazom:

$$Z = Z' + i \cdot Z'' \quad (25)$$

gde je:  $Z$  – impedansa, (ukupna),  $\Omega \text{ cm}^2$ ,  $Z'$  – realni deo impedanse,  $\Omega \text{ cm}^2$ ,  $Z''$  – imaginarni deo impedanse,  $\Omega \text{ cm}^2$ ,  $i = \sqrt{-1}$ .

Veza između realnog i imaginarnog dela ukupne impedancije sa faznim pomerajem, amplitudama potencijala i struje ( $\varphi, E_m, j_m$ ) na osnovu teorije električnih kola data je relacijama:

$$Z' = \frac{E_m}{j_m} \cot \varphi \quad (26)$$

$$Z'' = \frac{E_m}{j_m} \sin \varphi \quad (27)$$

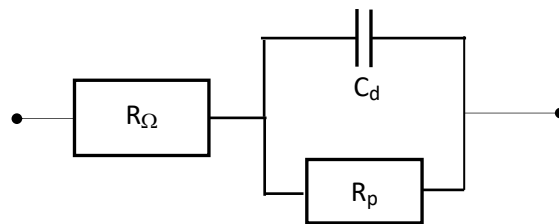
$$\frac{Z'}{Z''} = \cot \varphi \quad (28)$$

$$\varphi = \arccos\left(\frac{Z'}{Z''}\right) \quad (29)$$

Za merenje impedancije koristi se potenciostat i fazno osetljivi voltmetar (Lock-In Amplifier), kojim se, posredstvom potenciostata moduliše potencijal elektrode  $E$ , naizmeničnim potencijalom male amplitude  $E_m$  ( $\pm 20$  mV) pri različitim frekvencama (od 100 kHz do  $\approx 1$  MHz). Pri tome, fazno osetljivi voltmetar meri modul impedancije i fazni pomeraj  $\varphi$ , a realni i imaginarni deo impedancije se naknadno preračunavaju uz pomoć računara koji ujedno i prikuplja podatke merenja tokom eksperimenta. Apsolutna vrednost impedancije definisana je izrazom:

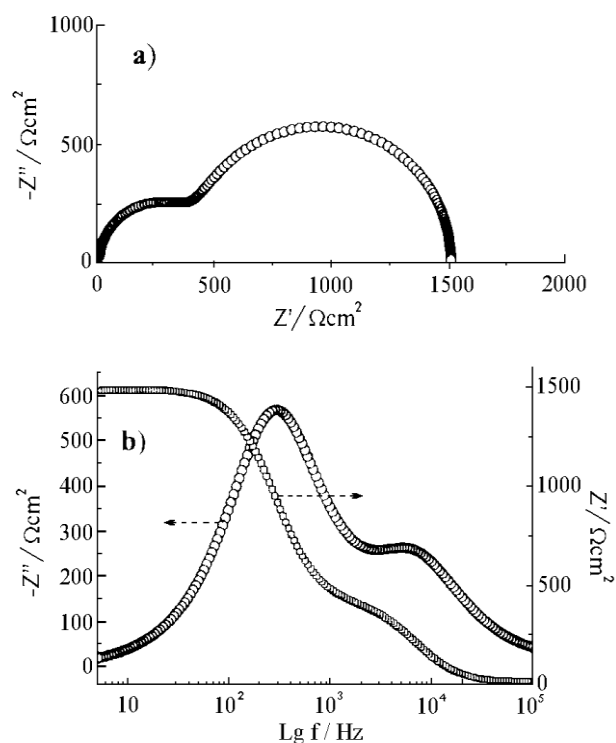
$$|Z| = (Z'^2 + Z''^2)^{\frac{1}{2}} \quad (30)$$

Za idealan slučaj aktivaciono kontrolisane reakcije, pod uslovom da pri ravnotežnom potencijalu ne dolazi do adsorpcije, ekvivalentno električno kolo elektrohemijske reakcije može se predstaviti kao paralelna veza kapaciteta dvojnog sloja  $C_d$ , ( $F\text{ cm}^{-2}$ ) i polarizacionog otpora,  $R_p$  ( $\Omega\text{ cm}^2$ ), u rednoj vezi sa otporom elektrolita  $R_\Omega$ , ( $\Omega\text{ cm}^2$ ) između elektrode i vrha Luginove kapilare, kao što je prikazano na slici 13.



Slika 13. Ekvivalentno električno kolo aktivaciono kontrolisane elektrohemijske reakcije [1].

Impedansni dijagram u kompleksnoj ravni ovakvog električnog ekvivalentnog kola predstavljen je idealnim polukrugom, predstavljenim na slici 14.



Slika 14. a) Simulirani impedansni dijagram u kompleksnoj ravni, (tzv. Nyquist-ova kriva) za ekvivalentno električno kolo dato na slici 13, b) Zavisnost imaginarnog dela impedanse  $Z''$  od logaritma frekvencije; Zavisnost realnog dela impedanse  $Z'$  od logaritma frekvence, tzv. Bode-ova kriva [1].

Pri frekvencama  $f \rightarrow \infty$ , realni deo impedanse teži otporu elektrolita. Pri nižim frekvencama, impedansa je određena impedansom kapaciteta električnog dvojnog sloja i polarizacionog otpora. Vrednost polarizacionog otpora za ovaj slučaj se može odrediti iz odsečka realnog dela impedanse kada je  $f \rightarrow 0$ , uz oduzimanje omskog otpora elektrolita. Sa slike 14b. opisane karakteristike dijagrama se bolje uočavaju. Na osnovu frekvence pri maksimalnoj vrednosti imaginarnog dela impedanse,  $f_{max}$  i polarizacionog otpora  $R_p$  moguće je odrediti kapacitet dvojnog sloja:

$$C_d = \frac{1}{2\pi \cdot f_{max} \cdot R_p} \quad (31)$$

Na bazi određenog polarizacionog otpora, uz poznavanje broja ukupno razmenjenih elektrona u korozionoj reakciji, gustina struje korozije se može odrediti poznatom jednačinom:

$$j_{kor} = \frac{R \cdot T}{z \cdot F \cdot R_p} \quad (32)$$

Gustina struje korozije  $j_{kor}$  se može izračunati i na drugi način, uz uslov poznavanja polarizacionog otpora ( $R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i}$ ), i nagiba Tafelovih pravih  $\alpha_A$  i  $\alpha_K$ , čije je određivanje ranije



objašnjeno, a preko nje i brzina korozije,  $v_{kor}$ . Međutim iako se, na prvi pogled, na ovaj način može preciznije odrediti gustina struje korozije, nekad je nemoguće sa dovoljnom tačnošću odrediti nagibe Tafelovih pravih, jer se pri polarizaciji uzorka utiče na promenu vrednosti krozionog potencijala, pa se smatra da izraz (32) u prihvatljivoj meri zadovoljava kod približnog određivanja gustine korozione struje. Prikazana diskusija važi za strogo aktivaciono kontrolisanu korozionu reakciju. Međutim, ukoliko na korozionom potencijalu dolazi do adsorpcije, električno ekvivalentno kolo se mora adekvatno modifikovati dodatnim elementima, kao i otporom i kapacitetom adsorpcije, a sve u cilju što tačnijeg određivanja polarizacionog otpora,  $R_p$ . Metodom SEI može se odrediti struja korozije metala (uzorka), pod katodnom kontrolom reakcije. Dodatno, ova metoda je pogodna i za određivanje brzine korozije uzorka pod zaštitnim premazom, što joj daje poseban značaj kod ispitivanja efikasnosti zaštite metala od korozije [1].

#### 2.5.2.5. Scanning Kelvin probe (SKP) tehnika

SKP je nekontaktna i nerazorna tehnika koja omogućava merenje i mapiranje razlike u radnoj funkciji između uzorka i referentne sonde (*SKP probe*). Glavna prednost SKP u poređenju sa konvencionalnim elektrohemijским uređajima je ta što SKP meri potencijal elektrode bez dodirivanja ispitivane površine preko dielektričnog medija visokog otpora. Može se meriti potencijal kroz razne medije, kao što je vazduh ili polimerni film. Uglavnom se koristi kada zakažu standardne elektrohemijske metode, koje zahtevaju konačan električni otpor između elektrode i referentne elektrode. SKP je stara tehnika koja se decenijama koristi, ali skening verzija je uvedena tek u skorije vreme.

Prednosti SKP tehnike su:

1. Mogu se proučavati elektrohemijška svojstva površina koje su prekrivene ultratankim slojem elektrolita. Ovo nije moguće sa konvencionalnim elektrohemijškim tehnikama. Ovo je posebno bitno kod proučavanja atmosferske korozije, gorivih ćelija ili drugih elektrokatalitički bitnih elektroda, korozije materijala za elektronske uređaje,
2. Može se proučavati lokalna korozija ispod izolacionih slojeva, kao što su organske i neorganske prevlake,
3. Može se proučavati struktura površinskih filmova određenih orijentacijom dipola,
4. Mogu se izučavati fenomeni lokalne korozije površina koje su prekrivene visoko otpornim filmovima ili elektrolitima. Ova istraživanja mogu biti korisna za otkrivanje defekata ili da se analiziraju procesi korozije kao posledica ovih defekata.

Nedostaci ove tehnike su:

1. Ne pokazuje bolja svojstva u odnosu na klasične metode kada se na ispitivanoj površini nalazi debeo film elektrolita ili slabo provodan film,
2. SKP uglavnom detektuje elektrodni potencijal, a ne brzinu elektrohemijske ili korozione reakcije, ali se ipak može koristiti kod veoma složenih električnih kola kada je površina prekrivena tankim slojem elektrolita,

3. Ponekad tumačenje rezultata dobijenih ovom tehnikom može biti otežano zbog uticaja raznih potencijalnih razlika na izmeren elektrođni potencijal, povezanih sa velikom osetljivošću uređaja.

Ova tehnika se koristi, pored proučavanja atmosfenske korozije, za proučavanje raspodele potencijala na uzorcima prekrivenim galvanskim prevlakama, za ispitivanje dejstava korozionih inhibitora, za ispitivanje organskih prevlaka, defekata ispod neoštećenih prevlaka, filiformne korozije [130].

### 3. EKSPERIMENTALNI DEO

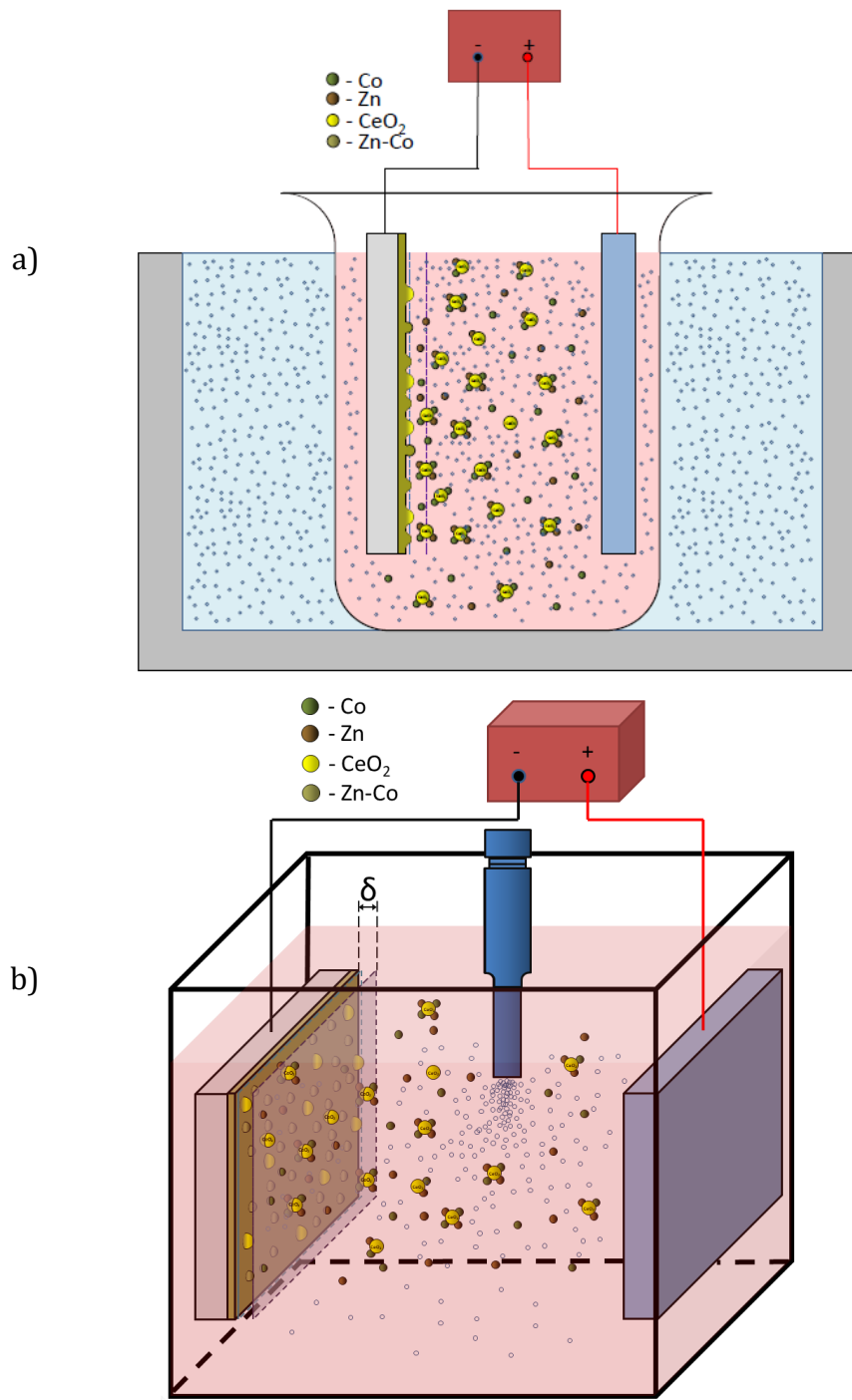
#### 3.1. Taloženje Zn-Co legure i Zn-Co-CeO<sub>2</sub> kompozita

Legure Zn-Co legure i Zn-Co-CeO<sub>2</sub> kompozitne prevlake taložene su elektrohemijski na čelične pločice na površinu 2x2 cmi 1x1 cm uređajem potencijostat / galvanostat EG&G Princeton Applied Research, Model 173. Pre elektrohemijskog taloženja Zn-Co legure i Zn-Co-CeO<sub>2</sub> kompozitne prevlake, čelične pločice (AISI-1010) pripremane su na sledeći način: mehaničkom obradom – poliranje abrazivnim papirom na bazi SiC različite granulacije (No 600, 800, 1000), potom je vršeno ispiranje destilovanom vodom, odmašćivanje u zasićenom rastvoru NaOH u etanolu (30 s), ispiranje destilovanom vodom, nagrizanje u 50 v/v % HCl (30 s), ispiranje destilovanom vodom. Tako pripremljena čelična pločica vezana je za spoljašnji izvor struje kao katoda, a kao anoda korišćen je Zn čistoće 99,99%. Taloženje je izvedeno galvanostatski. Kao rastvor za taloženje korišćen je hloridni rastvor bez dodataka, dok je pri taloženju Zn-Co legure rastvor bio i bez CeO<sub>2</sub> (tabela 6). Sve hemikalije bile su *p.a.* čistoće. Kada je izvor čestica CeO<sub>2</sub> bio komercijalni prah, sve komponentne su rastvarane u destilovanoj vodi. Kada je kao izvor čestica CeO<sub>2</sub> korišćena koloidna disperzija (sol), sve komponente, date u tabeli 6, su rastvarane u solu. Vreme taloženja računato je na osnovu iskorišćenja struje i Faradejevog zakona, da se dobije prevlaka debljine 10 μm. Pre taloženja rastvori su mešani tokom 24 h magnetnom mešalicom, a neposredno pred taloženje izlagani su ultrazvuku (ultrazvučno kupatilo) tokom 10 minuta, da bi se smanjila aglomeracija čestica.

Tabela 6. Sastav elektrolita za taloženje i uslovi taloženja.

Komponenta	Koncentracija
ZnCl <sub>2</sub>	0,1 mol dm <sup>-3</sup>
CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,03 mol dm <sup>-3</sup>
KCl	3 mol dm <sup>-3</sup>
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,8 mol dm <sup>-3</sup>
CeO <sub>2</sub>	2 i 5 g dm <sup>-3</sup>
Radni uslovi	<ul style="list-style-type: none"><li>– Gustina struje taloženja: 1-8 A dm<sup>-2</sup></li><li>– pH=3,00</li><li>– Temperatura 24±1 °C</li><li>– Mešanje: magnetna mešalica (300 o·min<sup>-1</sup>)</li><li>– Ultrazvučno kupatilo (Sonorex Digitec DT 100 Bandelin electronics, 35 kHz, snaga izračunata kalorimetrijski bila je 38.7 W cm<sup>-3</sup>)</li><li>– Ultrazvučna sonda (Hielscher Ultrasonics GmbH, 24 kHz, 38 W cm<sup>-2</sup>) sa sondom S14 (14 mm prečnik) (20 i 30 W cm<sup>-2</sup>)</li></ul>

Šematski prikaz procesa taloženja kompozita kada je korišćeno ultrazvučno kupatilo za mešanje elektrolita dat je na slici 15a, a ultrazvučna sonda na slici 15b. Položaj ultrazvučne sonde pri mešanju elektrolita bio je između anode i katode, izabran tako da ne ometa proces taloženja (slika 15b).



Slika 15. Šematski prikaz procesa taloženja kada je mešanje vršeno: a) ultrazvučnim kupatilom, b) ultrazvučnom sondom.

### 3.2. Sinteza koloidne disperzije cerijum(IV)-oksida

Koloidne disperzija (sol) cerijum(IV)-oksida sintetisan je metodom forsirane hidrolize u rastvoru cerijum(IV)-nitrata. Pripremljen rastvor 0,1 M HNO<sub>3</sub> (1200 cm<sup>3</sup>) zagrevan je do tačke ključanja pod refluksum, nakon čega je dodata dovoljna količina (90 cm<sup>3</sup>) 1,5 M vodenog rastvora Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, kap po kap. Sistem je mešan tokom 24 sata i ohlađen do sobne temperature. Dobijeni sol je dijaliziran dejonizovanom vodom u cilju uklanjanja zaostalih nitrata. Sadržaj čvrste supstance je podešen ultrafiltracijom (membranske ćelije tipa Amikon, membrane tipa PM (NMVL = 10000) [131]. Dobijeni sol je bio stabilan duži vremenski period.

### 3.3. Karakterizacija čestica cerijum(IV)-oksida

Oblik, sastav i veličina čestica komercijalnog praha cerijum(IV)-oksida određivani su skenirajućom elektronskom mikroskopijom pomoću Karl ZEISS Ultra plus FE-SEM uređaja, koji sadrži i EDS sistem. Čvrsti ostatak sintetisanog sola je takođe analiziran skenirajućom elektronskom mikroskopijom. Morfologija i kristalna struktura čestica u solu analizirana je transmissionom elektronskom mikroskopijom (uređaj Tecnai TF 20 X-TWIN). Udio Ce<sup>3+</sup> i Ce<sup>4+</sup> vrste u solu određen je XPS metodom (uređaj PHI VersaProbeII Scanning XPS), korišćenjem monohromatskih rendgenskih zraka Al K $\alpha$  (1486,6 eV) fokusiranih na tačku od 100  $\mu$ m. Ugao otpuštanja fotoelektrona bio je 45°, a energija prolaska u analizatoru postavljena je na 117,5 eV i 46,95 eV da bi se dobili široki spektri energije i spektri visoke rezolucije za C 1s, O 1s, N 1s, Ce3d regione. Kompenzacija naboja dvostrukog snopa sa 7 eV Ar<sup>+</sup> jona i 1 eV elektrona je korišćena za održavanje konstantnog površinskog potencijala uzorka bez obzira na provodljivost uzorka. Svi XPS spektri su dobijeni u odnosu na nefunkcionalizovan, zasićeni ugljenik (C-C) C1 na 284,8 eV. Radni pritisak u analitičkoj komori bio je manji od 4·10<sup>-9</sup> mbar. Dekonvolucija spektra izvedena je pomoću softvera PHI MultiPak (v.9.8.0.19). Šumovi spektra otklonjeni su Shirley metodom. Kristaličnost i veličina kristalnih zrna određivana je metodom difrakcije X-zraka, pomoću uređaja RigakuMiniFlex, u Bragg-Brentano geometriji, koristeći CuK $\alpha$  izvor ( $\lambda = 0,15418$  nm) i „step-scan“ režim rada (oblast: 10–100° 2 $\theta$ , brzina snimanja: 1° min<sup>-1</sup>, korak 0,01°). Srednja veličina kristalnih zrna računata je na osnovu intenziteta pikova sa difraktograma, prema Scherrer-ovoj jednačini:

$$d = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos\theta} \quad (33)$$

gde su:  $\lambda$  - talasna dužina zraka sa izvora Cu-K $\alpha$  (0,15418 nm),  $\beta$  - širina pika na polovini visine pika i  $\theta$  difrakcioni ugao.

Apsorpcioni i refleksioni spektri korišćenih izvora čestica dobijeni su UV-vis spektroskopijom pomoću PerkinElemer Lambda 950 UV/VIS Spectrometer uređaja. Opseg snimanja bio je 200-900 nm. Tauc-ov model za određivanje direktnog energetskog procepa kristalnih materijala definisan je jednačinom:

$$(ahv)^2 = A(hv - Eg) \quad (34)$$

gde je:  $\alpha$  - optički koeficijent apsorpcije materijala,  $h\nu$  - energija fotona,  $A$  - konstanta materijala,  $E_g$  - energetski procep. Apsorpcioni spektri dobijeni UV-VIS metodom transformisani su na osnovu izraza (34) i određena je vrednost direktnog energetskog procepa  $\text{CeO}_2$  sola. UV-vis difuzioni refleksioni spektri transformisani na osnovu Kubelka-Munk modela za definisanje optičkih karakteristika rasipajućih materijala. Veza između difuzione reflektanse ( $R$ ) i Kubelka-Munk funkcije ( $F(R)$ ) definisana je preko jednačine:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (35)$$

Vrednost  $E_g$  određena je ekstrapolacijom linearnog dela krive na grafiku zavisnosti  $(F(R) \cdot E)^2$  od energije (eV). Za merenje reflektanse čvrsti ostatak sola i komercijalni prah  $\text{CeO}_2$  su homogenizovani u  $\text{BaSO}_4$  (koji je korišćen za kalibraciju, kao referentna supstanca) i nanoseni na nosač.

Metodom dinamičkog rasejanja svetlosti (DLS) određena je prosečna veličina hidrodinamičkog prečnika čestica ( $Z_{av}$ ), raspodela veličina čestica (PSD) i indeks polidisperznosti (PDI) sekundarne faze ( $\text{CeO}_2$  prah i sol) u destilovanoj vodi i u rastvoru za taloženje. Pored toga, određen je zeta ( $\zeta$ )-potencijal čestica, koji odražava površinsko naelektrisanje čestica. Pre snimanja, rastvori su tretirani u ultrazvučnom kupatilu 20 minuta.

Vrednost hidrodinamičkog radijusa čestica se određuje na osnovu intenziteta rasejane svetlosti, a osnovni rezultat dobijen ovom tehnikom je prosečna veličina čestica u ispitivanom sistemu ( $Z_{av}$ ) (engl. *average*) [132, 133].  $Z_{av}$  uglavnom služi kao parameter koji odražava kvalitet sistema, pogodan za korišćenje u kontrolne svrhe. Indeks polidisperznosti sistema (PDI) (engl. *polydispersity index*) je mera širine raspodele veličina čestica, čija se vrednost kreće se od 0-1 (monodisperzan  $<0,1$ , umereno disperzan 0,1-0,7; polidisperzan sistem, tj. široka raspodela  $>0,7$ ). Pored prosečne veličine čestica,  $Z_{av}$ , DLS tehnikom se dobija i podatak, takođe prvog reda, o raspodeli veličina čestica (PSD) (engl.: *particle size distribution*) zastupljenih u sistemu. Ovaj parameter je veoma koristan za analizu sistema sa česticama šire raspodele veličina. Frakcija (udeo, količina) čestica istih dimenzija, preračunava se na osnovu udela rasejanja te frakcije u ukupnom rasejanju svetlosti sistema i iskazuje procentualno (%). U slučaju monodisperznog sistema (čestice približnih dimenzija), PSD sadrži samo jedan pik, odnosno prisutna je samo jedna frakcija čestica (monomodalni sistem) i ta vrednost odgovara vrednosti  $Z_{av}$ , odnosno prosečnoj veličini čestica u sistemu. Što je sistem dalji od monodisperznog, odnosno bliži je širokoj raspodeli veličina čestica, u PSD postoje 2 ili više pikova (bimodalni, itd.), svaki sa svojim udelom u sistemu, iako i u tom slučaju,  $Z_{av}$  je predstavljen jednim brojem [134]. Iz izloženog proizilazi da je za ispravnu analizu disperznosti sistema potrebno razmatrati sve navedene parametre,  $Z_{av}$ , PSD i PDI. Raspodela veličina čestica i stabilnost čestica u destilovanoj vodi i u rastvoru za taloženje, ispitivani su upotrebom Zetasizer Nano ZS uređaja sa 633 nm He-Ne laserom (Malvern, UK).

### 3.4. Određivanje morfologije, hemijskog sastava i strukture prevlaka

Morfologija prevlaka i njen hemijski sastav ispitivani su pomoću SEM i EDS metode. Korišćeni su različiti SEM uređaji sa EDS detektorom- JEOL JSM 5800, JEOL JSM-5500LV, ZEISS Ultra plus FE-SEM i Tescan Mira. Pored EDS metode na SEM uređajima, korišćen je i Shimadzu EDX-8000 uređaj za određivanje hemijskog sastava dobijenih prevlaka legura i

kompozita. Strukturna karakterizacija prevlaka ispitivana je difrakcijom X-zraka (uređaj D8 Advance XRD, Bruker; oblast: 20–100° 2θ, brzina snimanja: 1° min<sup>-1</sup>, korak 0,01°). Veličina kristalnih zrna je određivana Scherrer-ovom formulom. Na osnovu dobijenih rezultata XRD analizom određivana je i preferencijalna orijentacija elektrohemijski dobijenih prevlaka. Proračun je vršen na sledeći način [135]:

$$R_{1(hkl)} = \frac{I(hkl)_s}{\sum_1^n I(h_i k_i l_i)_s} \cdot 100 \quad (36)$$

$$R_{2(hkl)} = \frac{I(hkl)_p}{\sum_1^n I(h_i k_i l_i)_p} \cdot 100 \quad (37)$$

$$TC = \frac{R_{1(hkl)}}{R_{2(hkl)}} \quad (38)$$

$$RTC_{(hkl)} = \frac{TC_{(hkl)}}{\sum_1^n TC_{(h_i k_i l_i)}} \quad (39)$$

gde je:  $I_{(hkl)_s}$  - intenzitet pika na difraktogramu ispitivanog uzorka, a  $I_{(hkl)_p}$  - intenzitet pika na difraktogramu referentnog uzorka, TC - je teksturni koeficijent, a RTC - relativni teksturni koeficijent. Kada je vrednost TC veća od 1, ta vrednost označava preferencijalnu orijentaciju. Vrednost RTC koeficijenta koja označava granicu da bi se određeni (hkl) smatrao preferencijalnom orijentacijom zavisi od vrste uzorka i broja pikova na difraktogramu ( $RTC=100/\text{broj pikova na difraktogramu}$ ).

### 3.5. Merenje potencijala otvorenog kola i polarizaciona merenja

Potencijal otvorenog kola (OCP) meren je do uspostavljanja stabilne vrednosti (najmanje 30 minuta) u 3% rastvoru NaCl. Za linearna polarizaciona merenja, svaki uzorak (radna elektroda) je potenciodinamički polarizovana katodno i anodno u opsegu -15 mV do +15 mV u odnosu na stabilizovan potencijal otvorenog kruga (OCP). Na osnovu ovog merenja određena je polarizaciona otpornostprevlaka dobijenih različitim gustinama struje. Brzina korozije i korozioni potencijal Zn-Co i Zn-Co-CeO<sub>2</sub> prevlaka u rastvoru 3% NaCl određivana je ekstrapolacijom sa Tafelovih polarizacionih dijagrama. Polarizacione krive su snimane primenom linearne voltametrije, brzinom promene potencijala od 0,25 mV s<sup>-1</sup>, posle uspostavljanja konstantnog potencijala otvorenog kola. Snimanja su vršena korišćenjem potenciostata/galvanostata Gamry Reference 600 i 750.

### 3.6. Spektroskopija elektrohemijske impedancije (SEI)

Spektroskopija elektrohemijske impedancije Zn-Co i Zn-Co-CeO<sub>2</sub> prevlaka u rastvoru 3% NaCl snimana je nakon uspostavljanja konstantnog potencijala otvorenog kola. SEI je za određene uzorke snimana tokom vremena (do 10 dana) u 3% rastvoru NaCl, da bi se ispitala koroziona postojanost i mehanizam korozije Zn-Co matrice u prisustvu CeO<sub>2</sub> čestica. SEI snimanja su vršena pomoću potenciostata ZRA Reference 600 i 750, Gamry Instruments. Impedansni spektri su snimani u opsegu frekvencija između 100000 i 0,01 Hz, sa 7

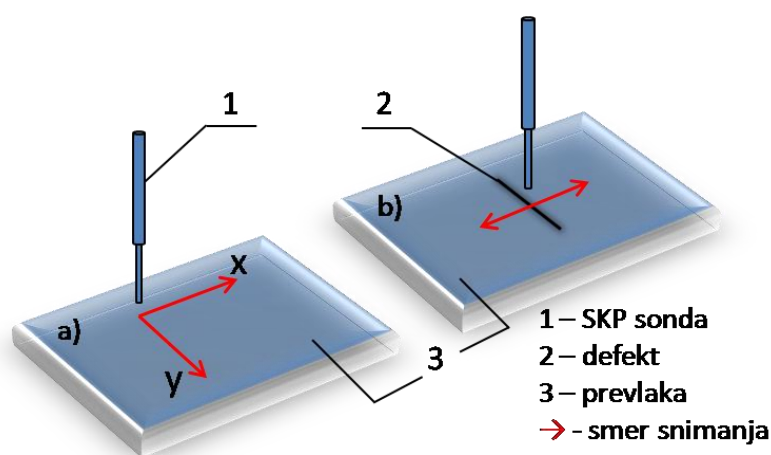
frekventnih tačaka po dekadi, i amplitudom ulaznog potencijala od 10 mV. Softver Gamry Echem Analyst korišćen je za fitovanje dobijenih rezultata.

### 3.7. Određivanje raspodele potencijala na površini prevlaka (*Scanning Kelvin Probe*)

Raspodela potencijala po površini prevlake merena je *Scanning Kelvin Probe* uređajem (SKP-EC1, Wicinski-Wicinski). U suštini, SKP meri razliku Volta potencijala između radne i referentne elektrode ( $\Psi_{uzorak}^{ref}$ ). Izmerena razlika Volta potencijala se linearno menja sa korozionim potencijalom, prema jednačini:

$$E_{corr} = \Psi_{uzorak}^{ref} + const \quad (40)$$

Raspodela potencijala merena je na površini od 2000  $\mu\text{m}$  x 2000  $\mu\text{m}$ , po x i y osi. Vlažnost u komori uređaja je bila 85%, a temperatura 22 °C. Korak skeniranja bio je 50  $\mu\text{m}$ , a udaljnost tipa od uzorka 0,1  $\mu\text{m}$ . Tip je napravljen od Ni legure i pre zatvaranja komore čišćen je u rastvoru azotne kiseline, potom vode, a onda kalibrisan u zasićenom rastvoru  $\text{CuSO}_4$ . Kalibracija se vršila pre svakog skeniranja. Uticaj vlažnosti na raspodelu Volta potencijala po površini praćen je tokom 24 h. SKP ima mogućnost merenja promene potencijala duž linije ili po površini pa je, pored skeniranja površine, merena promena potencijala duž linije tokom 4 dana. Dužina linije po kojoj je skeniran Volta potencijal bila je 15000  $\mu\text{m}$ . Tokom merenja potencijala komora nije otvarana, da ne bi došlo do grešaka u rezultatima, budući da je SKP izuzetno osetljiv uređaj. Tokom skeniranja potencijala, bilo duž linije ili skeniranjem površine, uređaj istovremeno snima i topografiju prevlake. Nakon snimanja Volta potencijala linijskim i površinskim skeniranjem, na uzorcima je skalpelom napravljen defekt. Defekt je bio dužine oko 5 mm, širine 1 mm i dopirao je do supstrata. Uzorci sa defektom potapani su u 3% NaCl i meren je Volta potencijal pre uranjanja, posle 10 minuta i 1h nakon uranjanja u rastvor NaCl. Pre snimanja uzorci sa defektom su ispirani destilovanom vodom i sušeni komprimovanim vazduhom. Na slici 16 dat je šematski prikaz merenja potencijala na površini prevlake sa i bez defekta SKP uređajem.



Slika 16. Snimanje raspodele potencijala na površini prevlake: a) bez defekta, skeniranje površine, b) sa defektom, skeniranje po liniji.

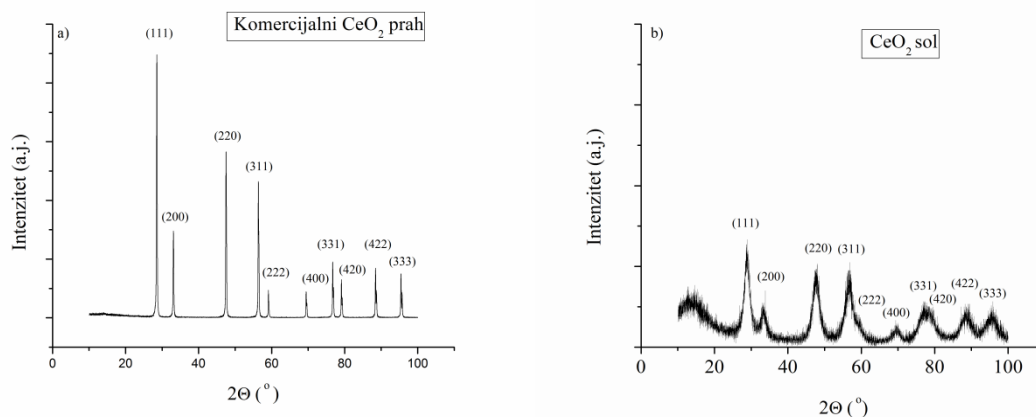


## 4. REZULTATI I DISKUSIJA

### 4.1. Karakterizacija čestica cerijum(IV)-oksida ( $\text{CeO}_2$ )

Kao što je detaljno objašnjeno u Teorijskom delu, svojstva sekundarne faze imaju bitan uticaj na proces taloženja i na konačna svojstva kompozitnih prevlaka. Da bi se taj uticaj odredio, analizirani su oblik i veličina čestica, morfologija, kristaliničnost, fazni sastav i optička svojstva korišćenih izvora čestica (komercijalni  $\text{CeO}_2$  prah i sintetizovani  $\text{CeO}_2$  sol).

Kristaliničnost i čistoća  $\text{CeO}_2$  čestica (prah i sol) ispitivani su difrakcijom X-zraka. Sa XRD difraktograma datih na slici 17 može se videti da elementi pored cerijuma nisu detektovani, ukazujući na visoku čistoću korišćenih izvora čestica. Dobijene refleksije na XRD difraktogramu odgovaraju atomskim ravnima (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420), (422) i (333) koje su tipične za fluoritsku kristalnu strukturu  $\text{CeO}_2$  sa prostorno centriranom kubnom rešetkom (prostorna grupa:  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ , JCPDS 34-0394). Sa XRD difraktograma jasno se vidi da su refleksije analizirane čvrste faze sola bile šire i slabijeg intenziteta u odnosu na refleksije komercijalnog  $\text{CeO}_2$  praha, što ukazuje na manju veličinu kristalita i niži stepen kristaliničnosti [136, 137]. Prosečna veličina kristalita, izračunata prema Scherrer-ovoj jednačini (jednačina 33), sintetizovanog uzorka  $\text{CeO}_2$  (čvrste faze) bila je 4 nm, dok je komercijalni  $\text{CeO}_2$  prah sastavljen od kristalita veličine 35 nm, što je više od 8 puta veća vrednost u odnosu na sintetizovani  $\text{CeO}_2$  sol.

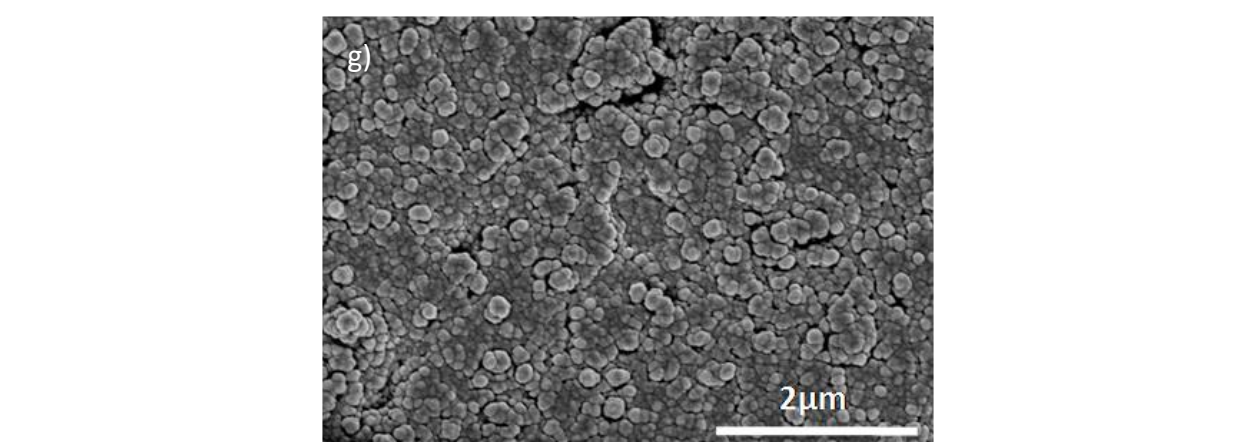
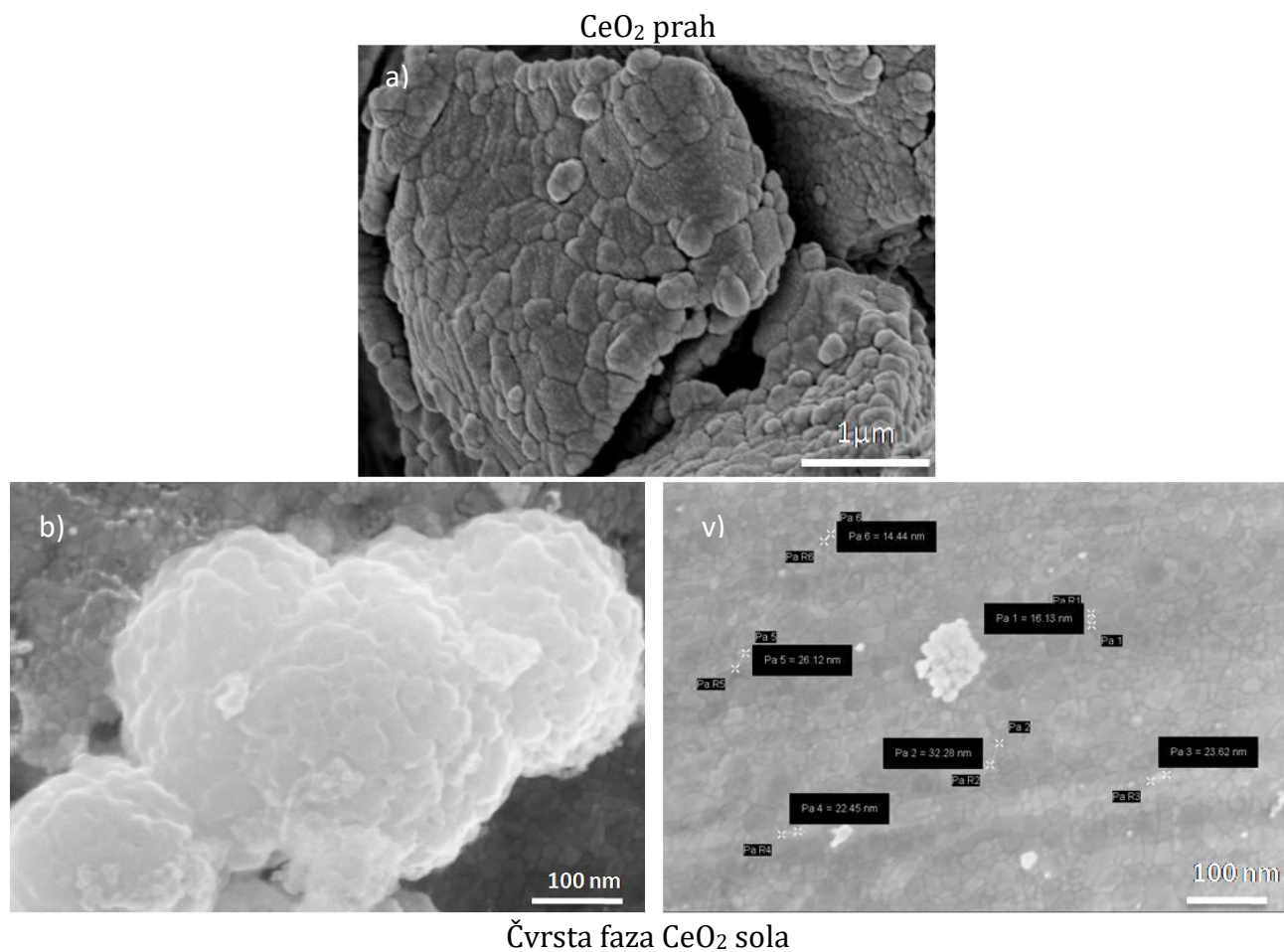


Slika 17. XRD difraktogrami: a) komercijalnog  $\text{CeO}_2$  praha, b) čvrste faze sintetizovanog  $\text{CeO}_2$  sola.

Oblik i veličina čestica komercijalnog  $\text{CeO}_2$  praha i čvrstog ostatka sintetizovanog  $\text{CeO}_2$  sola ispitivane su skenirajućom elektronskom mikroskopijom i transmisionom elektronskom mikroskopijom. Na slici 18 nalaze se SEM fotografije praha i sola na različitim uvećanjima. Komercijalni  $\text{CeO}_2$  prah ima veliku tendenciju ka alomeraciji, kako se može primetiti sa slika 18a i 18b. Sa slika na većim uvećanjima (slika 18v i d) se vidi da su čestice oba korišćena izvora  $\text{CeO}_2$  čestica sferičnog oblika. Prah je sastavljen od aglomerata koje čine manje čestice. Aglomeracija nanoprahova je česta pojava, jer nanočestice na taj način teže da smanje svoju veliku površinsku energiju i postignu termodinamički stabilnije stanje. Da su aglomerati sastavljeni od manjih čestica nanometarske veličine može se videti na slici 18v, gde su

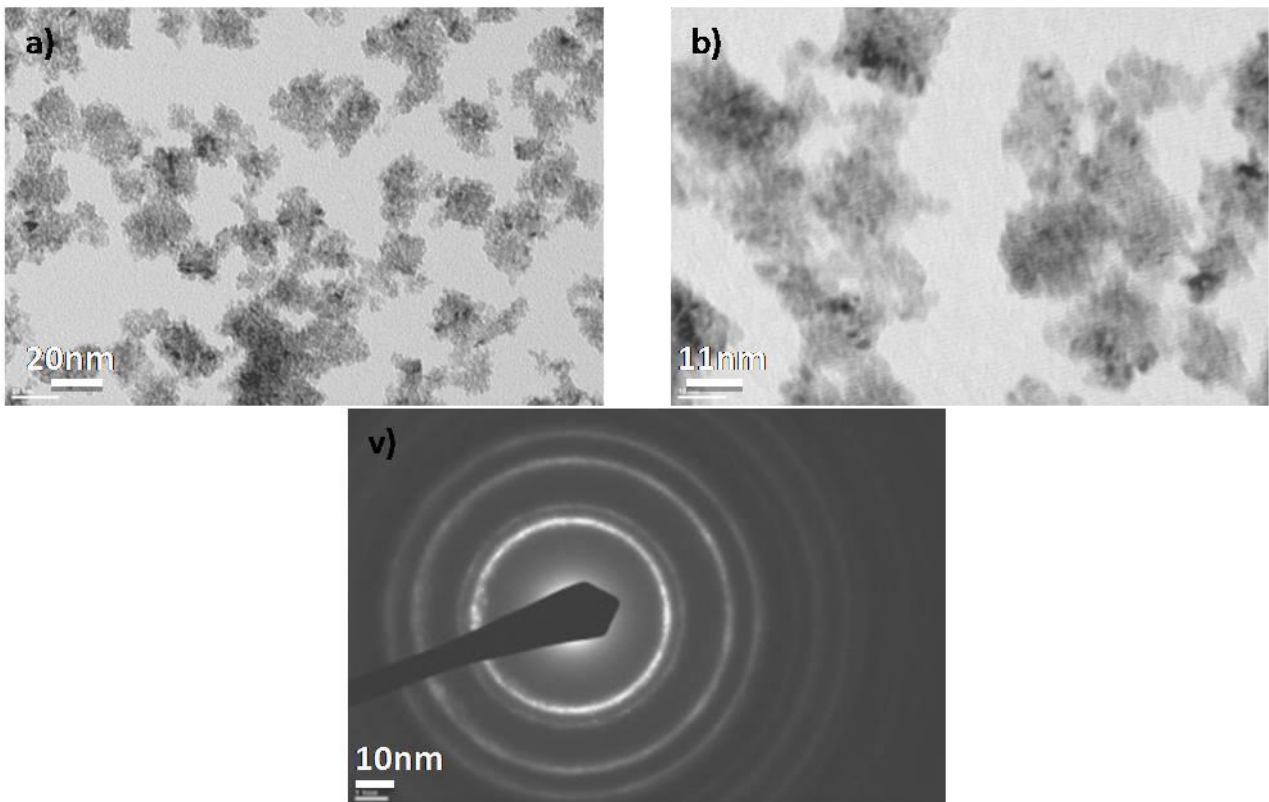
izmerene veličine čestica u opsegu od 14,44 do 32,28 nm, što je u saglasnosti sa dobijenom veličinom kristalita XRD analizom.

Čestice  $\text{CeO}_2$  sola takođe pokazuju tendenciju ka aglomeraciji tokom procesa dehidracije (slika 18g). Sa slike se može videti da su aglomerati srednjih dimenzija oko 100 nm. Međutim, unutar pojedinačnih aglomerata (slika 18g) mogu se uočiti veoma jasne granice čestica veličine do 30 nm, što znači da je svaki od njih zapravo sastavljen od velikog broja manjih čestica.



Slika 18. SEM fotografije na različitim uvećanjima komercijalnog  $\text{CeO}_2$  praha (a,b,v) i čvrste faze sola (g).

Da bi se dobile realnije informacije o veličini i obliku  $\text{CeO}_2$  čestica u solu, sintetizovani sol je analizan transmisionom elektronskom mikroskopijom (TEM). TEM mikrografije  $\text{CeO}_2$  sola date su na slici 19. Sa TEM slika zapaža se prisustvo vrlo malih kristalita, veličine u opsegu 2-5 nm, koje čine gradivne jedinice čestica, tj. većih aglomerata (slika 19a, b), što je u saglasnosti sa izračunatom veličinom kristalita na osnovu XRD rezultata. Kristalna struktura čestica  $\text{CeO}_2$  sola ispitivana je i metodom elektronske difrakcije u izabranoj oblasti (SAED) (slika 19v). Koncentrični krugovi dobijeni SEAD metodom ukazuju na polikristalnu strukturu sintetisanih  $\text{CeO}_2$  čestica. Širenje difrakcionih prstenova ukazuje na vrlo male, nanokristalne čestice [138, 139]. Svi difrakcioni prstenovi odgovaraju kubnoj rešetki  $\text{CeO}_2$ , potvrđujući rezultate dobijene XRD analizom. Određeno rastojanje između kristalnih ravni,  $d(hkl)$  poređeno je sa dobijenim rezultatima XRD-a, kao i sa standardnim podacima, kao što je prikazano u tabeli 7. Iz tabele 7 može se videti da su rezultati dobijeni različitim metodama u saglasnosti sa standardnim podacima, što je još jedna potvrda fluoritske kristalne strukture sa prostorno centriranom kubnom rešetkom ispitivanih  $\text{CeO}_2$  čestica.

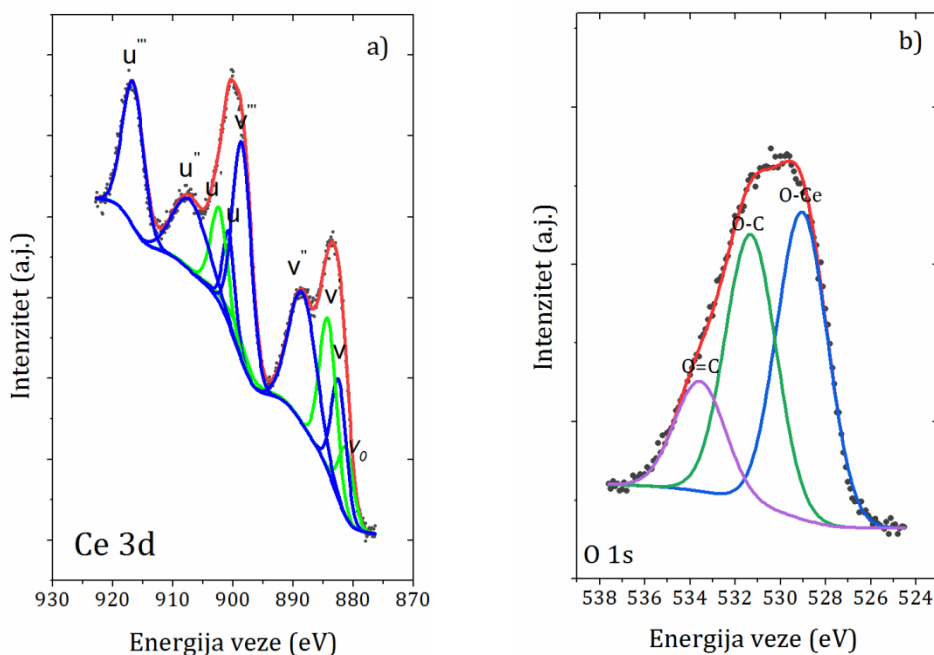


Slika 19. TEM fotografije: a) i b) sintetisanog  $\text{CeO}_2$  sola, v) SAED analiza.

Tabela 7. Određeno rastojanje između kristalnih ravni ( $d_{(hkl)}$  (nm)), čestica  $CeO_2$  sola dobijeno SAED i XRD metodom.

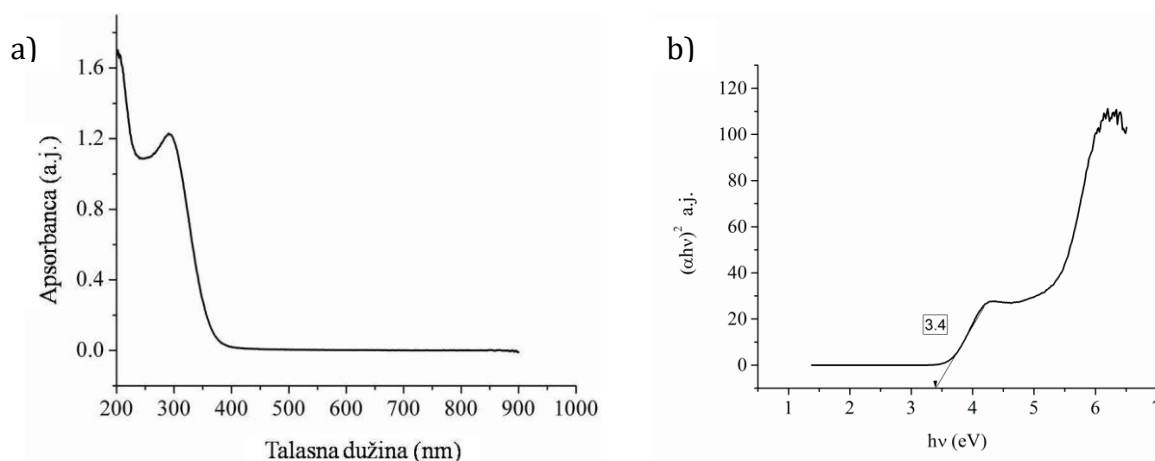
SAED rezultati		XRD rezultati		Standardni podaci (JCPDS 34-0394)		
Difrakcioni prstenovi	$d_{(hkl)}$ (nm)	$2\theta(^{\circ})$	$d_{(hkl)}$ (nm)	$2\theta(^{\circ})$	$d_{(hkl)}$ (nm)	(h k l)
R <sub>1</sub>	0,3352	29,02	0,3074	28,67	0,3114	(111)
R <sub>2</sub>	0,2977	33,67	0,2659	33,22	0,2695	(200)
R <sub>3</sub>	0,2094	47,74	0,1903	47,69	0,1905	(220)
R <sub>4</sub>	0,1791	56,18	0,1635	56,59	0,1625	(311)

U kristalnoj rešetki  $CeO_2$  prisutni su katjoni  $Ce^{3+}$  i  $Ce^{4+}$  i veći broj praktičnih primena  $CeO_2$  čestica zasnovano je baš na redukciji  $Ce^{4+}$  do  $Ce^{3+}$  jona i odnosom  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$ . Samim tim, da bi se proučavala svojstva materijala na bazi  $CeO_2$ , potrebno je odrediti kvalitativno i kvantitativno oba oksidaciona stanja. Povećanje koncentracije  $Ce^{3+}$  izaziva povećanje koncentracije slobodnih kiseoničkih mesta i nezasićenih veza u kristalnoj rešetki  $CeO_2$ , a koje su odgovorne za različite primene  $CeO_2$  čestica (u oblasti gorivih ćelija, medicine, katalize) [140-147]. Osim toga, prisustvo  $Ce^{3+}$  u česticama  $CeO_2$  igra važnu ulogu i u anti-korozivnom mehanizmu nanokompozitnih prevlaka. Naime, veliki broj autora tvrdi da je  $Ce^{3+}$  ključan za efekat samozalečenja koji pokazuju prevlake sa  $CeO_2$  [145-147]. Prisustvo i količina  $Ce^{3+}$  i  $Ce^{4+}$  katjona određivani su metodom rendgenske fotoelektronske spektroskopije (XPS). Količina  $Ce^{3+}$  u  $CeO_2$  raste sa smanjenjem veličine čestice [141, 142]. Na slici 20 dati su spektri Ce 3d i O 1s elektronskih pikova čvrste faze  $CeO_2$  sola, dobijeni XPS analizom. Karakteristični elektronski pikovi cerijuma nalaze se u delu XPS spektra koji odgovara intervalu od 875 do 925 eV, a pikovi kiseonika se nalaze u delu XPS spektra koji odgovara intervalu od 524 do 527eV. Sa spektra Ce 3d vidi se prisustvo i  $Ce^{3+}$  i  $Ce^{4+}$  katjona, gde pikovi označeni kao  $v_o$ ,  $v'$ ,  $u'$  na 881,5; 884,4 i 902,5 eV odgovaraju  $Ce^{3+}$ , dok se pikovi  $v$ ,  $v''$ ,  $v'''$ ,  $u$ ,  $u''$ ,  $u'''$  na 882,6; 888,9; 898,8; 900,8; 907,8 i 917,2 eV pripisuju  $Ce^{4+}$ . Prateći postupak izračunavanja koji je detaljno opisan od strane Mittal i saradnika [148], određena je značajna količina  $Ce^{3+}$  u nanočesticama  $CeO_2$  (27%). Određena je i vrednost  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$  odnosa, koja iznosi 0,37. Spektar O 1s je rastavljen na tri pika. Pikovi na visokoj energiji vezivanja (531,3 i 533,5 eV) odgovaraju organskim C-O i C=O vezama, a pik pri niskoj energiji vezivanja (529,1 eV) odgovara vezi O-Ce [106].



Slika 20. XPS spektar: a) Ce 3d i b) O 1s čvrste faze CeO<sub>2</sub> sola.

Da bi se odredila vrednost energetskog procepa ( $E_g$ ), koja u velikoj meri utiče na optička svojstva materijala, snimani su UV-VIS apsorpcioni spektri sintetizovanog CeO<sub>2</sub> sola i difuziono-refleksioni spektri čvrstog ostatka CeO<sub>2</sub> sola i komercijalnog CeO<sub>2</sub> praha. Apsorpcioni spektar CeO<sub>2</sub> sola prikazan je na slici 21a. Sintetizovane nanočestice CeO<sub>2</sub> imaju visoku apsorpcionu sposobnost u ultraljubičastoj oblasti spektra (u oblasti ispod 400 nm sa dobro definisanim pikom apsorpcije na oko 300 nm), a veoma nisku u vidljivoj oblasti. Sol CeO<sub>2</sub> pokazuje veoma visoku apsorpciju u UV-B oblasti (280–320 nm) i nešto manju apsorpciju u UV-A oblasti (320–400 nm). Linearnom ekstrapolacijom eksperimentalnih podataka apsorpcije prema Tauc-ovom modelu koji je dat jednačinom 34 (slika 21b) određena je vrednost direktnog  $E_g$  za nanočestice CeO<sub>2</sub> sola koja iznosi 3,4 eV.



Slika 21. a) UV-vidljivi apsorpcioni spektar sintetizovanog CeO<sub>2</sub> sola, b) određivanje energetskog procepa.

Da bi se izbegao uticaj Braunovog kretanja, površinskog naelektrisanja čestica, boje rastvora ili koncentracije na izmerene vrednosti apsorpcije sola, ali i da bi se odredila vrednost energetskog procepa komercijalnog CeO<sub>2</sub> praha, snimljeni su difuziono-refleksioni spektri. Dobijeni spektri, koji nisu prikazani ovde, dobro se slažu sa apsorpcionim spektrima. U spektru vidljive svetlosti refleksija je visoka, što odgovara niskoj apsorpciji. Osim toga, snimljeni spektri komercijalnog CeO<sub>2</sub> praha i čvrste faze CeO<sub>2</sub> sola veoma su slični. Transformacijom spektra prema Kubelka-Munk modelu, grafičkom metodom, određeni su energetski procepi komercijalnog praha i čvrste faze CeO<sub>2</sub> sola, kako je objašnjeno u eksperimentalnom delu. Vrednost  $E_g$  za ispitivani komercijalni CeO<sub>2</sub> prah je 3,20, što je skladu sa literaturom [149]. Određena vrednost  $E_g$  za nanočestice CeO<sub>2</sub> sola iznosi 3,80, što je takođe u skladu sa literaturom, gde CeO<sub>2</sub> čestice dimenzija 3 i 3,5 nm imaju vrednost  $E_g$  3,78 i 3,67 eV [149]. Dakle, vrednost energetskog procepa sintetizovanih CeO<sub>2</sub> nanočestica je veća u poređenju sa česticama CeO<sub>2</sub> u komercijalnom prahu. Iz literature je poznato da se smanjenjem veličine čestica energetski procep povećava [150]. Ovo povećanje vrednosti  $E_g$  (plavi pomak u spektru (*blue-shift phenomenon*)) može se objasniti efektom kvantnog ograničenja (*quantum confinement*) koji se javlja kada je veličina čestica oko nekoliko nanometara, odnosno manja od Borovog radijusa [149],[151]. Borov radijus za CeO<sub>2</sub> iznosi 7-9 nm [149], a veličina kristalita CeO<sub>2</sub> sola, određena TEM i XRD metodom, je u opsegu 2-5 nm. Takođe, XPS analize su pokazale da sintetizovane čestice CeO<sub>2</sub> sadrže i Ce<sup>4+</sup> i Ce<sup>3+</sup> jone. Sa smanjenjem veličine čestica povećava se količina Ce<sup>3+</sup> jona, te se kao posledica promene valentnosti cerijuma javlja efekat elektrostatičkog potencijala koji uzrokuje povećanje vrednosti energetskog procepa [151].

#### 4.2. Stabilnost rastvora za taloženje kompozitnih prevlaka

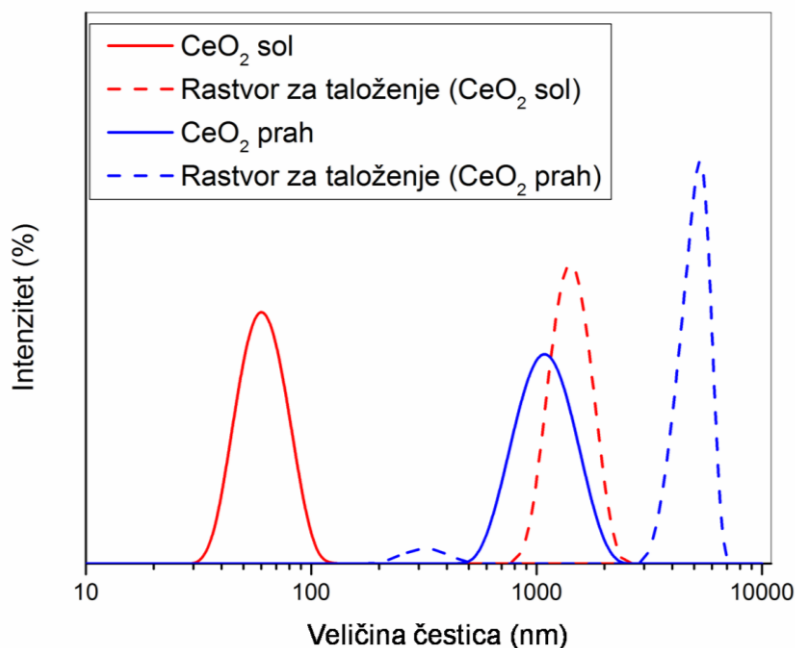
U prethodnom poglavlju data je detaljna karakterizacija CeO<sub>2</sub> praha i CeO<sub>2</sub> sola, korišćenih kao izvor čestica za taloženje kompozitnih prevlaka. Međutim, taloženje kompozitnih prevlaka izvodi se iz rastvora za taloženje koji sadrže brojne druge komponente, pored izvora sekundarne faze, odnosno čestica CeO<sub>2</sub> (tabela 6). Nanočestice, kao što je prikazano u prethodnom poglavlju, teže aglomeraciji da bi smanjile površinsku energiju i dostigle termodinamički stabilnije stanje, te je od izuzetne važnosti ispitati i stabilnost rastvora za taloženje i odrediti veličinu čestica u takvim složenim sistemima.

Raspodele veličina čestica u vodenom rastvoru CeO<sub>2</sub> praha i CeO<sub>2</sub> solu, kao i raspodela veličina čestica u rastvorima za taloženje prikazane su na slici 22. Čestice CeO<sub>2</sub> u solu (vodena koloidna disperzija) su dobro dispergovane i stabilne sa visokim pozitivnim površinskim naelektrisanjem ( $\zeta$ -potencijal 47,5 mV). Takođe, prisustvo jednog pika ukazuje na monomodalnu i usku raspodelu veličina u približnom opsegu 32,7-122,4 nm, sa prosečnom veličinom hidrodinamičkog prečnika 59,1 nm. Veličina čestica CeO<sub>2</sub> sola određena SEM metodom (klasteri veličine do 30 nm) je u skladu sa rezultatima DLS metode, ako se uzme u obzir da se DLS metodom meri hidrodinamički prečnik čestica, pa je samim tim razumljiva nešto veća dobijena vrednost veličine čestica. Da bi se disperzija smatrala stabilnom, potrebno je da apsolutna vrednost  $\zeta$ -potencijala bude  $\geq 30$  mV. Određena visoka vrednost  $\zeta$ -potencijala,

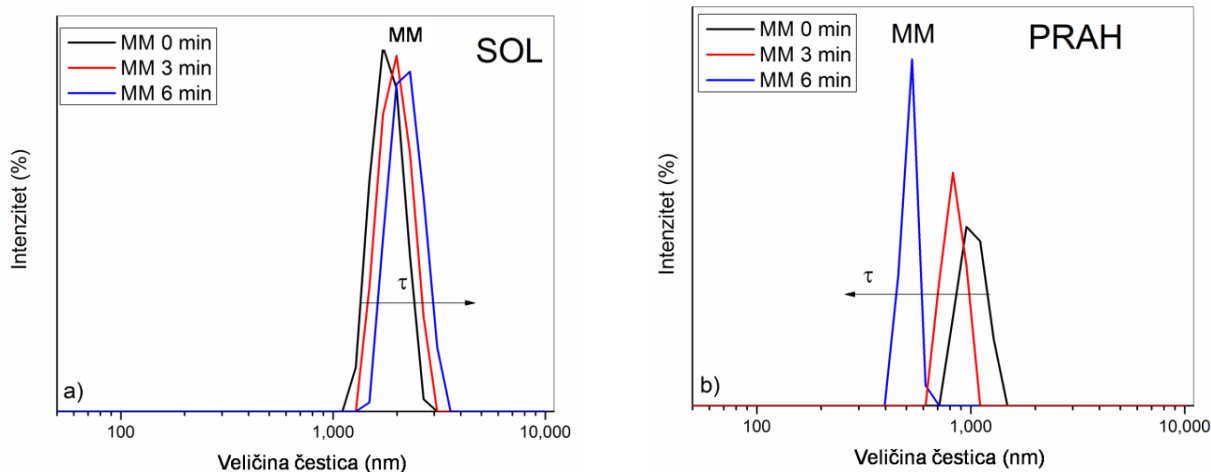
47,5 mV, ukazuje na stabilnost čestica u solu, odnosno na to da je stabilnost ostvarena elektrostatičkim odbijanjem pozitivno naelektrisanih čestica. Dodavanje ostalih komponenti rastvora za taloženje (tabela 6) značajno je uticalo na raspodelu veličina čestica. Povećanje jonske jačine (sa 0,479 na 233 mS cm<sup>-1</sup>) izazvalo je drastičan pad ζ-potencijala (2,61 mV) i u rastvoru za taloženje čestice su pokazale sklonost ka aglomeraciji. Na slici 22 se jasno vidi da je u rastvoru za taloženje raspodela veličina čestica pomeren prema mnogo većim prečnicima. Najzastupljenija veličina čestica u rastvoru za taloženje bila je 1435 nm.

Kada je u pitanju CeO<sub>2</sub> prah u vodenom rastvoru, rezultati DLS metode ukazuju na izraženu aglomeraciju čestica (slika 22), iako je XRD i SEM analizom dokazano da je komercijalni CeO<sub>2</sub> prah primarno nanometarske veličine (slika 17 i 18). U slučaju CeO<sub>2</sub> praha, čak ni upotreba ultrazvučnog mešanja (ultrazvučno kupatilo) nije dalo zadovoljavajuće efekte deaglomeracije. Prečnik čestica praha bio je u opsegu 531–1990 nm, sa srednjom vrednošću prečnika 1316 nm. Dodavanjem CeO<sub>2</sub> praha u rastvor za taloženje, jonska jačina rastvora postaje toliko velika (260 mS cm<sup>-1</sup>) da je vrednosti ζ-potencijala smanjena sa početnih 49 na blizu 0 mV, izazivajući veliku nestabilnost dispergovanih čestica. Kao posledica nestabilnosti dispergovanih čestica CeO<sub>2</sub> praha, aglomeracija čestica je postala izuzetno intenzivna što je dovelo do formiranja velikih aglomerata. Rezultati pokazuju da je 94,9% čestica u rastvoru veličine 4979 nm, dok je samo 5,1% čestica bilo manjih dimenzija (325,7 nm). Dobijeni rezultati daju dobro poređenje fenomena aglomeracije u rastvoru za taloženje koji kao izvor čestica sadrže sol ili prah.

Uticaj magnetnog mešanja na stabilnost rastvora za taloženje ispitivan je takođe DLS metodom tokom vremena, kao i vizuelnim praćenjem ponašanja rastvora za taloženje u istim vremenskim intervalima (od 0, 3 minuta i 6 minuta). Rezultati su prikazani na slikama 23 i 24. Vršena su tri uzastopna merenja veličina čestica za svaki sistem, omogućavajući praćenje dinamike procesa aglomeracije.



Slika 22. Raspodela veličina dijametara čestica (PSD) CeO<sub>2</sub> sola i CeO<sub>2</sub> praha pre i posle dodavanja u rastvor za taloženje.



Slika 23. Raspodela veličine čestica u rastvorima za taloženje koji su kao izvor čestica sadržali: a) CeO<sub>2</sub> sol i b) CeO<sub>2</sub> prah nakon magnetnog mešanja (MM).

U analogiji sa ultrazvučnim mešanjem, slično ponašanje rastvora za taloženje zabeleženo je nakon primene magnetnog mešanja. Kao što se vidi na slici 23a, rastvor za taloženje koji sadrži CeO<sub>2</sub> sol kao izvor čestica pokazuje ravnomernu raspodelu veličina sa približno Gausovom raspodelom. Kontinuirani mali rast prečnika čestica s vremenom ukazivao je na relativno stabilan sistem sa niskim indeksom polidisperznosti PDI=0,250, što ukazuje na to da se proces aglomeracije čestica odvijao sporo. Prosečna vrednost prečnika čestica ( $Z_{av}$ ) se saglasno tome menjala sa vremenom, odnosno iznosila je 1812 nm (0 minuta), 1883 (3 minuta) i 2098 nm (6 minuta). Najzastupljenije frakcije čestica nalaze se na 1881 nm (0 minuta), 1992 nm (3 minuta) i 2231 nm (6 minuta), što je u saglasnosti sa prosečnom veličinom čestica. Bliskost ovih vrednosti (najzastupljenije frakcije i  $Z_{av}$ ) potvrđuje da izmerene vrednosti dijametara zapravo predstavljaju stvarnu veličinu aglomerata u rastvoru za taloženje i ukazuje na njihovu stabilnost.

Vizuelna kontrola rastvora za taloženje pokazala je dobro slaganje sa PSD podacima, jer je razlika u transparentnosti između bočica koje sadrže sol tokom vremena praktično zanemarljiva. Tek nakon 6 minuta bilo je primetno stvaranje malog taloga, što ukazuje na to da je aglomeracija čestica u rastvoru za taloženje počela (slika 24). Međutim, samo sol sa nižim sadržajem CeO<sub>2</sub> je bio prihvatljiv za elektrohemijsko taloženje kompozitnih prevlaka. Rastvor za taloženje sa 5 g dm<sup>-3</sup> CeO<sub>2</sub> bio je nestabilan i brzo je dolazilo do taloženja čestica. Kao rezultat toga, dobijene kompozitne prevlake nisu bile dobre pokrivenosti, kao ni dobre adhezije za supstrat. Iz tih razloga, CeO<sub>2</sub> sol koncentracije 5 g dm<sup>-3</sup> je izuzet iz daljeg razmatranja. Verovatno je da je pri većoj koncentraciji čvrste supstance, CeO<sub>2</sub> sol kao elektrostatički stabilan koloid, dostigao kritičnu koncentraciju koagulacije nakon dodavanja svih komponenti rastvora za taloženje. Kritična koncentracija koagulacije je koncentracija elektrolita neophodna za dovođenje sistema u režim brze, trenutne koagulacije [152, 153].

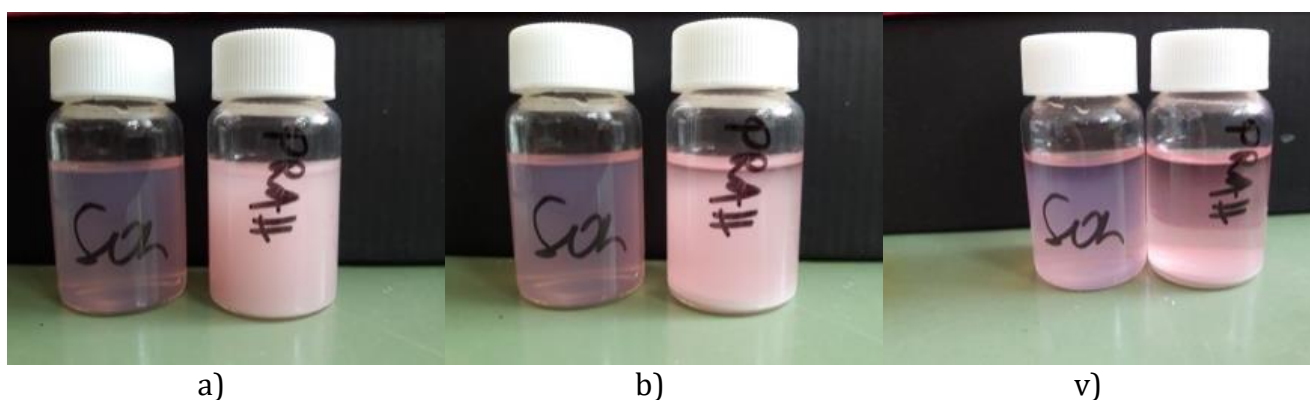
Na prvi pogled, raspodela veličina čestica u rastvoru za taloženje sa CeO<sub>2</sub> prahom (slika 23b) pokazuje suprotan trend raspodele veličine sa vremenom u odnosu na rastvor za taloženje sa CeO<sub>2</sub> solom (slika 23a). Prečnici najzastupljenijih frakcija čestica tokom vremena iznose 1026 nm (0 minuta), 833,4 (3 minuta) i 515,0 nm (6 minuta), što bi moglo da se



protumači kao poboljšanje stabilnosti rastvora. Međutim, ako se uzme u obzir ogromna razlika veličina čestica u poređenju sa prosečnom veličinom čestica ( $Z_{av}$ ) od: 1621nm (0 minuta), 1984 nm (3 minuta) i 2254 nm (6 minuta), zajedno sa povećanjem indeksa polidisperznosti tokom vremena: 0,412, 0,637 i 0,955, jasno je da postoje mnogo veće čestice u rastvoru za taloženje od izmerenih. Ovakvi rezultati posledica su brzog ukрупnjavanja čestica i stvaranja velikih aglomerata koji se talože, ostavljajući u rastvoru mali broj sve sitnijih čestica koje su rasipale svetlost tokom snimanja. Vizuelna kontrola (slika 24) pokazuje da vremenom rastvor za taloženje sa  $CeO_2$  prahom kao izvorom čestica postaje bistriji, a da se na dnu bočice stvara sve više taloga. Na osnovu predstavljenih rezultata može se zaključiti da je stabilnost rastvora za taloženje u kojima je kao izvor čestica korišćen  $CeO_2$  sol, veća u odnosu na stabilnost rastvora za taloženje sa komercijalnim  $CeO_2$  prahom. Takođe, rezultati pokazuju koliko je važno ispitivati veličinu čestica u rastvoru za taloženje, jer pored toga što su sve korišćene čestice bile primarno nanometarskih veličina, usled kompleksnih veza između svih komponenata, u rastvoru za taloženje dolazi do aglomeracije čestica.

Na osnovu izloženih rezultata može se uporediti i uticaj načina mešanja na stabilnost rastvora za taloženje. Očigledno je da je magnetno mešanje manje efikasno od ultrazvučnog mešanja, ako se uporede PSD spektri sa slike 22 (crvena i plava isprekidana linija) sa PSD spektrima prikazanim na slici 23. U rastvoru za taloženje u kom je izvor čestica  $CeO_2$  sol, čestice su imale veći prečnik kada su podvrgnute magnetnom mešanju u poređenju sa veličinom čestica određenom nakon ultrazvučnog mešanja (slika 23a i crvena isprekidana linija sa slike 22). Isti zaključak važi i za rastvor za taloženje sa  $CeO_2$  prahom kao izvorom čestica (slika 23b i plava isprekidana linija na slici 22). Primena ultrazvuka omogućila je efikasnije sprečavanje aglomeracije čestica, što je rezultiralo stvaranjem aglomerata slične veličine u rastvoru za taloženje.

Kao što je već rečeno, najbrojnija frakcija čestica imala je veličinu od 4979 nm (94,9%), što je u skladu sa srednjim prečnikom od 4931 nm, ukazujući na relativnu homogenost i stabilnost kupatila. Za razliku od ultrazvučnog mešanja, magnetno mešanje rezultiralo je brzom aglomeracijom i taloženjem čestica.



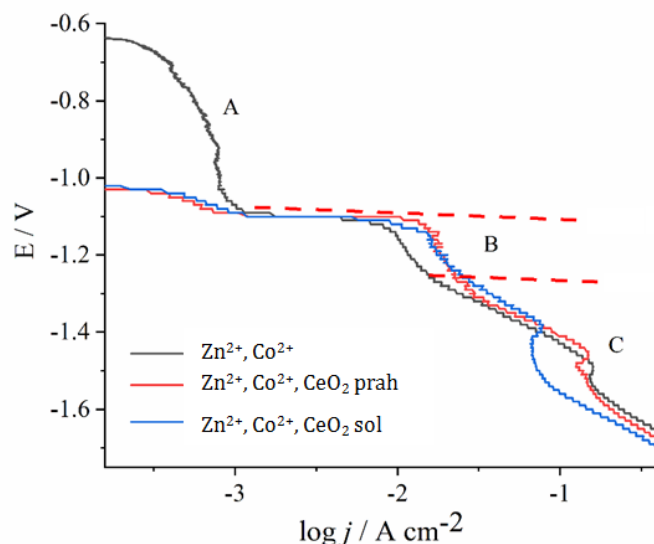
Slika 24. Vizuelna kontrola stabilnosti rastvora za taloženje sa  $CeO_2$  solom (bočice sa leve strane) i  $CeO_2$  prahom (bočice sa desne strane) nakon magnetnog mešanja, posle: (a) 0 minuta, (b) 3 minuta i (c) 6 minuta.

### 4.3. Elektrohemijsko taloženje Zn-Co legure i Zn-Co-CeO<sub>2</sub> kompozitnih prevlaka

Na slici 25 prikazani su linearni voltamogrami taloženja Zn-Co legure i Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> prah) i Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> sol) kompozitnih prevlaka iz hloridnih rastvora, snimani pri brzini promene potencijala od 1 mV s<sup>-1</sup>. Rastvori za taloženje su mešani magnetnom mešalicom, pri brzini od 300 o·min<sup>-1</sup>, pH rastvora bio je 3,00.

Polarizacione krive imaju isti oblik, karakterističan za elektrohemijsko taloženje Zn-Co legure, i mogu se podeliti u tri oblasti [154, 155]. Oblast A je poznata kao oblast normalnog taloženja, u kojoj se odigrava taloženje Co. Smanjenje gustine struje u ovoj oblasti ukazuje da je proces snažno inhibiran. Inhibiranje redukcije Co<sup>2+</sup> jona pripisano je taloženju Zn na potpotencijalima (UPD) na čeličnoj podlozi, ali i na sveže formiranim skupinama Co [156]. Iz literature je poznato da se pri dovoljno visokoj koncentraciji Co<sup>2+</sup>, u oblasti A javlja trenutni pik gustine struje [154, 155], međutim u korišćenom rastvoru, koji sadrži 0,03 mol dm<sup>-3</sup> Co<sup>2+</sup>, javlja se samo mali strujni greben. Na početku oblasti B, nagli porast gustine struje označava elektroredukciju Zn<sup>2+</sup>, zajedno sa još uvek potisnutom redukcijom Co<sup>2+</sup>. Dakle, u ovoj oblasti dolazi do anomalnog taloženja. Prema široko prihvaćenoj teoriji, Zn<sup>2+</sup> ima znatno bržu kinetiku elektrotaloženja od Co<sup>2+</sup>, pa se stoga prvenstveno taloži, što rezultira većim sadržajem Zn u leguri [155, 157]. Zanimljivo je da je gustina struje u ovoj oblasti veća pri taloženju kompozita, bez obzira na izvor čestica, što se ne vi očekivalo imajući u vidu da su čestice CeO<sub>2</sub> elektrohemijski inertne čestice koje obično potiskuju brzinu elektrohemijskih reakcija zbog adsorpcije na površini supstrata [158]. Efekat depolarizacije u prisustvu keramičkih čestica primećen je, na primer, pri elektrohemijskom taloženju Co-Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [159] i Ni-SiC [160] kompozita. Najverovatnije objašnjenje ove pojave je to što se određena količina jona metala adsorbuje na česticama oksida, pa je njihov transport prema katodi brži u poređenju sa samom difuzijom neadsorbovanih jona metala [159]. Na taj način dolazi do povećanja koncentracije jona metala u prikatodnom sloju i povećanja gustine struje taloženja legure. Drugo moguće objašnjenje je da je usled veće hrapavosti istaložene kompozitne prevlake, u poređenju sa Zn-Co legurom dobijenom tokom katodne polarizacije, i površina kompozitne prevlake veća, pa je veća i izmerena gustina struje. Sa pomeranjem potencijala elektrode na negativnije vrednosti, primećuju se mehurići vodonika, uzrokovani redukcijom jona vodonika. Shodno tome, metalni hidroksidi se formiraju pri visokoj pH vrednosti u prikatodnom sloju, blokirajući elektroaktivnu površinu i izazivajući pojavu stujnog pika u regionu C [161].

Dalje pomeranje potencijala u negativniju oblast dovodi do intenzivnijeg izdvajanja vodonika, stvara se više mehurića vodonika koji uklanjaju blokirajući hidroksid, pa se gustina struje nesmetano povećava. Zbog intenzivnog izdvajanja vodonika taloženje u regionu C nije bilo u fokusu ove teze.



Slika 25. Polarizacione krive taloženja Zn-Co legure i Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> prah) i Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> sol) kompozitnih prevlaka iz hloridnog rastvora.

#### 4.4. Uticaj gustine struje taloženja i načina mešanja na dobijanje i karakteristike Zn-Co-CeO<sub>2</sub> kompozitnih prevlaka

Ispitivan je uticaj gustine struje taloženja (1-12 A dm<sup>-2</sup>) i načina mešanja elektrolita (magnetna mešalica, ultrazvučno kupatilo) na morfologiju, sastav i korozionu postojanost Zn-Co-CeO<sub>2</sub> kompozitnih prevlaka. Taloženje kompozitnih prevlaka na većim gustinama struje taloženja (10 i 12 A dm<sup>-2</sup>) izazvalo je stvaranje porozne, dendritne, nehomogene prevlake, sa lošom adhezijom i neravnomernom pokrivenošću supstrata, bez obzira na način mešanja i izvor čestica, te su navedene gustine struje taloženja izbačene iz daljeg razmatranja. U poglavljima 4.4.1. i 4.4.2. biće prikazani rezultati dobijeni taloženjem gustinama struje 1, 2, 5 i 8 A dm<sup>-2</sup> uz zavisnosti od vrste čestica i načina mešanja rastvora za taloženje.

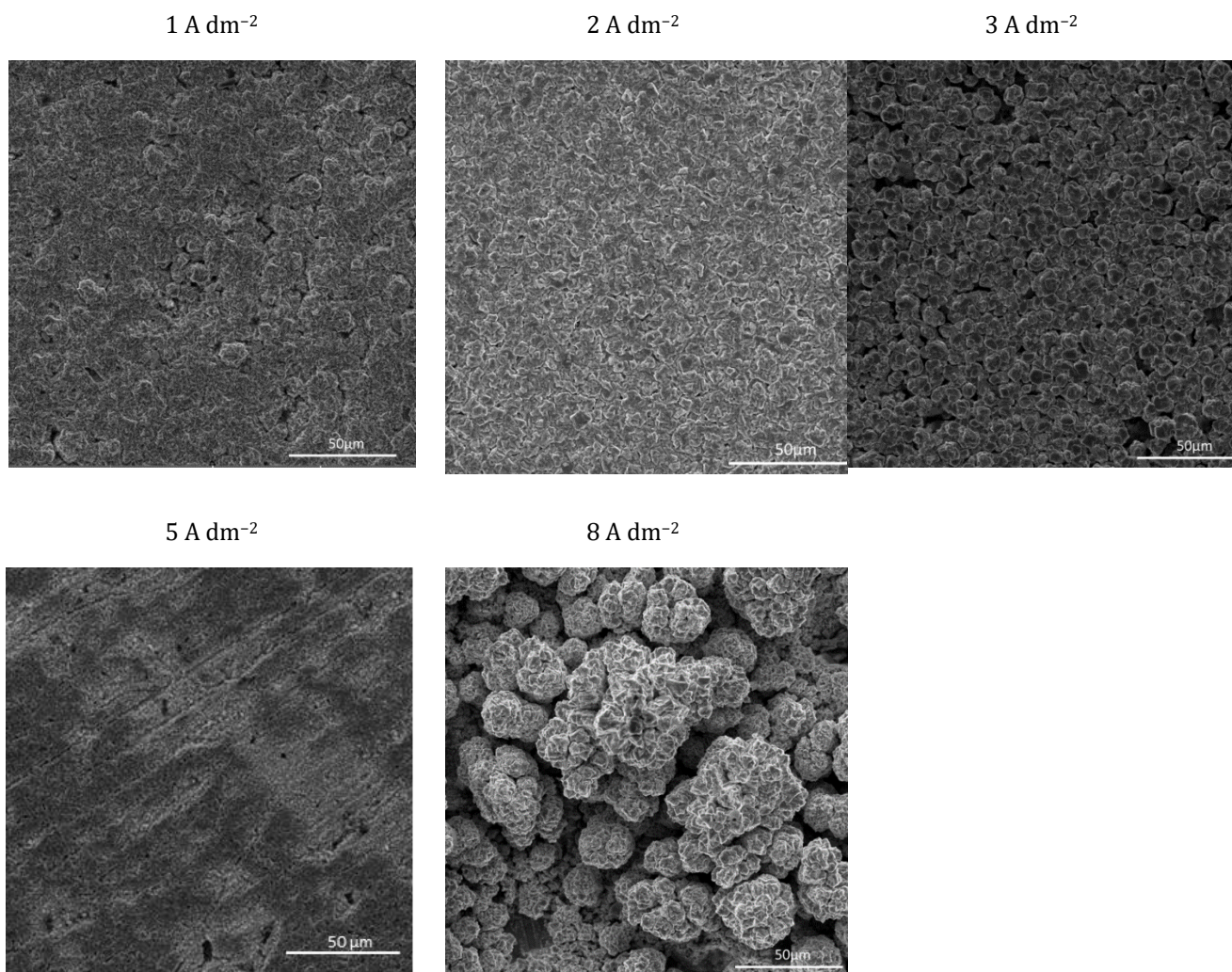
##### 4.4.1. Taloženje Zn-Co-CeO<sub>2</sub> kompozitnih prevlaka uz magnetno mešanje rastvora

Uticaji vrste sekundarne faze, njene koncentracije, gustine struje taloženja i magnetnog mešanja rastvora na morfologiju, hemijski sastav i koroziona svojstva Zn-Co-CeO<sub>2</sub> kompozitnih prevlaka ispitivani su skenirajućom elektronskom mikroskopijom, energetskom disperzivnom spektroskopijom rendgenskih zraka i polarizacionim merenjima u 3% NaCl.

##### *Morfologija i hemijski sastav kompozitnih prevlaka*

SEM fotografije površine kompozitnih prevlaka u zavisnosti od gustine struje taloženja date su na slici 26. Kako se sa slike može videti, prilično kompaktna i ujednačena morfologija kompozitnih prevlaka dobijena je taloženjem pri malim gustinama struje (1 i 2 A dm<sup>-2</sup>) iz rastvora koji sadrži 2 g dm<sup>-3</sup> CeO<sub>2</sub> praha. Mali defekti (šupljine) mogu se primetiti na površini prevlaka koje su taložene gustinom struje 1 A dm<sup>-2</sup>, ali oni su znatno više zastupljeni na

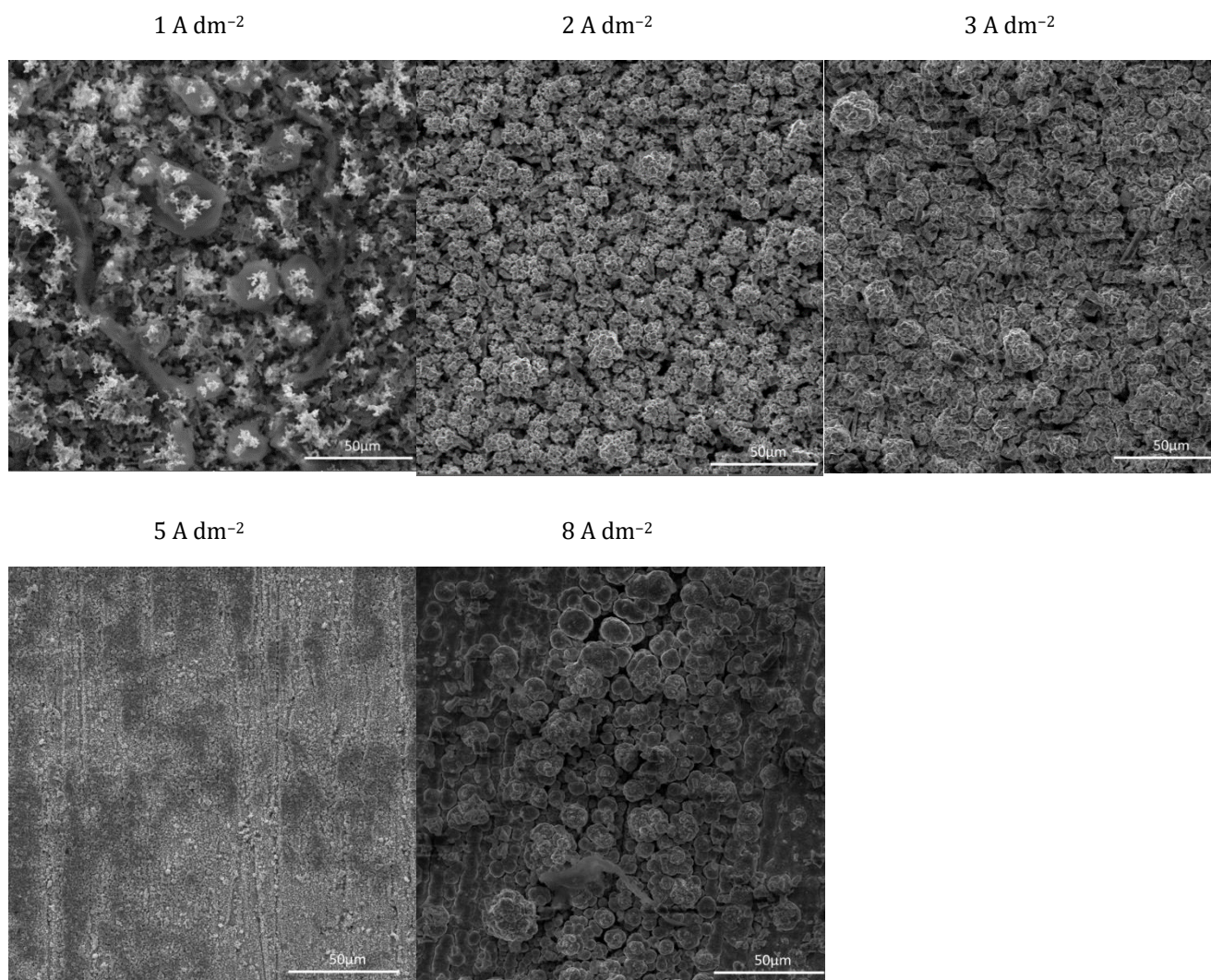
površini prevlaka taloženih gustinom struje  $3 \text{ A dm}^{-2}$ . Porastom gustine struje taloženja na  $5 \text{ A dm}^{-2}$  formirana je heterogena površina, a dalji porast gustine struje taloženja ( $8 \text{ A dm}^{-2}$ ) doveo je do stvaranja dendritične strukture. Takođe, može se primetiti da glatka i kompaktna morfologija prevlake, koja je dobijena pri manjim gustinama struje, nakon povećanja gustine struje taloženja postaje nehomogenija, hrapavija, sa izraženom karfiolastom strukturom. Veličina stvorenih karfiolastih aglomerata naglo se povećala sa  $\sim 3 \mu\text{m}$  na  $\sim 40 \mu\text{m}$  povećanjem gustine struje taloženja sa 3 na  $8 \text{ A dm}^{-2}$ . Ovakav rast prevlake i stvorena morfologija najverovatnije su posledica neravnomerne raspodele gustine struje. Kada se na površini formira bilo kakva izbočina, joni se prvenstveno redukuju na njima usled „efekta bržeg razelektrisanja na vrhovima“ (*tip discharge effect*) [106], što kao posledicu ima formiranje većeg broja nepravilnih oblika tokom taloženja.



Slika 26. SEM fotografije Zn-Co-CeO<sub>2</sub> kompozitnih prevlaka taloženih pri različitim gustinama struje iz rastvora za taloženje sa  $2 \text{ g dm}^{-3}$  CeO<sub>2</sub> praha, uz mešanje magnetnom mešalicom.

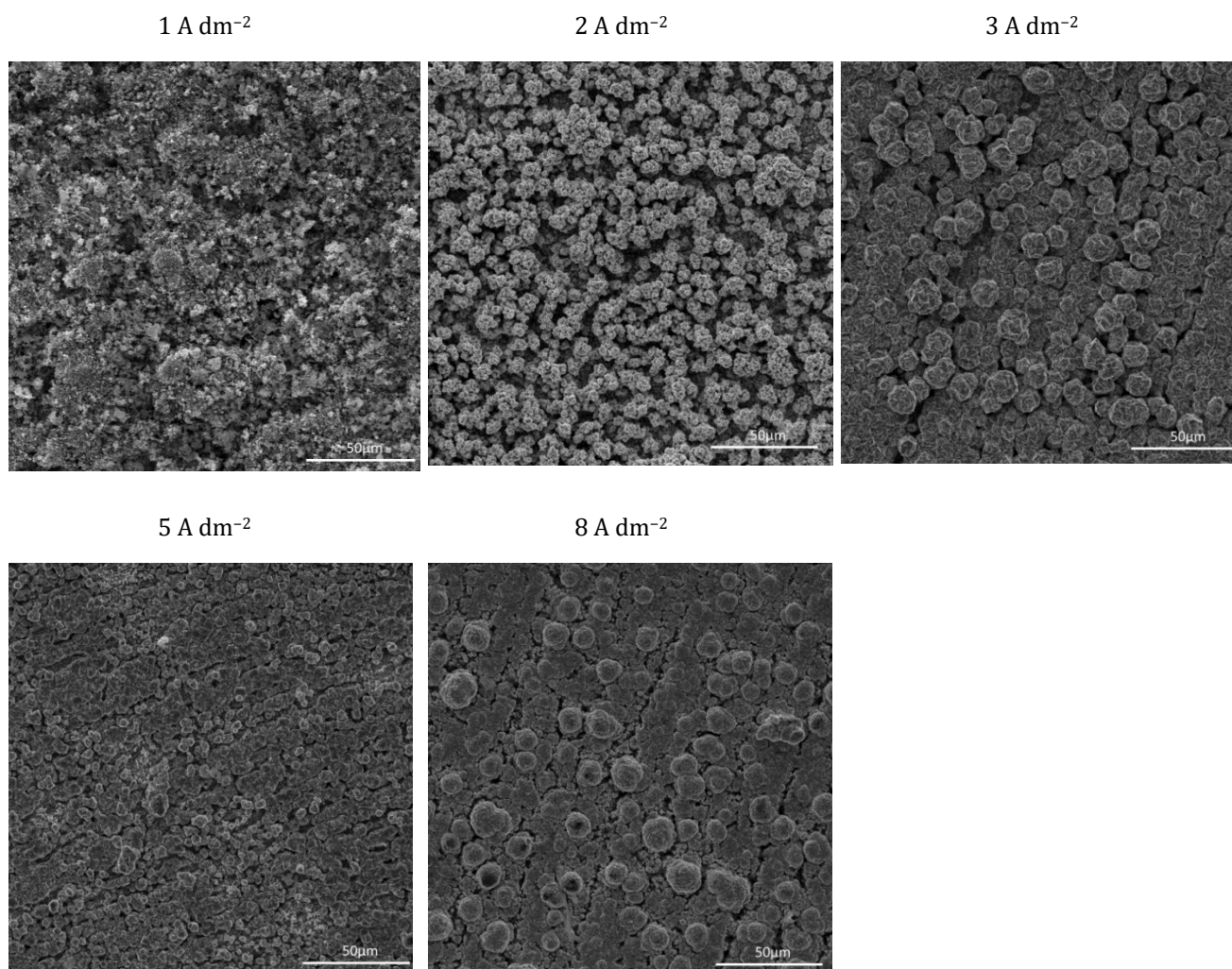
Povećanje sadržaja čestica u rastvoru za taloženje ( $5 \text{ g dm}^{-3}$  CeO<sub>2</sub> praha) dovelo je do pogoršanja kompaktnosti i homogenosti površine. Izgled površine ovih kompozitnih prevlaka (slika 27) znatno se razlikuje u poređenju sa morfologijom kompozitnih prevlaka dobijenih iz rastvora sa manjom koncentracijom CeO<sub>2</sub> praha (slika 26). Morfologija kompozitnih prevlaka

dobijenih pri najmanjoj ispitivanoj gustini struje ( $1 \text{ A dm}^{-2}$ ) bila je prilično heterogena. Na površini prevlaka su vidljivi nepravilno raspoređeni, heksagonalni aglomerati, okruženi manjim strukturama nalik snežnim pahuljicama. Povećanje gustine struje taloženja na 2 i 3  $\text{A dm}^{-2}$  dovelo je do formiranja homogenije površine, sa karfiolastim izraslinama jednake veličine, ali sa jasno vidljivom poroznošću. Dalji rast gustine struje taloženja na 5  $\text{A dm}^{-2}$  doveo je do stvaranja prevlake sa aglomeratimamanjih dimenzija. Takođe, evidentna je sličnost morofologije ove kompozitne prevlake sa morofologijom kompozitne prevlake dobijene pri istoj gustini struje taloženja, ali iz rastvora sa manjom koncentracijom  $\text{CeO}_2$  praha (slika 26). Formirane brazde sa šupljinama na površini prevlaka dobijenih pri 5  $\text{A dm}^{-2}$ , iz rastvora sa 2 i 5  $\text{g dm}^{-3}$   $\text{CeO}_2$  praha, najverovatnije su rezultat prilično intenzivnog izdvajanja vodonika tokom procesa taloženja. Taloženje iz rastvora sa većom koncentracijom  $\text{CeO}_2$  praha dovelo je do formiranja većih aglomerata karfiolastog oblika, koji se javljaju i kad je taloženje izvođeno na manjim gustinama struje ( $2 \text{ A dm}^{-2}$ ), što se nije dešavalo kada je korišćena manja koncentracija praha (slika 26) . Ovakva nukleacija i formiranje nepravilne morfolgije ukazuje na neravnomernu raspodelu gustine struje pri taloženju iz rastvora sa 5  $\text{g dm}^{-3}$   $\text{CeO}_2$ .



Slika 27. SEM fotografije Zn-Co-CeO<sub>2</sub> kompozitnih prevlaka taloženih pri različitim gustinama struje iz rastvora sa 5 g dm<sup>-3</sup> CeO<sub>2</sub> praha, mešanje magnetnom mešalicom.

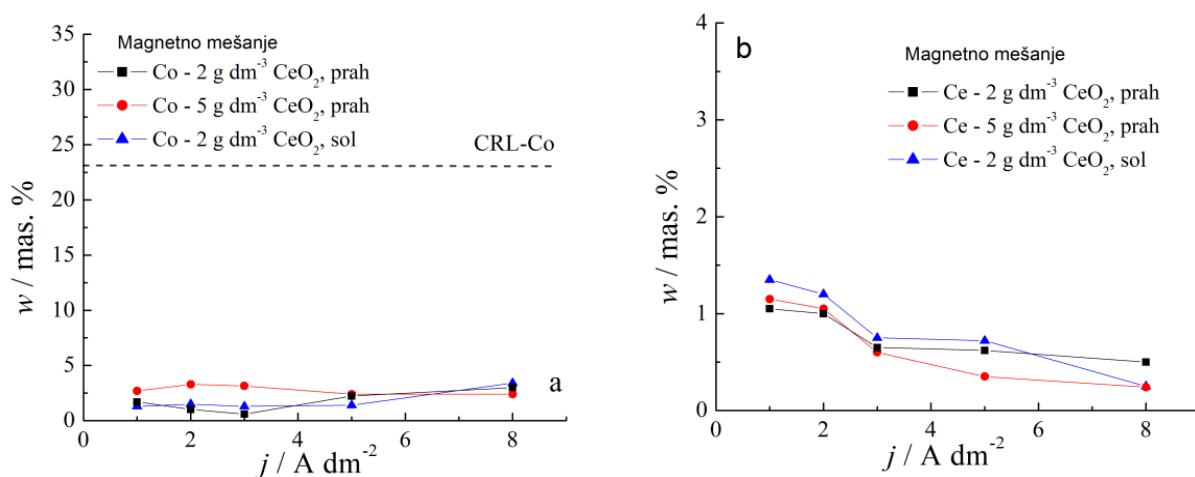
Upotreba CeO<sub>2</sub> sola kao izvora čestica u rastvoru za taloženje rezultirala je smanjenjem veličine aglomerata (slika 28). Kako je prikazano u prethodnom poglavlju, upotrebom CeO<sub>2</sub> sola kao izvora čestica postiže se veća stabilnost, manja veličina i ravnomernija raspodela čestica u rastvoru za taloženje. Samim tim, morfologija dobijenih prevlaka iz ovih rastvora znatno je poboljšana u odnosu na prevlake dobijene iz rastvora sa CeO<sub>2</sub> prahom kao izvorom čestica. Elektrohemijsko taloženje gustinama struje 2, 3 i 5 A dm<sup>-2</sup> rezultiralo je značajno boljim izgledom kompozitnih prevlaka i najhomogenijom morfologijom. Čak ni povećanje gustine struje taloženja na 8 A dm<sup>-2</sup> nije dovelo do stvaranja nepravilnih velikih oblika i dendrita na površini prevlake, kao u slučaju prevlake dobijene iz rastvora iste koncentracije CeO<sub>2</sub> praha (slika 26). Međutim, bez obzira na izvor čestica, kao rezultat izdvajanja vodonika tokom taloženja, na prevlaci taloženoj pri 8 A dm<sup>-2</sup> vidljive su šupljine u obliku brazda.



Slika 28. SEM fotografije Zn-Co-CeO<sub>2</sub> kompozitnih prevlaka taloženih pri različitim gustinama struje iz rastvora za taloženje sa 2 g dm<sup>-3</sup> CeO<sub>2</sub> sola, mešanje magnetnom mešalicom.

Hemijski sastav dobijenih prevlaka, odnosno zavisnost sadržaja Co i Ce od gustine struje taloženja, predstavljen je na slici 29. Količine istaloženog Co i Ce su male, što se moglo i očekivati na osnovu niske koncentracije jona Co<sup>2+</sup> i CeO<sub>2</sub> čestica u rastvoru za taloženje. Ipak, može se primetiti blagi pozitivan rast sadržaja Co u prevlaci pri većim gustinama struje taloženja iz svih korišćenih rastvora za taloženje (slika 29a). Istovremeno (slika 29b), porast gustine struje taloženja doveo je do smanjenja sadržaja Ce u prevlakama. Kao što je prikazano u teorijskom delu, ovakav uticaj gustine struje taloženja na ugradnju čestica nije neuobičajen [57, 66]. Najveća količina čestica je ugrađena u prevlaku kada je taloženje izvođeno pri manjim gustinama struje (1 i 2 A dm<sup>-2</sup>). Povećanje gustine struje dovelo je do povećanja brzine elektrohemijskog taloženja, međutim čestice, koje se najvećim delom kreću prema katodi zahvaljujući mešanju rastvora, nisu imale dovoljno vremena da se ugrade u rastući sloj matrice. Drugim rečima, koncentracija jona metala u prikatodnom sloju je veća od koncentracije čestica i redukcija jona metala se odvija brže u odnosu na mehaničku ugradnju CeO<sub>2</sub> čestica. Povećanje koncentracije čestica u rastvoru za taloženje (5 g dm<sup>-3</sup> CeO<sub>2</sub> praha)

nije dovelo do povećanja sadržaja čestica u prevlaci, međutim, upotreba  $\text{CeO}_2$  sola kao izvora čestica jeste. Promena koncentracije  $\text{CeO}_2$  praha u rastvoru za taloženje sa 2 na  $5 \text{ g dm}^{-3}$  nije uticala na povećanje ugradnje čestica, najverovatnije zbog izuzetno izražene aglomeracije čestica u rastvoru za taloženje i stvaranja velikih aglomerata [52]. Velikim aglomeratima je potrebno duže vreme zadržavanja na površini katode da bi bile ugrađene u rastući sloj. Blagi porast sadržaja Ce u kompozitnim prevlakama dobijenim taloženjem iz rastvora sa  $\text{CeO}_2$  solom može se povezati sa manjom veličinom čestica koje su ravnomerno raspoređene u rastvoru za taloženje. Suprotno velikim aglomeratima, manje čestice budu brže „zarobljene“ urastućoj metalnoj matrici, što kao rezultat ima povećanje sadržaja Ce u prevlaci. Posmatrajući sadržaj Co u prevlaci, može se potvrditi anomalni tip taloženja prevlaka iz svih rastvora za taloženje. Naime, sadržaj Co u prevlakama bio je znatno ispod kontrolne referentne linije (CRL), koja se definiše kao odnos jona  $\text{Co}^{2+}$  prema ukupnoj količini metalnih katjona ( $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$ ) u rastvoru za taloženje [162].

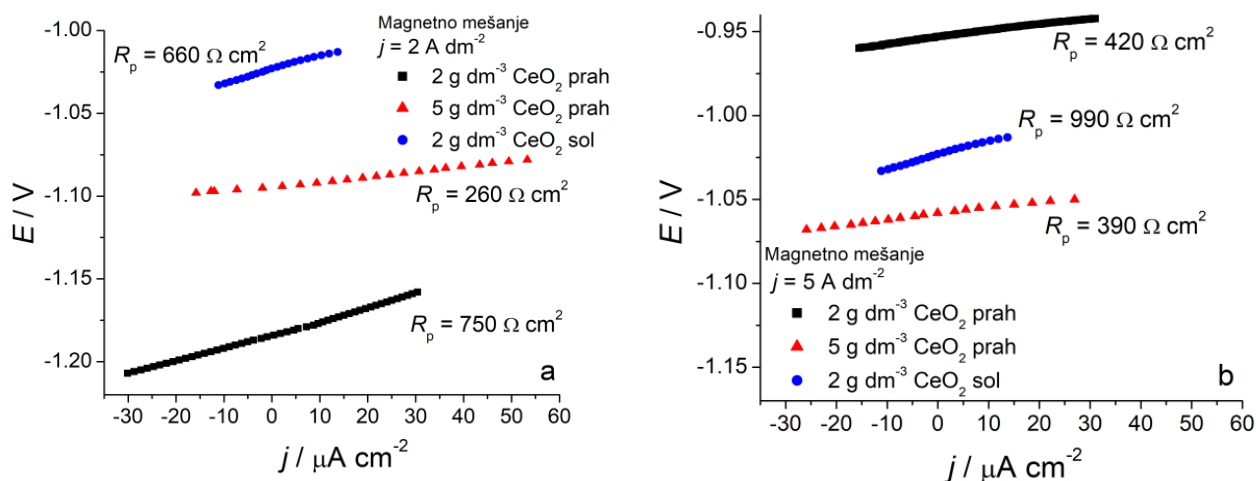


Slika 29. Uticaj gustine struje taloženja na sadržaj: a) Co i b) Ce u kompozitnim prevlakama.

### Koroziona postojanost kompozitnih prevlaka

Linearna polarizaciona merenja, kao brza metoda za određivanje polarizacione otpornosti, korišćena su za preliminarna ispitivanja korozionog ponašanja prevlaka u 3% NaCl. Vrednosti polarizacionog otpora ( $R_p$ ) određene su iz nagiba krive  $dE - dj$  (slika 30), kao što je objašnjeno u teorijskom delu, pri potencijalu otvorenog kola, a rezultati su predstavljeni u tabeli 7.





Slika 30. Polarizacione krive kompozitnih prevlaka taloženih iz različitih rastvora gustinom struje: a) 2 A dm<sup>-2</sup> i b) 5 A dm<sup>-2</sup>, u malom opsegu potencijala u odnosu na potencijal otvorenog kola u 3% NaCl.

Tabela 7. Vrednosti polarizacione otpornosti,  $R_p$ , kompozitnih prevlaka u 3% NaCl, dobijenih različitim gustinama struje taloženja,  $j_{tal}$ , iz rastvora sa CeO<sub>2</sub> prahom i CeO<sub>2</sub> solom uz mešanje magnetnom mešalicom.

$j_{tal}$ (A dm <sup>-2</sup> )	Zn-Co-CeO <sub>2</sub> (2 g dm <sup>-3</sup> CeO <sub>2</sub> prah)	Zn-Co-CeO <sub>2</sub> (5 g dm <sup>-3</sup> CeO <sub>2</sub> prah)	Zn-Co-CeO <sub>2</sub> (2 g dm <sup>-3</sup> CeO <sub>2</sub> sol)
	$R_p / \Omega \text{ cm}^2$	$R_p / \Omega \text{ cm}^2$	$R_p / \Omega \text{ cm}^2$
1	682	237	680
2	750	260	660
3	616	464	750
5	420	390	990
8	380	483	730

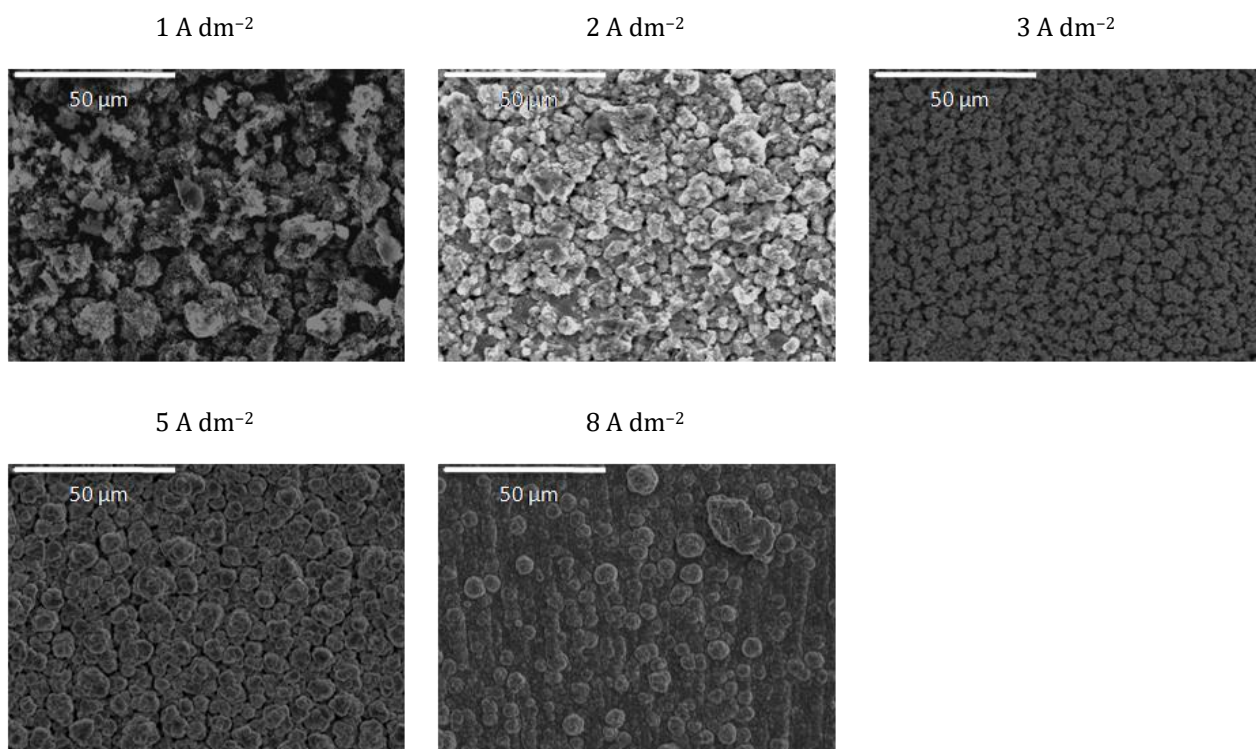
Najmanje vrednosti polarizacione otpornosti dobijene su za prevlake taložene iz rastvora sa 5 g dm<sup>-3</sup> CeO<sub>2</sub> praha, za sve gustine struje taloženja. Ove prevlake su imalenajniži sadržaj cerijuma i prilično nehomogenu morfologiju, pa su ovakvi rezultati mogli i da se očekuju. S druge strane, na osnovu dobijenih vrednosti polarizacione otpornosti, upotreba sintetizovanog CeO<sub>2</sub> sola kao izvora čestica pozitivno je uticala na korozionu otpornost kompozitnih Zn-Co-CeO<sub>2</sub> prevlaka u 3% NaCl. Prevlake Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> sol) imale su dva puta veću polarizacionu otpornost u odnosu na prevlake taložene iz rastvora koji sadrži 5 g dm<sup>-3</sup> CeO<sub>2</sub> praha. Vrednosti polarizacione otpornosti prevlaka taloženih iz rastvora sa nižom koncentracijom CeO<sub>2</sub> praha (2 g dm<sup>-3</sup>) značajno se smanjuju povećanjem gustine struje taloženja iznad 3 A dm<sup>-2</sup>. Razlog nižoj korozionoj otpornosti ovih prevlaka u 3% NaCl su nizak sadržaj CeO<sub>2</sub> (slika 29b) i velika poroznost prevlaka (slika 26). Veći sadržaj CeO<sub>2</sub> u prevlaci, dobijen pri manjim gustinama struje taloženja (1 i 2 A dm<sup>-2</sup>), igra ulogu nanofilera i ispunjava nanodefekte u prevlaci povećavajući barijerna svojstva prevlake. Kao rezultat povećanja barijernih svojstava prodor elektrolita kroz prevlaku do metalne podloge je usporen, a korozija smanjena. Pored toga, joni cerijuma mogu da formiraju sloj jedinjenja sa malim proizvodom rastvorljivosti na mestima oštećenja na metalnoj podlozi, što zajedno sa povećanjem barijernih svojstava prevlake može da uspori napredovanje korozije materijala.

#### 4.4.2. Taloženje Zn-Co-CeO<sub>2</sub> kompozitnih prevlaka uz ultrazvučno mešanje rastvora

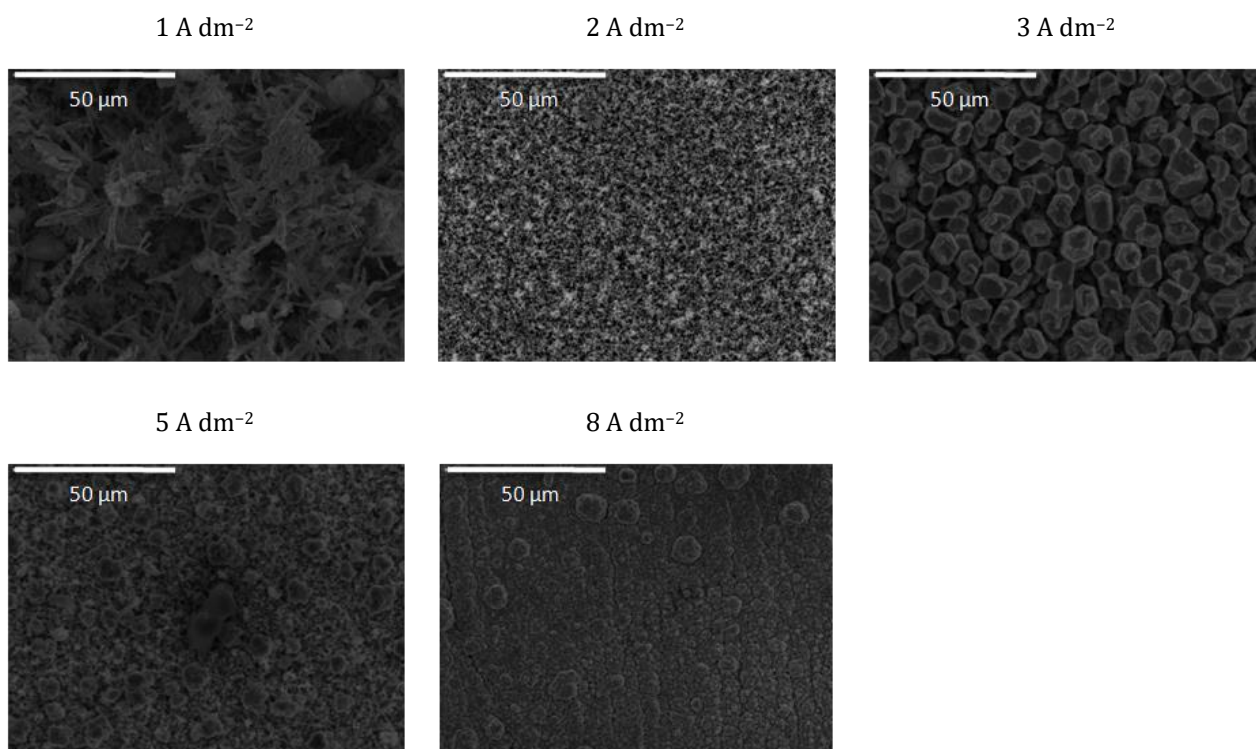
S obzirom na činjenicu da mešanje igra važnu ulogu u sprečavanju aglomeracije čestica, ispitivano je taloženje kompozitnih prevlaka uz mešanje ultrazvukom.

##### *Morfologija i hemijski sastav kompozitnih prevlaka*

Morfologija Zn-Co-CeO<sub>2</sub> kompozitnih prevlaka dobijenih iz rastvora koji su mešani ultrazvukom prikazana je na slikama 31-33, a njihov hemijski sastav na slici 34. Sa slika 31-33 se može videti veliki uticaj gustine struje taloženja i izvora čestica na morfologiju prevlaka taloženih uz ultrazvučno mešanje. Sličan trend je primećen i kod prevlaka koje su taložene uz mešanje magnetnom mešalicom. Porast gustine struje taloženja rezultirao je karfiolastom strukturom. Prevlake su bile sitnozrnije kada je primenjen ultrazvuk u poređenju sa magnetnim mešanjem, čak i kada je taloženje izvođeno većim gustinama struje taloženja (8 A dm<sup>-2</sup>). Kada se ultrazvuk uključi, u rastvoru za taloženje dolazi do delovanja različitih kavitacionih efekata, o čemu je bilo reči u teorijskom delu, čime se povećavaju prenos mase i iskorišćenje struje tokom procesa elektrohemijškog taloženja [69]. Kao rezultat kavitacionih efekata u rastvoru, mehurići vodonika se uklanjaju sa površine katode što dovodi do stvaranja kompaktnije prevlake. Kavitacioni efekti utiču i na smanjenje veličine zrna, jer se stvoreni balončići sudaraju sa površinom katode. Kao posledica sudara raste broj aktivnih mesta na katodi, što dovodi do brže nukleacije i manje veličine zrna prevlake [163]. Upotreba ultrazvuka izaziva i mikro-turbulencije u rastvoru što dovodi do deaglomeracije čestica CeO<sub>2</sub> praha i sprečava ponovnu agregaciju čestica, što je pokazano i PSD merenjima (slika 22). Osim toga, kada se koristi ultrazvuk tokom elektrohemijškog taloženja, i metalni katjoni i čestice CeO<sub>2</sub> se brže transportuju do elektrode, a nanometarske čestice se ravnomerno ugrađuju u prevlaku čime se objašnjava veća količina ugrađenih čestica (slika 34b) u poređenju sa magnetnim mešanjem (slika 29b). Zahvaljući bržem prenosu mase sprečava se dendritičan rast prevlaka, čak i pri gustini struje taloženja od 8 A dm<sup>-2</sup>. Veća koncentracija CeO<sub>2</sub> praha u rastvoru za taloženje (5 g dm<sup>-3</sup>) i primena ultrazvučnog mešanja pri malim gustinama struje taloženja (1 A dm<sup>-2</sup>) dovela je do formiranja igličaste strukture (slika 32). Veličina zrna je takođe smanjena, a kompaktnost poboljšana u poređenju sa prevlakama dobijenim magnetnim mešanjem (slika 27).

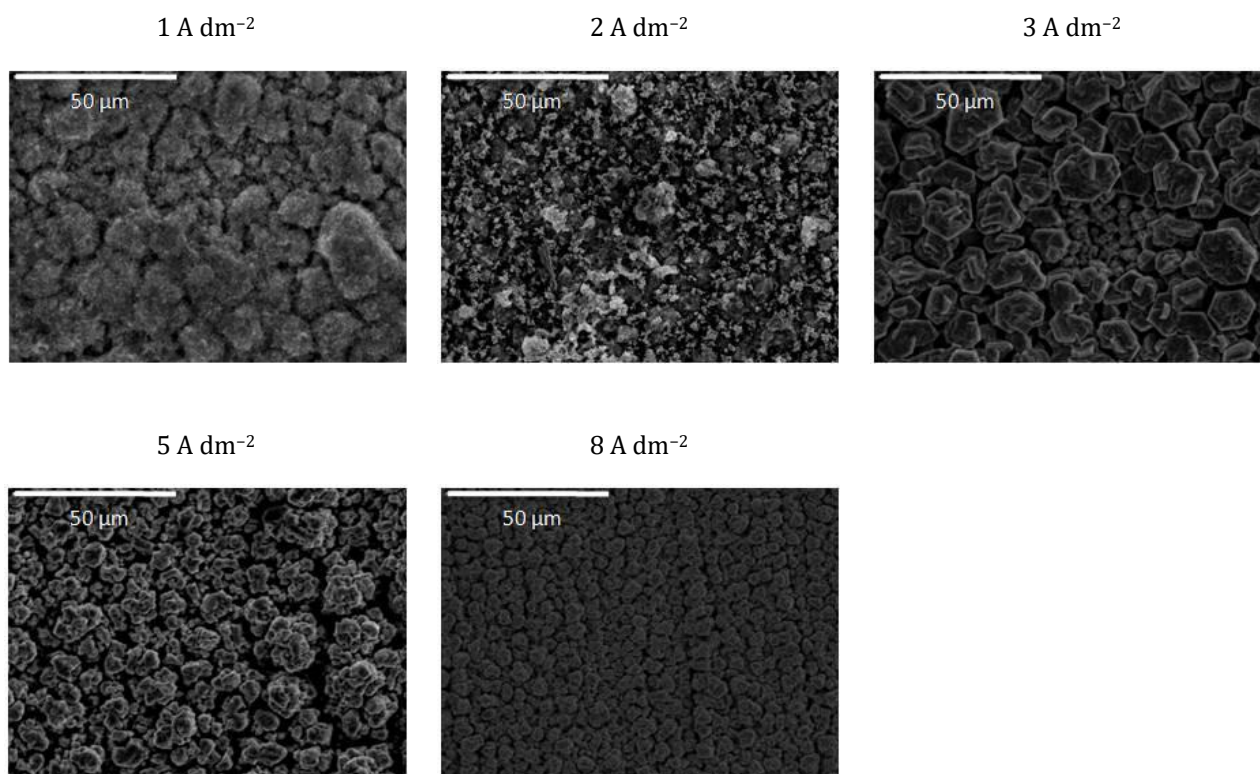


Slika 31. Morfologija Zn-Co-CeO<sub>2</sub> kompozitnih prevlaka dobijenih taloženjem različitim gustinama struje iz rastvora sa 2 g dm<sup>-3</sup> CeO<sub>2</sub> praha, uz ultrazvučno mešanje.



Slika 32. Morfologija Zn-Co-CeO<sub>2</sub> kompozitnih prevlaka dobijenih taloženjem različitim gustinama struje iz rastvora sa 5 g dm<sup>-3</sup> CeO<sub>2</sub> praha, uz ultrazvučno mešanje.

Kada su u pitanju prevlake taložene iz rastvora sa  $\text{CeO}_2$  solom, primena ultrazvuka rezultirala je stvaranjem heksagonalnih aglomerata različitih veličina kada je gustina struje taloženja bila veća od  $2 \text{ A dm}^{-2}$  (slika 33). Prevlake taložene gustinama struje  $2\text{-}8 \text{ A dm}^{-2}$  bile su sitnozrne, kompaktne i male hrapavosti. Smanjenje veličine zrna ovih prevlaka u poređenju sa prevlakama taloženim uz magnetno mešanje (slika 28) bilo je najizraženije pri taloženju gustinom struje  $2 \text{ A dm}^{-2}$ .

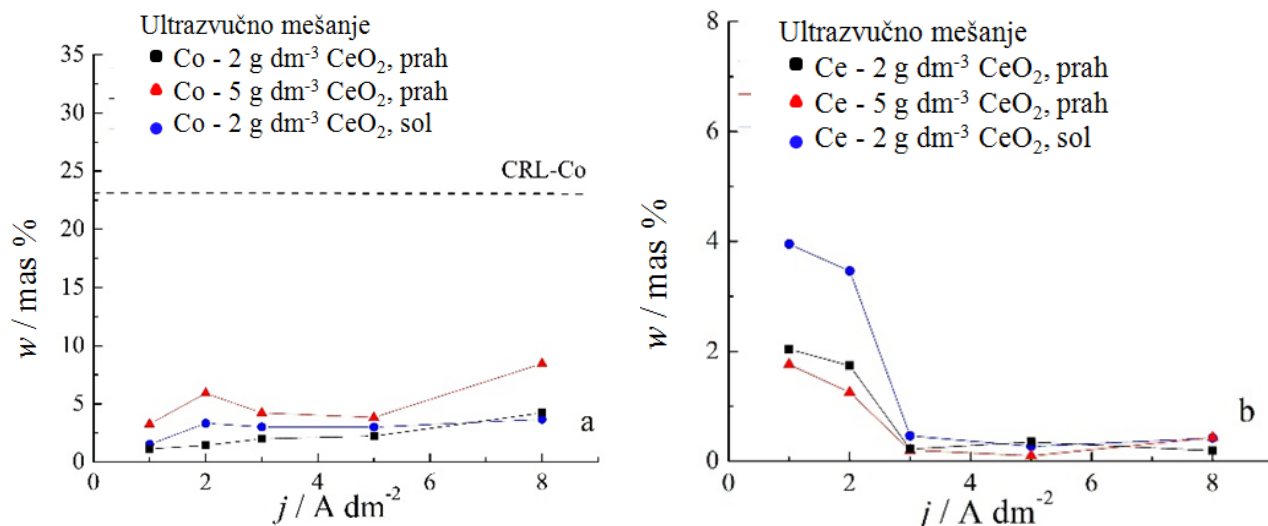


Slika 33. Morfologija Zn-Co-CeO<sub>2</sub> kompozitnih prevlaka dobijenih taloženjem različitim gustinama struje iz rastvora sa  $2 \text{ g dm}^{-3}$  CeO<sub>2</sub> sola, uz ultrazvučno mešanje.

Prevlake taložene iz rastvora sa  $2 \text{ g dm}^{-3}$  CeO<sub>2</sub> praha imaju manji sadržaj Co u odnosu na prevlake dobijene iz rastvora sa  $5 \text{ g dm}^{-3}$  CeO<sub>2</sub> praha. Ultrazvučno mešanje rezultiralo je većim sadržajem Co u prevlakama u odnosu na magnetno mešanje. Kako je sadržaj Co u prevlakama i uz mešanje ultrazvukom znatno manji od vrednosti CRL za dati sastav rastvora za taloženje, može se zaključiti da prisustvo ultrazvuka ne utiče na tip taloženje prevlaka, koje je i u ovom slučaju anomalno.

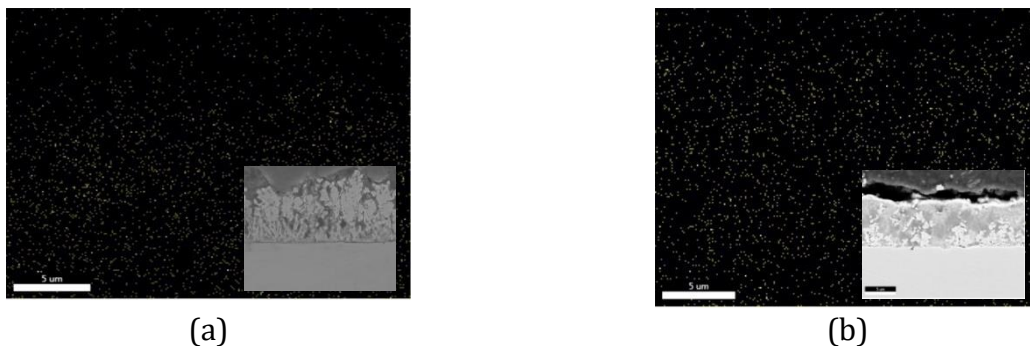
Na osnovu određenog sadržaja Ce (slika 34b), vidi se da način mešanja elektrolita ima izražen uticaj na ugradnju čestica u metalnu matricu. Prevlake taložene uz ultrazvučno mešanje pri manjim gustinama struje sadrže dvostruku veću količinu Ce u odnosu na prevlake dobijene uz magnetno mešanje. Međutim, sadržaj Ce opada i dostiže plato na  $3 \text{ A dm}^{-2}$ . Ovakav uticaj gustine struje na ugradnju čestica nezavisan je od vrste korišćenih čestica i njihove koncentracije (slika 34b). Čestice se kreću u rastvoru pod dejstvom ultrazvuka, gravitacione sile, ali i elektrostatičke sile zbog adsorbovanih katjona na površini čestica [68], a na površini katode bivaju zarobljene rastućim slojem prevlake. Kada je gustina struje

taloženja manja od  $3 \text{ A dm}^{-2}$ , brzina prenosa čestica prema katodi je veća u poređenju sa brzinom rasta prevlake, što je rezultiralo većim sadržajem ugrađenih čestica. Kada se gustina struje taloženja poveća, joni metala se kreću brže u poređenju sa česticama, a brzina rasta prevlake se povećava, te čestice nemaju dovoljno vremena da budu „zarobljene“ rastućim slojem prevlake. Kao posledica toga, sadržaj ugrađenih čestica, odnosno sadržaj Ce, smanjuje se povećanjem gustine struje taloženja (slika 34b).



Slika 34. Zavisnost sadržaja: a) Co i b) Ce u Zn-Co-CeO<sub>2</sub> prevlakama od gustine struje taloženja iz rastvora sa različitim izvorima i koncentracijom CeO<sub>2</sub> čestica, uz mešanje ultrazvukom.

Da bi se dobila dobra svojstva kompozitnih prevlaka čestice moraju biti homogeno raspoređene u prevlaci. U cilju ispitivanja raspodele čestica u Zn-Co-CeO<sub>2</sub> prevlakama taloženih iz rastvora sa  $2 \text{ g dm}^{-3} \text{ CeO}_2$  praha i  $2 \text{ g dm}^{-3} \text{ CeO}_2$  sola urađeno je EDS mapiranje na poprečnom preseku prevlaka. Rezultati su prikazani na slici 35. Sa slika se može videti da je Ce (a samim tim i CeO<sub>2</sub> čestice) homogeno raspoređen kroz presek prevlake. Takođe, može se videti i znatno veća količina, homogeno raspoređenog, Ce u slučaju prevlake dobijene iz rastvora gde je kao izvor čestica korišćen CeO<sub>2</sub> sol. Dat poprečni prikaz prevlaka pokazuje i znatno bolju kompaktnost i pravilniji rast ove prevlake u odnosu na prevlaku dobijenu iz rastvora sa CeO<sub>2</sub> prahom.



Slika 35. EDS mapiranje cerijuma u poprečnom preseku Zn-Co-CeO<sub>2</sub> prevlaka taloženih gustinom struje  $2 \text{ A dm}^{-2}$  iz rastvora sa: a)  $2 \text{ g dm}^{-3} \text{ CeO}_2$  praha, b)  $2 \text{ g dm}^{-3} \text{ CeO}_2$  sola uz ultrazvučno mešanje.

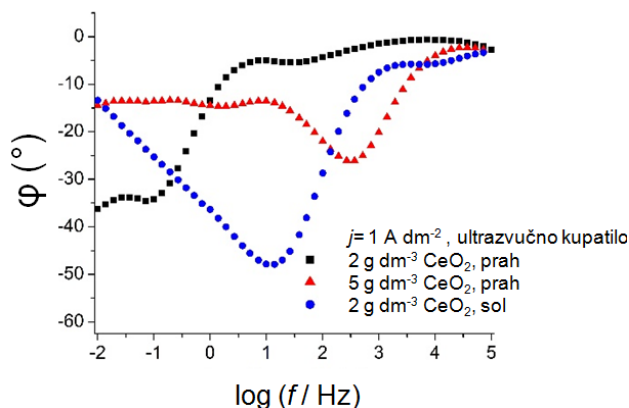
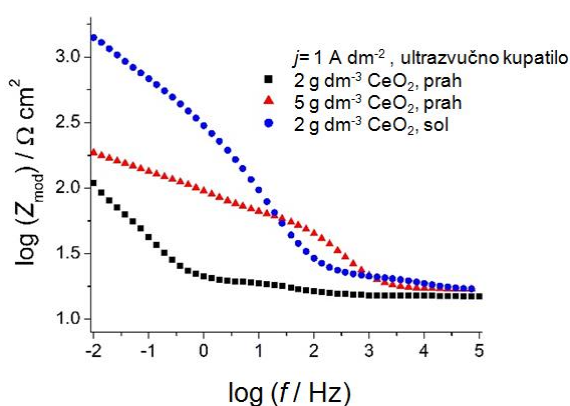
## Koroziona postojanost kompozitnih prevlaka

Određene vrednosti polarizacione otpornosti Zn-Co-CeO<sub>2</sub> prevlaka taloženih uz mešanje ultrazvukom date su u tabeli 8. Na osnovu vrednosti  $R_p$  može se videti da je upotreba CeO<sub>2</sub> sola, kao izvora čestica u rastvoru za taloženje, i mešanje rastvora ultrazvukom, imalo pozitivan uticaj na korozionu otpornost dobijenih prevlaka. Naime, ove prevlake pokazuju znatno veću polarizacionu otpornost u 3% NaCl u poređenju sa prevlakama koje su taložene iz rastvora sa CeO<sub>2</sub> prahom kao izvorom čestica. Vrednosti polarizacione otpornosti Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> sol) prevlaka bile su veće od 1 kΩ cm<sup>2</sup>, kada su prevlake taložene manjim gustinama struje (do 3 A dm<sup>-2</sup>). Povećanje gustine struje taloženja rezultiralo je smanjenjem vrednosti polarizacione otpornosti, što je posledica smanjenog sadržaja cerijuma u prevlaci, kao i pogoršanja morfologije prevlaka. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da su kompaktna struktura, sadržaj CeO<sub>2</sub> čestica i njihova homogena raspodela u prevlaci, ključni parametri koji određuju korozionu otpornost Zn-Co-CeO<sub>2</sub> kompozitnih prevlaka.

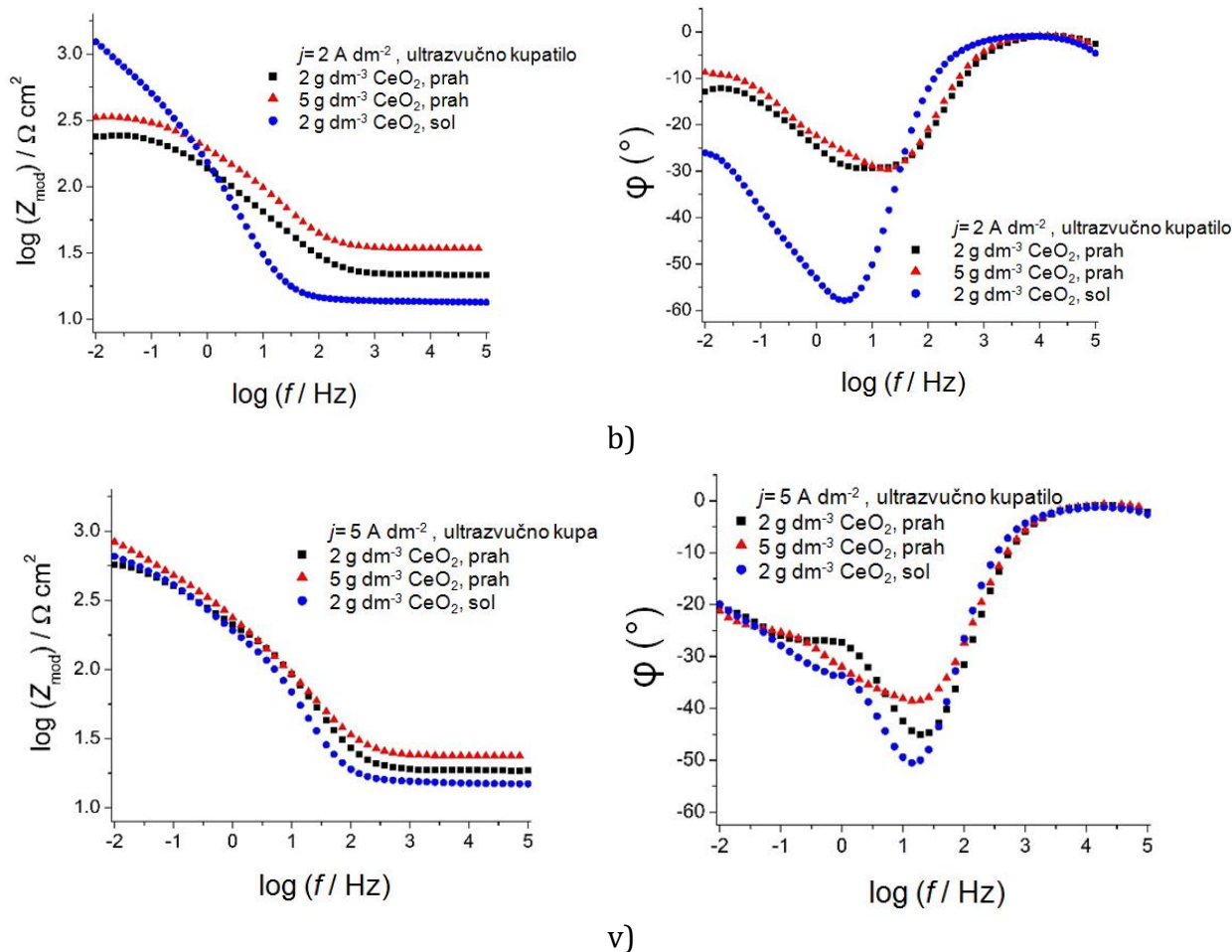
Tabela 8. Vrednosti polarizacione otpornosti,  $R_p$ , kompozitnih prevlaka taloženih različitim gustinama struje,  $j_{tal}$ , iz rastvora koji sadrže 2 i 5 g dm<sup>-3</sup> CeO<sub>2</sub> praha i 2 g dm<sup>-3</sup> CeO<sub>2</sub> sola, uz ultrazvučno mešanje.

$j_{tal}/$ (A dm <sup>-2</sup> )	Zn-Co-CeO <sub>2</sub> (2 g dm <sup>-3</sup> CeO <sub>2</sub> prah)	Zn-Co-CeO <sub>2</sub> (5 g dm <sup>-3</sup> CeO <sub>2</sub> prah)	Zn-Co-CeO <sub>2</sub> (2 g dm <sup>-3</sup> CeO <sub>2</sub> sol)
	$R_p / \Omega \text{ cm}^2$	$R_p / \Omega \text{ cm}^2$	$R_p / \Omega \text{ cm}^2$
1	171	191	1220
2	331	400	1223
3	527	650	1050
5	590	660	713
8	570	630	698

U cilju detaljnijeg ispitivanja uticaja izvora čestica na koroziono ponašanje kompozitnih prevlaka vršena su merenja spektroskopije elektrohemijske impedanse u 3% NaCl, nakon 90 minuta od uranjanja prevlaka u korozioni rastvor. Dobijeni Bodeovi dijagrami prikazani su na slici 36.



a)

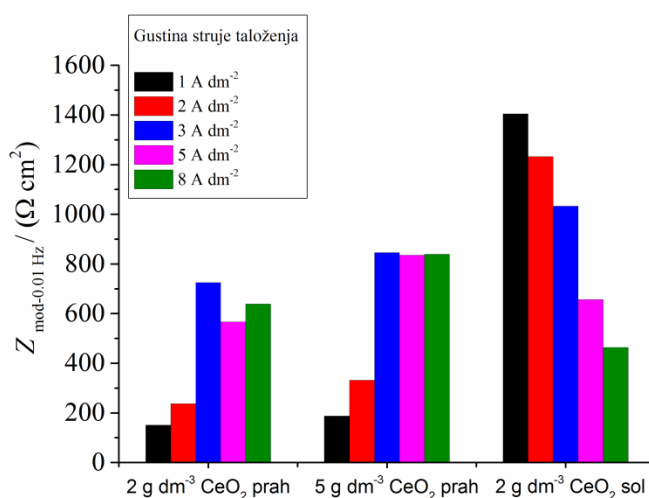


Slika 36. Bodeovi dijagrami Zn-Co-CeO<sub>2</sub> kompozitnih prevlaka taloženih gustinama struje: a) 1 A dm<sup>-2</sup>, b) 2 A dm<sup>-2</sup>, v) 5 A dm<sup>-2</sup>, iz rastvora sa 2 i 5 g dm<sup>-3</sup> CeO<sub>2</sub> praha i 2 g dm<sup>-3</sup> CeO<sub>2</sub> sola.

Sa slike 36a-b može se konstatovati da su vrednosti  $Z_{\text{moduo}}$  za Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> sol) kompozitne prevlake bile mnogo veće u poređenju sa prevlakama dobijenim iz rastvora sa CeO<sub>2</sub> prahom kao izvorom čestica, bez obzira na koncentraciju CeO<sub>2</sub> praha, što ukazuje na superiornija antikorozijska svojstva. Povećanjem gustine struje taloženja sa 1 na 2 A dm<sup>-2</sup>, može se primetiti pomeraj faznog ugla na niskim frekvencijama Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> sol) kompozitne prevlake prema većim vrednostima (slika 36a-b), a vrednosti  $Z_{\text{moduo}}$  na nižim frekvencijama ostale su nepromenjene. Veća količina ugrađenih čestica, homogeno raspoređenih kroz prevlaku, dovela je do veće korozijske postojanosti Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> sol) kompozitnih prevlake u odnosu na prevlake dobijene iz rastvora sa prahom. Osim što su dobri inhibitori korozijske, CeO<sub>2</sub> čestice poboljšavaju barijerna svojstva prevlaka, čime se sprečava prodor elektrolita kroz prevlaku i lak pristup čeličnoj podlozi. Kako je već prikazano, aglomeracija čestica u rastvoru za taloženje je mnogo zastupljenija kada se koristi komercijalni prah. Ugradnja velikih aglomerata CeO<sub>2</sub> praha povećava naprezanje unutar prevlake stvarajući defekte, te su kao posledica ovoga i loše kompaktnosti dobijene manje vrednosti  $Z_{\text{moduo}}$  Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> prah) prevlaka sa većim količinama cerijuma

( $j_{\text{taloženja}} = 1 \text{ i } 2 \text{ A dm}^{-2}$ ) u poređenju sa istim prevlakama taloženim gustinom struje  $5 \text{ A dm}^{-2}$  (slika 36v).

Vrednosti  $Z_{\text{moduo}}$  na niskim frekvencijama mogu se pripisati procesima koji se javljaju na granici faza čelik/elektrolit [145, 164-167], i mogu se koristiti za određivanje korozivne otpornosti sistema. Vrednosti  $Z_{\text{moduo}}$  na  $0,01 \text{ Hz}$  (slika 37) Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> sol) kompozitnih prevlaka ( $j_{\text{taloženja}} = 1-3 \text{ A dm}^{-2}$ ) bile su veće u odnosu na prevlake dobijene iz rastvora sa prahom ukazujući na veću korozivnu otpornost. Vrednost  $Z_{\text{moduo-0.01Hz}}$  čiste Zn-Co legure dobijene uz magnetno mešanje je  $114 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ , a uz ultrazvučno mešanje  $150 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ , što je znatno manje u odnosu na  $Z_{\text{moduo-0.01Hz}}$  vrednosti kompozitnih prevlaka. Dakle, može se zaključiti da ugradnja CeO<sub>2</sub> čestica u Zn-Co metalnu matricu dovodi do poboljšanja njene korozivne otpornosti u 3% NaCl. Zaštitna svojstva kompozitne prevlake određena su uzajamnim delovanjem hemijskog sastava i morfologije prevlake.



Slika 37. Vrednosti  $Z_{\text{moduo}}$  na frekvenciji od  $0,01 \text{ Hz}$  za prevlake dobijene iz rastvora sa različitim koncentracijama i izvorima čestica uz ultrazvučno mešanje.

Na osnovu svih prikazanih rezultata može se zaključiti da se superiornija svojstva prevlaka dobijaju pri manjim gustinama struje taloženja, pa su dalja istraživanja uticaja izvora čestica i načina mešanja rastvora za taloženje na svojstva Zn-Co-CeO<sub>2</sub> prevlaka usmerena na kompozitne prevlake taložene gustinom struje  $2 \text{ A dm}^{-2}$ . Kako povećanje koncentracije čestica u rastvoru nije uticalo na poboljšanje svojstava prevlaka, za dalja istraživanja izabrana je koncentracija od  $2 \text{ g dm}^{-3}$ .

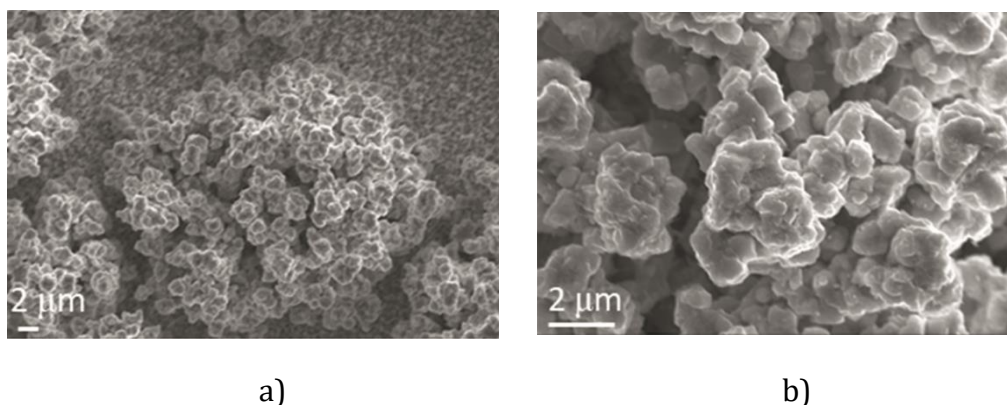


#### 4.5. Elektrohemijsko taloženje i karakterizacija Zn-Co legure i Zn-Co-CeO<sub>2</sub> kompozitnih prevlaka, uz mešanje rastvora za taloženje ultrazvučnim kupatilom

Kompozitne Zn-Co-CeO<sub>2</sub> prevlake taložene su gustinom struje 2 A dm<sup>-2</sup>, iz rastvora sa 2 g dm<sup>-3</sup> CeO<sub>2</sub> praha i rastvora sa 2 g dm<sup>-3</sup> CeO<sub>2</sub> sola. Pošto je pokazano da se prevlake boljih svojstava dobijaju taloženjem iz rastvora uz mešanje ultrazvukom (ultrazvučno kupatilo), u sledećoj analiziće biti primenjen ovaj vid mešanja rastvora. Da bi se utvrdio doprinos CeO<sub>2</sub> u kompozitnim prevlakama one su poređene sa Zn-Co legurom dobijenom pri istim uslovima. Detaljno je ispitana morfologija prevlaka, određena je raspodela svih elemenata u prevlaci, izmerena hrapavost površine, određena je koroziona postojanost polarizacionim merenjima, a stabilnost prevlaka u zavisnosti od vremena delovanja gensa korzije ispitivana je metodom spektroskopije elektrohemijske impedanse.

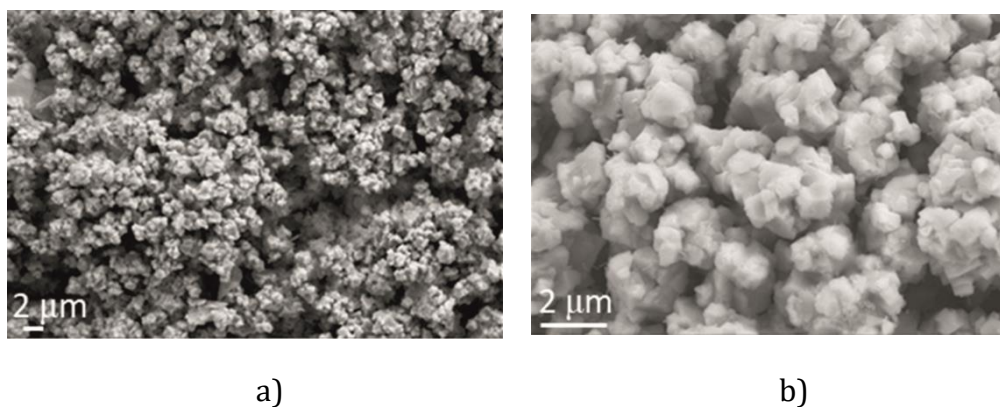
##### 4.5.1. Morfologija i hemijski sastav Zn-Co i Zn-Co-CeO<sub>2</sub> prevlaka

SEM fotografije Zn-Co legure i kompozitnih prevlaka date su na slici 38. Napred definisani uslovi taloženja doveli su do stvaranja karfiolaste strukture Zn-Co prevlake. Stvoreni karfiolasti aglomerati bili su različitih veličina koje dostižu i vrednost od 30 μm (slika 38a). Sa slike 38b može se videti da su oni sačinjeni od manjih kompaktnih aglomerata, bez jasne granice zrna.



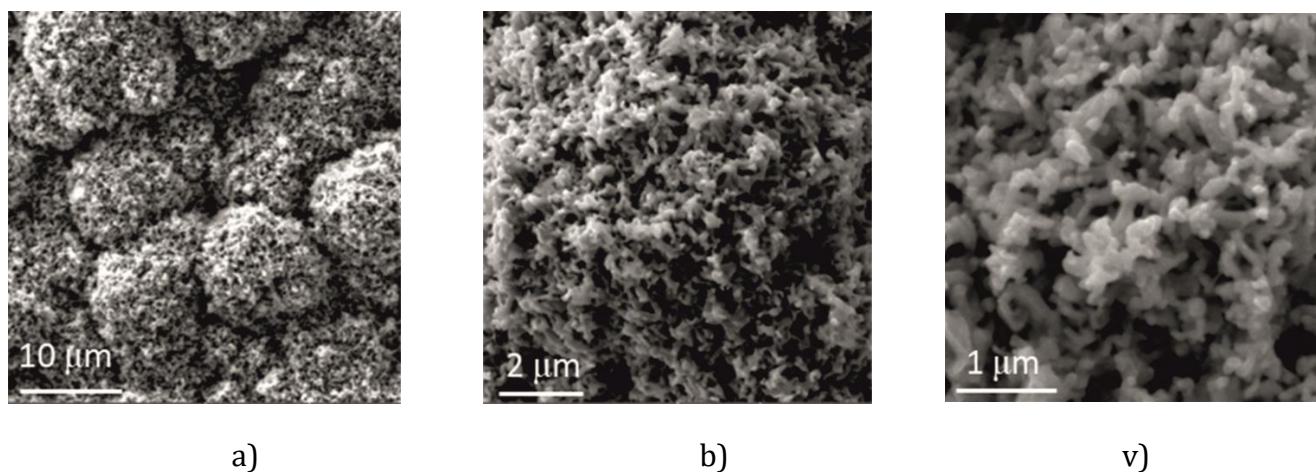
Slika 38. SEM fotografije morfolofije Zn-Co legure, na različitim uvećanjima:  
(a) × 5000, (b) × 20000.

Ugradnja sekundarne faze u obliku CeO<sub>2</sub> praha nije promenila morfolofiju legure, kako se može primetiti sa slike 39. Ugradnja CeO<sub>2</sub> čestica, mada nije uticala na promenu karfiolaste strukture prevlake, uticala je na veličinu formiranih aglomerata i njihovu raspodelu po površini. Naime, Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> prah) kompozitne prevlake imaju finiju, uniformniju morfolofiju u odnosu na matricu, sa veličinom aglomerata do 2 μm.



Slika 39. SEM fotografije morfologije Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> prah) prevlaka, na različitim uvećanjima: a) × 5000, b) × 20000.

Ugradnja čestica iz CeO<sub>2</sub> sola u Zn-Co matricu imala je izražen uticaj na morfologiju dobijenih prevlaka. Kako se može zapaziti sa slike 40, Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> sol) prevlake imaju kompaktniju i uniformniju morfologiju u poređenju sa matricom (slika 38) i Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> prah) prevlakom (slika 39). Umesto karfiolastih struktura nastali su sferični aglomerati, pravilno raspoređeni po površini (slika 40a). Svaki od ovih aglomerata sastoji se od sitnijih zrna u obliku koralala (slika 40b), veličine do 500 nm (slika 40v). Sličan uticaj čestica na morfologiju prevlake objavili su Ghaziof i saradnici [125], gde je karfiolasta struktura matrice nestala upotrebom većih koncentracija Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sola prilikom taloženja Zn-Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kompozitnih prevlaka. Ovakva koralna struktura može uticati na poboljšanje svojstava proizvoda. Tako, je Hu [168] pokazao da materijali sa koralnom strukturom imaju bolja termoelektrična svojstva, dok je Tao [169] pokazao da CeO<sub>2</sub>/GNs kompoziti sa 3D koralnom strukturom imaju veću kapacitivnost i duži vek trajanja.



Slika 40. SEM fotografije morfologije Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> sol) prevlaka na različitim uvećanjima: a) × 5000, b) × 20000, v) × 50000.

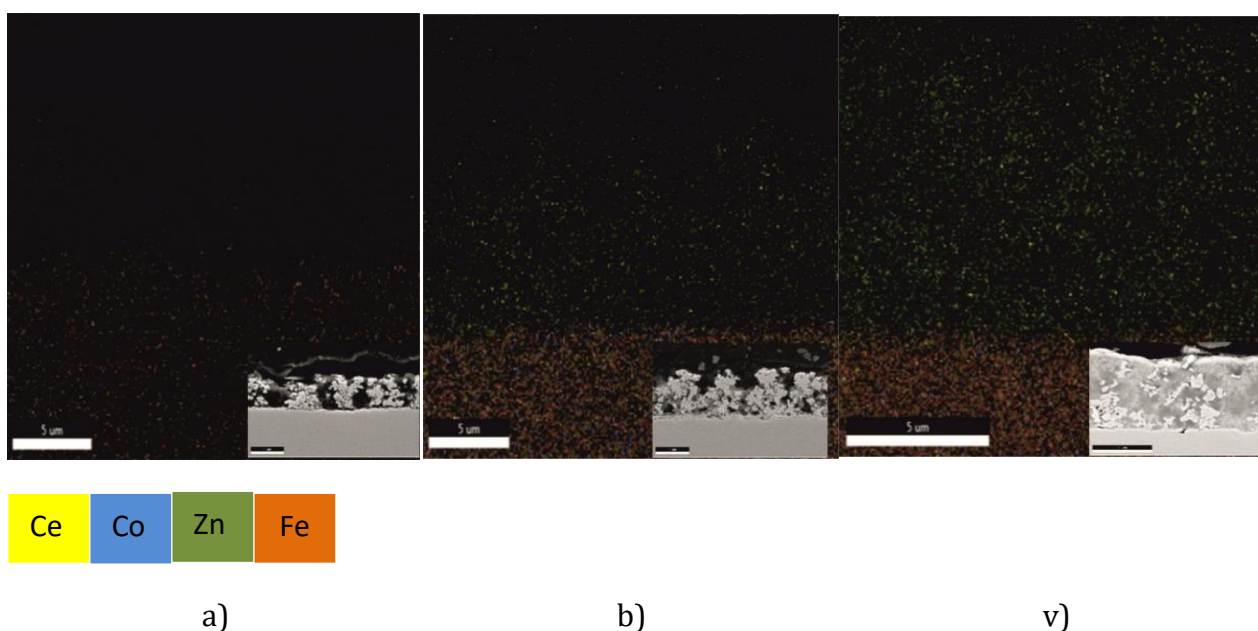
Na osnovu hemijskog sastava prevlaka određenog EDS metodom, može se zaključiti da izvor sekundarnih čestica ima veliki uticaj na sadržaj čestica u kompozitnoj prevlaci (tabela 9). Prevlake dobijene iz rastvora za taloženje gde je CeO<sub>2</sub> sol korišćen kao izvor čestica imaju

dvostruko više cerijuma u odnosu na prevlake dobijene iz rastvora sa CeO<sub>2</sub> prahom kao izvorom čestica.

Tabela 9. Hemijski sastav Zn-Co i Zn-Co-CeO<sub>2</sub> prevlaka.

Elementi (mas%)	Prevlaka		
	Zn-Co	Zn-Co-CeO <sub>2</sub> (CeO <sub>2</sub> prah)	Zn-Co-CeO <sub>2</sub> (CeO <sub>2</sub> sol)
Zn	96,89	94,72	92,90
Co	3,11	3,61	3,34
Ce	-	1,67	3,76

Prikazana preliminarna istraživanja pokazala su značaj ravnomerne raspodele čestica kroz prevlaku i sadržaja čestica na konačna svojstva prevlaka. Raspodela svih elemenata u prevlaci određena je EDS mapiranjem i rezultati su prikazani na slici 41, gde je pored mapiranja elemenata prikazan i poprečni presek dobijenih prevlaka. Sa slika poprečnog preseka može se videti da je ugradnja čestica, bez obzira na korišćeni izvor, dovela do poboljšanja kompaktnosti matrice, pri čemu je doprinos sola veći. Može se takođe videti i da je upotreba CeO<sub>2</sub> sola kao izvora čestica dovela i do homogene raspodele čestica unutar prevlake. Upotrebom praha kao izvora čestica dobija se znatno lošija struktura, izraženiji je nepravilan rast prevlake tokom taloženja a samim tim poroznost prevlake.



Slika 41. EDS mapiranja elemenata u: a) Zn-Co, b) Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> prah) i v) Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> sol) prevlakama, dodaci na slikama-poprečni presek prevlaka.

#### 4.5.2. Hrapavost Zn-Co i Zn-Co-CeO<sub>2</sub> prevlaka

U cilju dodatnog ispitivanja površine prevlaka vršeno je merenje hrapavosti. Dobijeni parametri hrapavosti dati su u tabeli 10. Prema ISO 25178 standardu, S<sub>z</sub> je maksimalna visina, a S<sub>a</sub> aritmetička sredina apsolutnih vrednosti odstupanja na profilu površine. Na osnovu

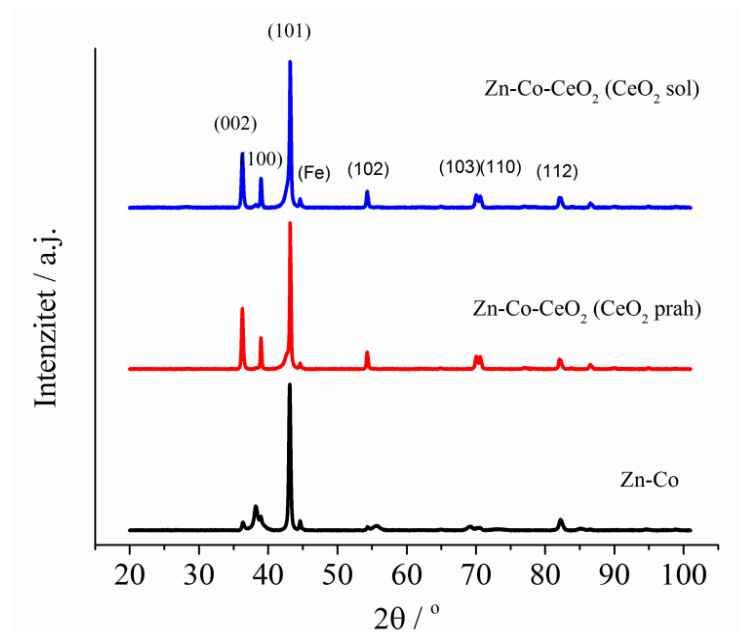
izmerenih parametara hrapavosti može se videti da je ugradnja čestica dovela do smanjenja hrapavosti površine matrice (čiste Zn-Co legure). Pored toga, za Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> sol) prevlake dobijene su manje vrednosti oba parametra hrapavosti u odnosu na Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> prah) prevlaku, što potvrđuje pozitivan učinak upotrebe sola na svojstva prevlaka. Rezultati izmerene hrapavosti potvrđuju predstavljene SEM rezultate.

Tabela 10. Poređenje parametara hrapavosti površine Zn-Co i Zn-Co-CeO<sub>2</sub> prevlaka.

<b>Zn-Co</b>		<b>Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> prah)</b>		<b>Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> sol)</b>	
<i>S<sub>z</sub></i>	<i>S<sub>a</sub></i>	<i>S<sub>z</sub></i>	<i>S<sub>a</sub></i>	<i>S<sub>z</sub></i>	<i>S<sub>a</sub></i>
23,5	3,70	23,4	2,40	16,4	1,60

#### 4.5.3. Kristalna struktura Zn-Co i Zn-Co-CeO<sub>2</sub> prevlaka

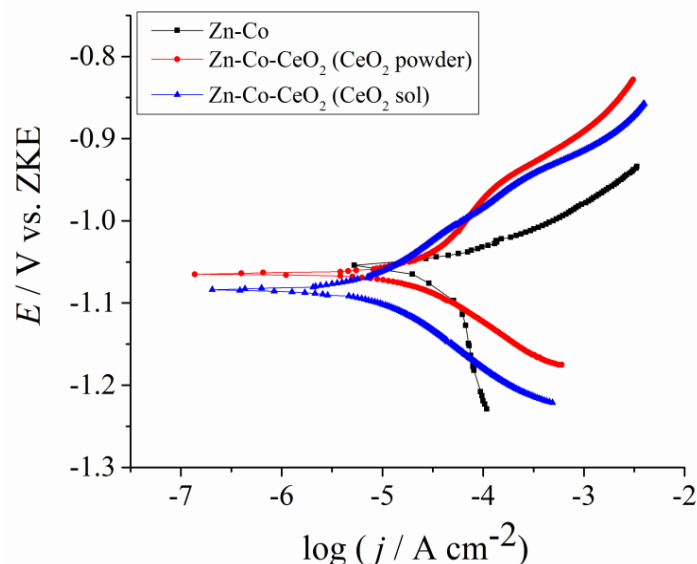
Odgovarajući difraktogrami Zn-Co i Zn-Co-CeO<sub>2</sub> prevlaka dati su na slici 42. Sve označene refleksije odgovaraju heksagonalnoj kristalnoj strukturi cinka (JCPDS br. 03-065-3358). Kada je sadržaj kobalta u leguri sa cinkom manji od 5% nastaje čvrst rastvor, atomi kobalta se raspoređuju u kristalnu rešetku cinka, što objašnjava nedostatak refleksija koje bi odgovarale Zn-Co leguri. Dobijeni difraktogrami kompozitnih prevlaka su međusobno slični, a refleksije koje bi odgovarale CeO<sub>2</sub> česticama nisu detektovane. Međutim, EDS analizom je potvrđeno prisustvo cerijuma koji potiče od CeO<sub>2</sub> čestica. Sadržaj čestica u prevlakama je mali, i korišćene čestice su nanometarskih veličina, te ih je XRD metodom teško i detektovati. Prisustvo čestica u Zn-Co matrici izazvalo je blagi pomeraj refleksija i promene u njihovom intenzitetu. Ugradnja čestica u matricu dovela je do povećanja intenziteta refleksija koje odgovaraju ravnima (002), (100), (102), (103) i (110). XRD analizom može se odrediti tekstura elektrohemijski dobijenih prevlaka, odnosno, može se odrediti da li kristali rastu nasumično ili u jednom, preferencijalnom pravcu. Nakon redukcije jona metala na polikristalnom supstratu, stvara se ad-atom metala koji će se ugraditi u kristalnu rešetku prevlake na mestu najniže energije, prateći kristalnu strukturu supstrata. Rastom jedne kristalne ravni brže od drugih dolazi do stvaranja teksture prevlake. U slučaju svih istaloženih prevlaka, intenzitet refleksije koji odgovara (101) ravni je dominantan što ukazuje na preferencijalni piramidalan rast prevlaka.



Slika 42. XRD difraktogrami Zn-Co, Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> prah) i Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> sol) prevlaka.

#### 4.5.4. Koroziona postojanost Zn-Co i Zn-Co-CeO<sub>2</sub> prevlaka

Koroziona postojanost Zn-Co i Zn-Co-CeO<sub>2</sub> kompozitnih prevlaka u 3% NaCl ispitivana je polarizacionim merenjima i spektroskopijom elektrohemijske impedancije. Tafelovi polarizacioni dijagrami dati su na slici 43. Na osnovu Tafelovih dijagrama može se videti da je ugradnja CeO<sub>2</sub> čestica dovela do poboljšanja korozione stabilnosti prevlaka u 3% NaCl, jer se anodne gustine struje, koje predstavljaju aktivno rastvaranje, pomeraju prema manjim vrednostima. U tabeli 11 date su određene vrednosti gustine struje korozije i korozionih potencijala sa Tafelovih dijagrama. Negativniji korozioni potencijal kompozitnih prevlaka ukazuje na barijerni efekat prevlake, kao posledica ugradnje CeO<sub>2</sub> čestica. Kompozitne prevlake, bez obzira na izvor čestica, pokazale su manje vrednosti gustine struje korozije u odnosu na Zn-Co prevlaku, što je potvrda dobrih barijernih svojstava prevlake usled prisustva CeO<sub>2</sub> čestica, usporavajući prolaz korozionog medija prema čeliku. Najmanja gustina struje korozije određena je za Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> sol) prevlake.



Slika 43. Tafel polarizacioni dijagrami za Zn-Co; Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> prah) i Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> sol) kompozitne prevlake.

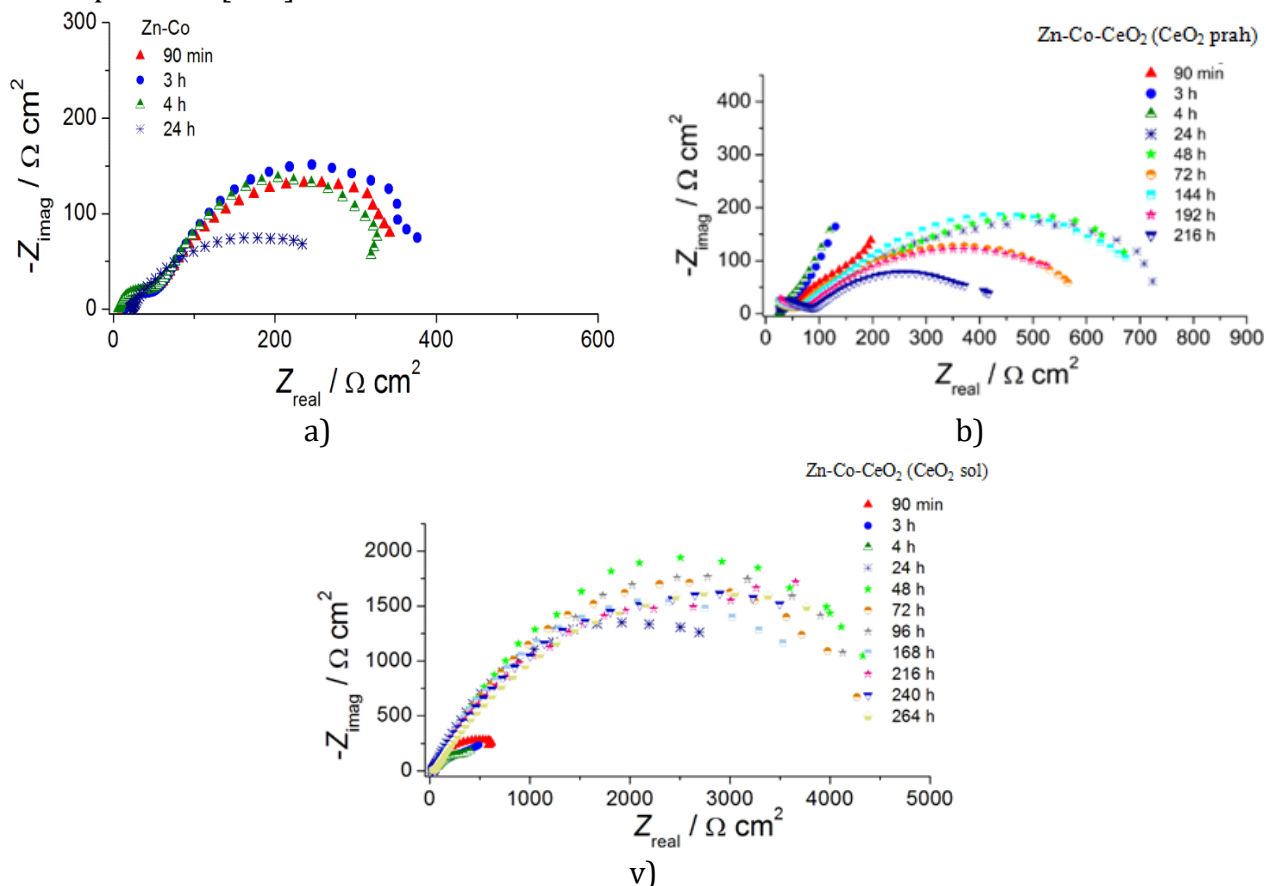
Tabela 11. Vrednosti korozionog potencijala,  $E_{kor}$ , i gustine struje korozije,  $j_{kor}$ , za različite prevlake u 3% NaCl.

Prevlaka	$-E_{kor} / V$	$j_{kor} / \mu A cm^{-2}$
Zn-Co	1,055	31,0
Zn-Co-CeO <sub>2</sub> (prah)	1,065	9,5
Zn-Co-CeO <sub>2</sub> (sol)	1,089	5,4

Da bi se detaljnije ispitao uticaj CeO<sub>2</sub> čestica na koroziono ponašanje dobijenih prevlaka, vršeno je snimanje spektroskopije elektrohemijske impedancije tokom kontinuiranog izlaganja prevlaka rastvoru 3% NaCl i kompozitne prevlake su poređene sa matricom, Zn-Co legurom. Rezultati merenja dati su na slikama 44-47. Nyquist-ovi dijagrami za sve ispitivane prevlake dati su na slici 44. Dijagrami se sastoje iz dva polukruga koji se odnose na dve vremenske konstante, u ispitivanoj oblasti frekvencija. Kako se može videti sa slike 44a, vrednosti impedancije za Zn-Co prevlaku se povećavaju nakon 3h u 3% NaCl, ali posle toga, dužim izlaganjem prevlake korozionog agensu, dolazi do smanjenja prečnika polukruga, što ukazuje na pogoršanje zaštitnih svojstava. Kompozitne prevlake pokazuju suprotno ponašanje u istom rastvoru. Naime, prečnik dominantnijeg polukruga sa Nyquist-ovog dijagrama, a koji odgovara procesu razmene naelektrisanja, raste tokom izloženosti prevlake rastvoru NaCl. Ovakvo ponašanje se može objasniti formiranjem pseudo-pasivnog zaštitnog sloja od korozionih produkata na površini metala u kontaktu sa korozionim agensom. Međutim, kako rast vrednosti impedancije nije prestao ni daljim izlaganjem prevlake rastvoru NaCl, vrlo je verovatno da je na mestima oštećenja došlo do formiranja sloja jedinjenja male rastvorljivosti. Rast vrednosti impedanse je više izražen kod kompozitnih prevlaka taloženih iz rastvora sola, gde je prečnih polukruga na Nyquist-ovom dijagramu nastavio da raste tokom 264h u NaCl. Razlike između prevlaka tokom izloženosti 3% NaCl mogu lakše biti uočene sa Bodeovim dijagramima, koji su predstavljeni na slikama 45-47. Vrednosti impedanse na niskim

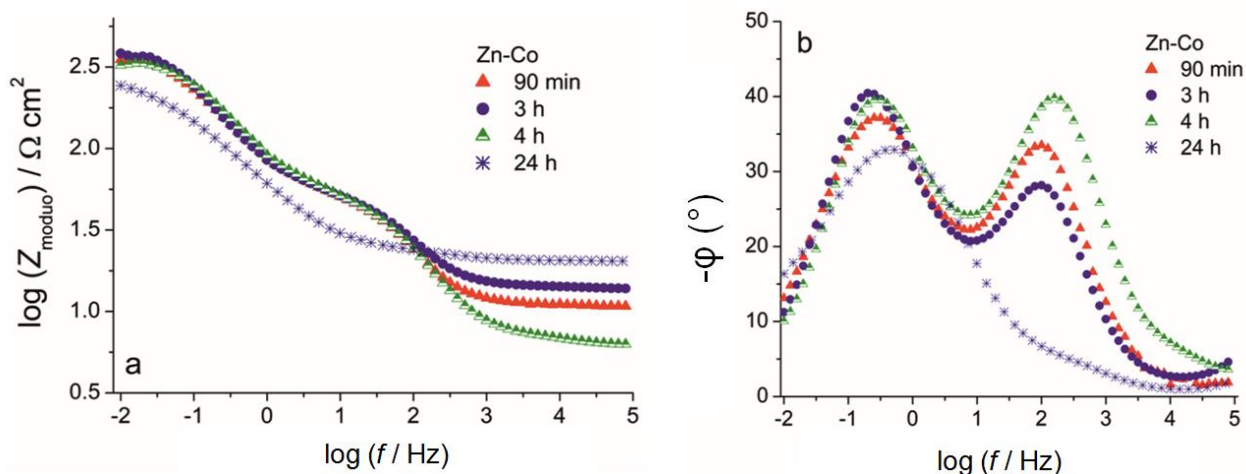
frekvencama za Zn-Co prevlaku opadaju nakon 24h (slika 45a), ukazujući na pogoršanje zaštitnih svojstava prevlake.

Na dijagramu zavisnosti faznog ugla of frekvence jasno su vidljive dve vremenske konstante, još od rane izloženosti rastvoru NaCl (slika 45b). Vremenska konstanta na srednjim frekvencama može da se pripiše stvaranju sloja korozionih produkata na površini Zn-Co prevlake [170].



Slika 44. Nyquist-ov dijagram za: a) Zn-Co, b) Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> prah) i v) Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> sol) prevlake tokom vremena u 3%NaCl.

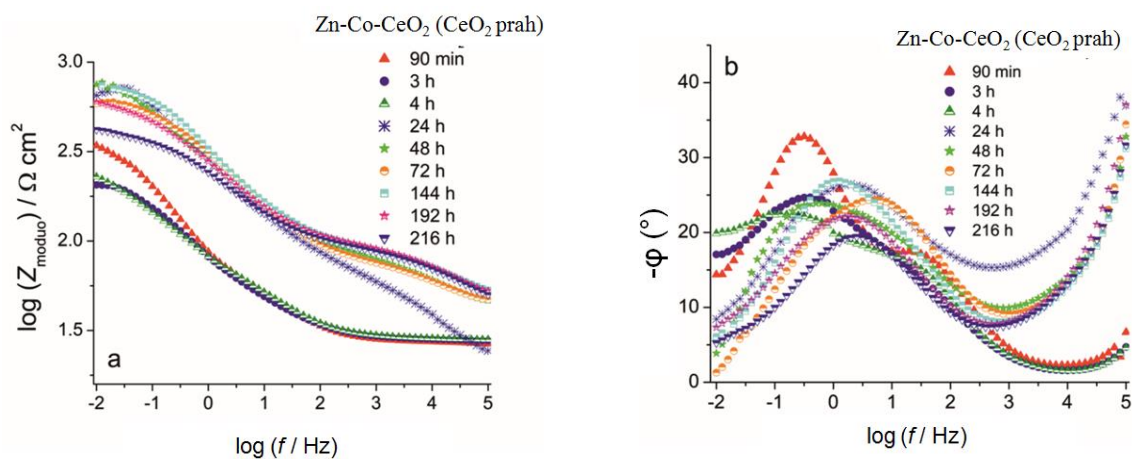
Druga vremenska konstanta, na nižim vrednostima frekvence, povezana je sa elektrohemijjskim procesima koji se dešavaju na granici supstrat/Zn-Co prevlaka [170]. Nakon 24h u 3% NaCl samo rame vremenske konstante je prisutno na srednjim frekvencama, zbog pucanja sloja korozionih produkata i nesmetane difuzije korozionog agensa prema supstratu. Dominantna vremenska konstanta se pojavljuje na nižim frekvencama što ukazuje na napredovanje korozije supstrata i gubitka zaštitnih svojstava prevlake.



Slika 45. Bode dijagrami za Zn-Co prevlaku tokom vremena u 3% NaCl: a) zavisnost logaritma impedanse,  $Z_{\text{moduo}}$ , od frekvence i b) zavisnost faznog ugla od frekvence.

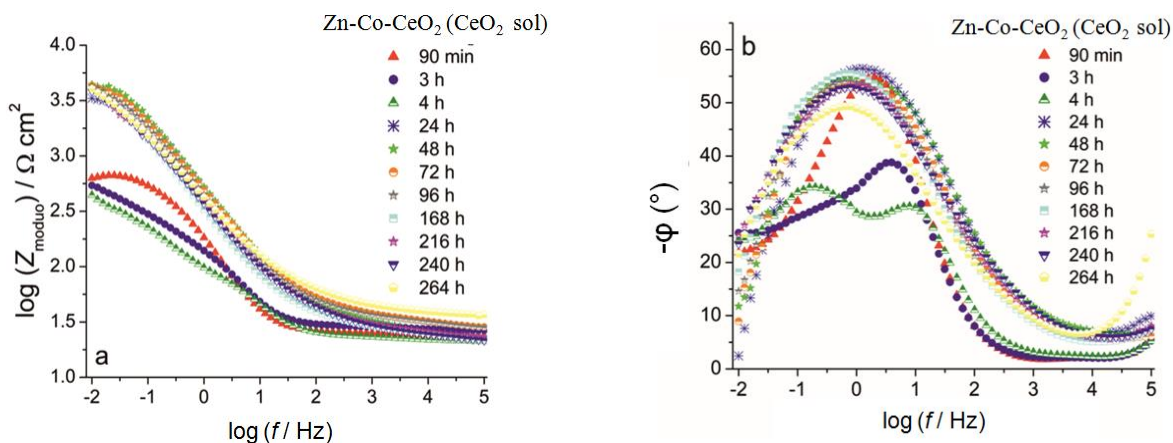
Ugradnjom  $\text{CeO}_2$  čestica došlo je do poboljšanja korozione postojanosti Zn-Co matrice, što se može videti sa Bode dijagrama prikazanih na slikama 46 i 47. Na dijagramu zavisnosti faznog ugla od frekvence vide se dva maksimuma, koji predstavljaju dve vremenske konstante, gde vremenska konstanta na višim vrednostima frekvence odgovara sloju korozionih produkata legure i nestaje nakon 24 sata, kao i kod čistih Zn-Co prevlaka. Vrednosti impedanse na niskim frekvencama su do dva puta veće za Zn-Co- $\text{CeO}_2$  ( $\text{CeO}_2$  prah) kompozitne prevlake u poređenju sa čistom Zn-Co legurom (slika 46a), što ukazuje na barijerna svojstva  $\text{CeO}_2$  čestica. Međutim, kako su prethodni rezultati pokazali, Zn-Co- $\text{CeO}_2$  ( $\text{CeO}_2$  prah) kompozitne prevlake su porozne, te je zaštita čelika od korozije ovim prevlakama bila samo privremena. Vrednosti impedanse na niskim frekvencama su smanjenje nakon 3h u NaCl na  $210 \Omega \text{ cm}^2$ , kao posledica prodiranja elektrolita kroz prevlaku i napredovanja korozije. Nakon 3h u NaCl druga vremenska konstanta se samo nazirala, a nakon 24h postojao je samo jedan maksimum faznog ugla (slika 46b), koji je pozicioniran na frekvencama između prvobitna dva. Ovakvo ponašanje je tipično za prevlake koje pružaju efekat samozalečenja, tipične za prevlake koje sadrže  $\text{CeO}_2$  čestice. Efekat samozalečenja je potvrđen daljim izlaganjem prevlake korozionom agensu i održavanjem vrednosti impedanse u opsegu  $575\text{--}760 \Omega \text{ cm}^2$ . Kako je elektrolit i dalje prodirao, tako su i čestice  $\text{CeO}_2$  praha difundovale kroz prevlaku i u kontaktu sa aktivnim mestima na čeliku se taložile. Kako  $\text{CeO}_2$  ima nizak proizvod rasvorljivosti [171, 172] ovako visoke vrednosti impedanse na niskim frekvencama su očekivane. Postignuta poboljšana otpornost održavana je tokom perioda testiranja od jedne nedelje, a počela se smanjivati nakon 9 dana izlaganja 3% NaCl.





Slika 46. Bode dijagrami za Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> prah) kompozitnu prevlaku tokom vremena u 3% NaCl: a) zavisnost logaritma impedanse,  $Z_{\text{moduo}}$ , od frekvence i b) zavisnost faznog ugla od frekvence.

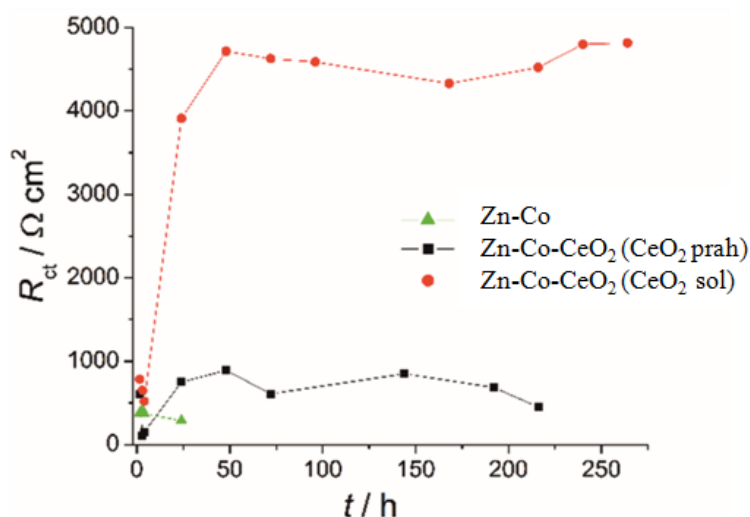
Upotreba CeO<sub>2</sub> sola kao izvora čestica rezultirala je boljom korozionom stabilnošću prevlake u 3% NaCl (slika 47) u poređenju sa prevlakom dobijenom iz rastvora sa CeO<sub>2</sub> komercijalnim prahom. Više vrednosti impedanse na niskim frekvencama ( $\sim 630 \Omega \text{ cm}^2$ ) nakon 90 minuta u 3% NaCl su potvrda dobrih barijernih svojstava prevlake usled ravnomerno disergovanih CeO<sub>2</sub> čestica. Nakon 3h vrednosti impedanse se smanjuju, kao posledica prodiranja elektrolita. Dva maksimuma faznog ugla, odnosno dve vremenske konstante, pojavljuju se nakon 4h. Zanimljivo je da nakon 24h u NaCl dolazi do naglog rasta vrednosti impedanse na niskim frekvencama, koja iznosi  $3310 \Omega \text{ cm}^2$ . Visoke vrednosti impedanse, u opsegu  $3150\text{--}4450 \Omega \text{ cm}^2$ , održale su se tokom 11 dana u 3% NaCl (slika 47a). Zavisnost faznog ugla od frekvencije tokom vremena izlaganja prevlake rastvoru NaCl data je na slici 47b. Nakon 90 minuta prisutan je jedan fazni maksimum na srednjim vrednostima frekvencije ( $\sim 2 \text{ Hz}$ ). Nakon prvog dana (24h) u NaCl prisutan je samo jedan širi maksimum na niskim frekvencama koji ostaje nepromenjen tokom daljeg izlaganja prevlake korozionom agensu. Novi nekompletan maksimum javlja se nakon 3 dana, a dva dobro definisana maksimuma se javljaju nakon 4 dana u korozionom agensu. Oba fenomena, povećanje vrednosti impedanse na niskim frekvencama i širenje maksimuma faznog ugla, ukazuju na aktivnu zaštitu čelika Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> sol) kompozitnom prevlakom, koja je najverovatnije rezultat s efekta samozalečenja usled prisustva CeO<sub>2</sub> čestica. Bolja otpornost na koroziju ove prevlake u odnosu na istu kompozitnu prevlaku dobijenu iz rastvora sa CeO<sub>2</sub> prahom, a koja je takođe pokazala efekat samozalečenja, rezultat je bolje, kompaktnije, koralne morfologije, koja je rezultat upotrebe CeO<sub>2</sub> sola kao izvora čestica, u kome je aglomeracija suzbijena, a čestice su manje i mnogo bolje disergovane i u rastvoru i u prevlaci.



Slika 47. Bode dijagrami za Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> sol) kompozitnu prevlaku tokom vremena u 3% NaCl: a) zavisnost logaritma impedanse,  $Z_{\text{moduo}}$ , od frekvence i b) zavisnost faznog ugla od frekvence.

Vrednosti impedanse na niskim frekvencama za Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> sol) kompozitnu prevlaku su bile veće od ostalih kroz ceo period ispitivanja: oko 6 puta veće od vrednosti impedanse određene za Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> prah) kompozitnu prevlaku i više od 11 puta veće od vrednosti impedanse određene za Zn-Co prevlaku.

Fitovanjem dobijenih SEI rezultata korišćenjem ekvivalentnog električnog kola sa dve vremenske konstante [173, 174] mogu se odrediti vrednosti otpornosti prenosa naelektrisanja,  $R_{\text{ct}}$ . Na slici 48. predstavljena je zavisnost  $R_{\text{ct}}$  vrednosti od vremena izloženosti prevlake NaCl rastvoru. U početku dolazi do pada  $R_{\text{ct}}$  vrednosti za sve ispitivane prevlake, što se objašnjava kontaktom metalne površine sa elektrolitom.  $R_{\text{ct}}$  vrednosti kompozitnih prevlaka počinju da rastu, dok se  $R_{\text{ct}}$  vrednosti Zn-Co legure smanjuju, ukazujući da je velika površina metala u kontaktu sa elektrolitom.

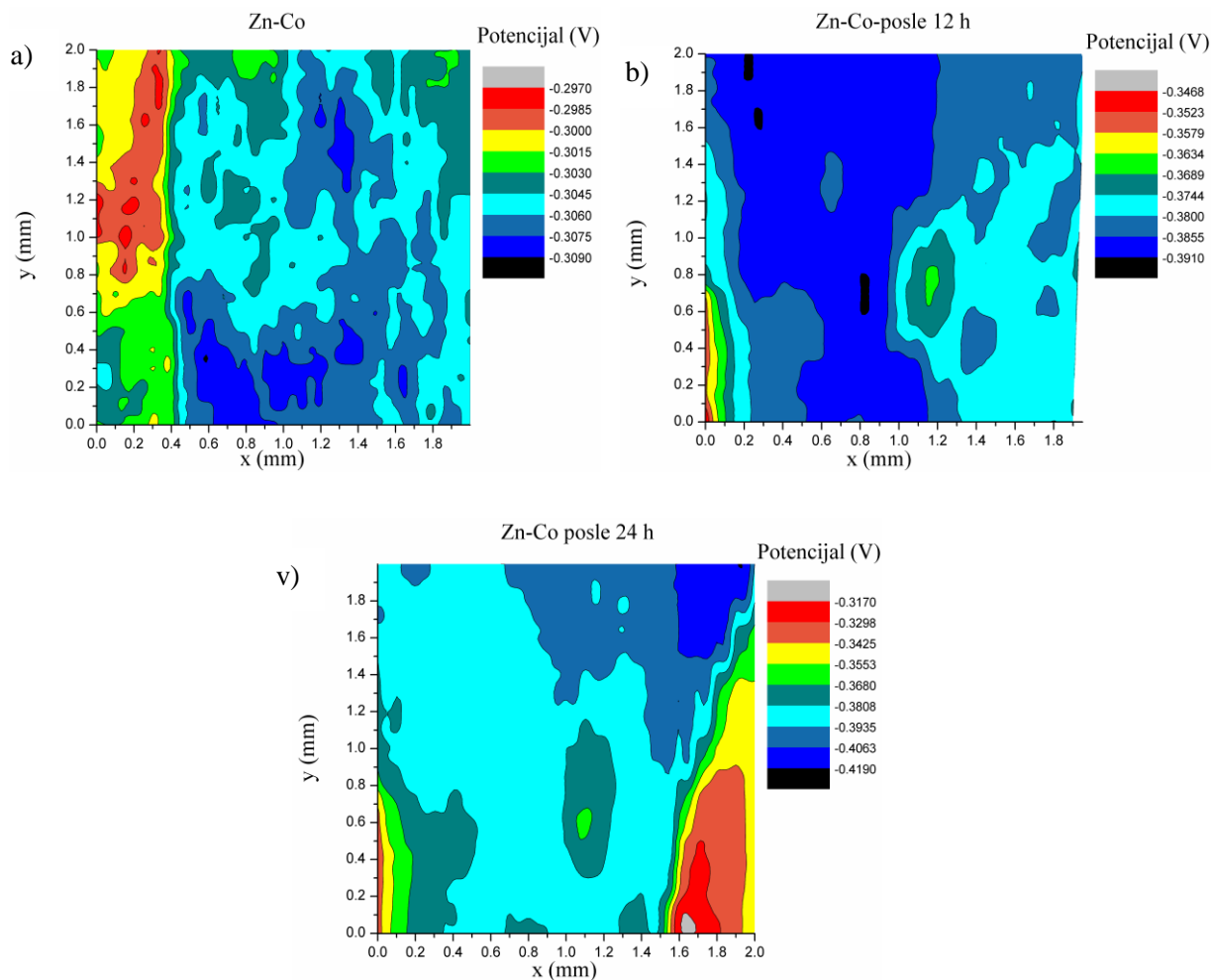


Slika 48. Zavisnost otpornosti prenosa naelektrisanja,  $R_{\text{ct}}$ , tokom vremena izlaganja prevlaka rastvoru 3% NaCl.

Dostignuti plato  $R_{ct}$  vrednosti odgovara formiranju pasivnog sloja korozionih produkata na metalnoj površini, koji sprečava dalju aktivnost supstrata. Dobijene su značajno veće  $R_{ct}$  vrednosti za Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> sol) kompozitnu prevlaku u odnosu na Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> prah) prevlaku, što je još jedna potvrda veće korozione stabilnosti prevlake dobijene iz ratvora sola.

#### 4.5.5. Određivanje raspodele potencijala na površini Zn-Co i Zn-Co-CeO<sub>2</sub> prevlaka

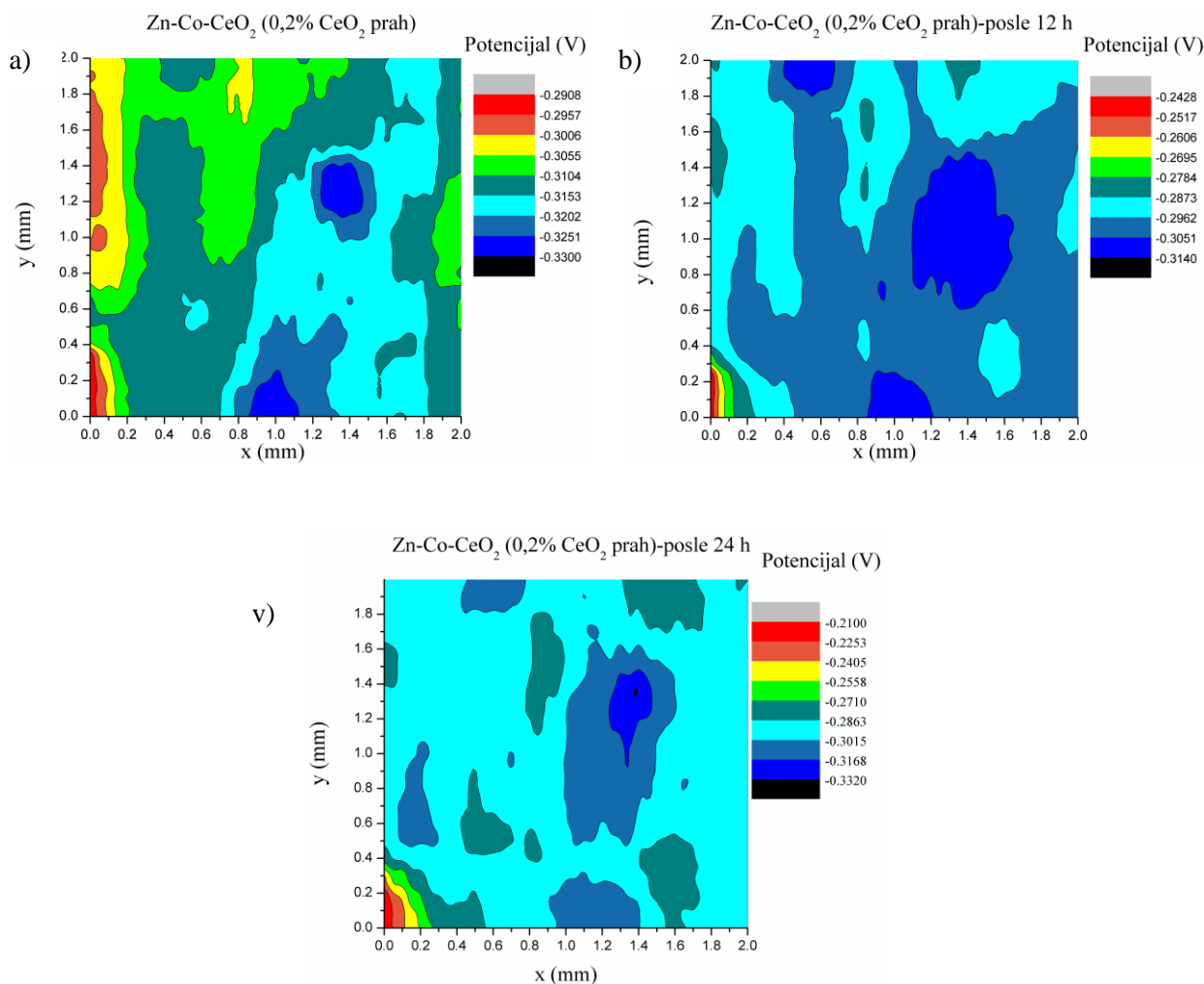
Raspodela potencijala na površini čiste Zn-Co legure, Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> sol) i Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> prah) kompozitnih prevlaka određena je *Scanning Kelvin Probe* (SKP) uređajem. Na slikama 49-51 data je raspodela Volta potencijala, koji je proporcionalan korozionom potencijalu, po površini prevlaka u toku 24 h.



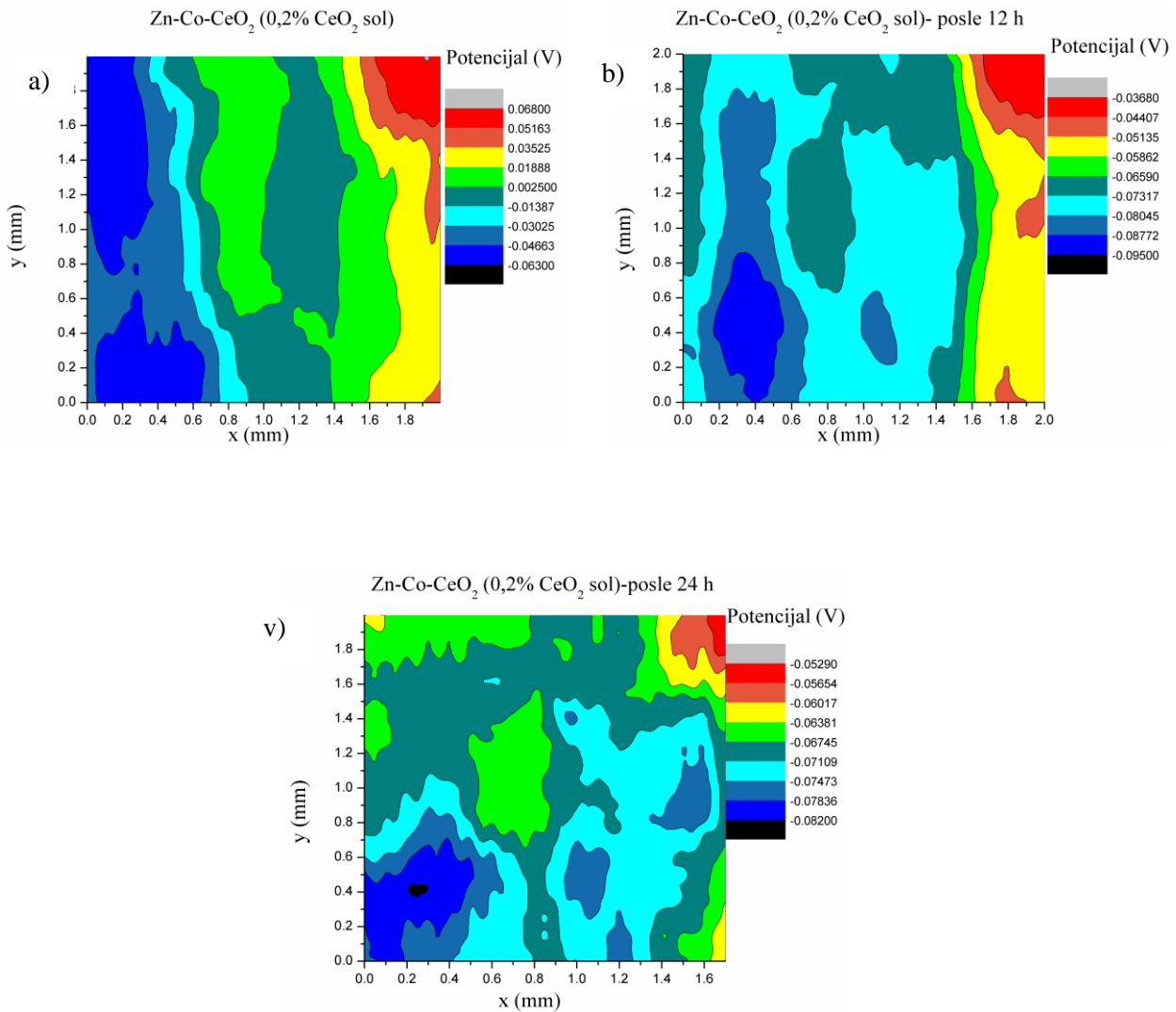
Slika 49. Raspodela potencijala po površini za Zn-Co leguru: a) početna raspodela, b) nakon 12h i v) nakon 24h.

Spektroskopija elektrohemijske impedancije je tehnika koja se najčešće koristi za ispitivanje korozione zaštite čelika prevlakama. Međutim, rezultati dobijeni ovom tehnikom odnose se na celu elektrodu, dajući „prosečno“ makroskopsko ponašanje elektrode. Kao posledica toga, lokalni elektrohemijski procesi u mikrodefektima, kao što su male šupljine u prevlaci, ne mogu posebno da budu analizirani. Takođe, kod prevlaka bez defekta, ali koje su odvojene od supstrata, standardne SEI tehnike ne mogu uzeti u obzir elektrolit koji se našao između prevlake i čelika. Tako i pored dobijenih visokih

vrednosti impedanse, korozija čelika može da se odigrava velikom brzinom ispod prevlake. Dakle, upotrebom lokalizovanih SEI tehnika može da se prati mehanizam korozije čelika na mestima defekta prevlake, ali ne i mehanizam korozije ispod odvojene prevlake bez defekta. SKP tehnika je nedestruktivna elektrohemijska tehnika koja omogućava merenje lokalizovane *in-situ* promene potencijala na površini prevlake.



Slika 50. Raspodela potencijala po površini za Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> prah) kompozitnu prevlaku: a) početna raspodela, b) nakon 12 h v) nakon 24 h.



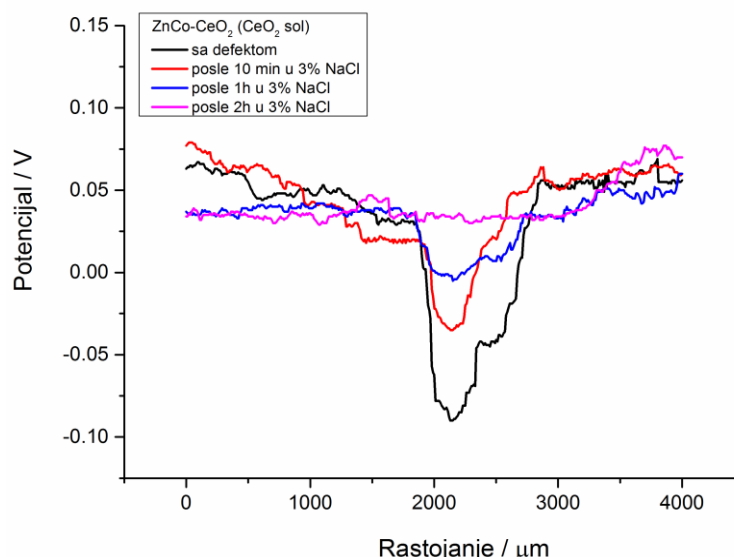
Slika 51. Raspodela potencijala po površini za Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> sol) kompozitnu prevlaku:  
a) početna raspodela, b) nakon 12 h v) nakon 24h.

Analiza raspodele potencijala je važna za određivanje korozivne postojanosti prevlaka, jer što je veća razlika potencijala to postoji više katodno/anodnih mesta i više mikrogalvanskih spojeva, pa je korozija intenzivnija. Izmereni potencijal na površini Zn-Co prevlake je negativan, početne vrednosti se kreću u granicama od  $-0,2970$  V do  $-0,3090$  V, razlika potencijala je dakle  $0,012$  V, što je mala vrednost i ukazuje da na prevlaci legure nema izraženih mikrogalvanskih spregova. Nakon 12h izmerene vrednosti potencijala su u oblasti od  $-0,3468$  V do  $-0,3910$  V ( $\Delta V=0,0442$  V), a nakon 24h potencijal ima vrednosti od  $-0,3170$  V do  $-0,4190$  V ( $\Delta V=0,102$  V). Dakle, potencijal se tokom vremena pomera u negativniju oblast, a razlika potencijala se povećava, što ukazuje da korozija napreduje. Sa slike 50 vidi se da se početna raspodela potencijala za kompozit dobijen iz rastvora sa CeO<sub>2</sub> prahom, menja od  $-0,2908$  V do  $-0,3300$  V ( $\Delta V=0,0397$  V), na opseg  $-0,2428$  V do  $-0,3140$  V ( $\Delta V=0,0712$  V) nakon 12h, i nakon 24h se nalazi u opsegu od  $-0,2100$  V do  $-0,3320$  V ( $\Delta V=0,122$  V). Isti zaključak se može izvesti i za ponašanje kompozita kao i Zn-Co legure, odnosno, potencijal se tokom vremena pomera ka negativnijim vrednostima. Početna raspodela potencijala na

površini kompozita dobijenog iz  $\text{CeO}_2$  sola je u granicama 0,068 V do -0,063 V ( $\Delta V=0,131$  V), nakon 12h je od -0,0368 do -0,095 V ( $\Delta V=0,0582$  V) i nakon 24h od -0,0529 V do -0,0820 V ( $\Delta V=0,0291$  V). Primetno je da je Volta potencijal kompozita dobijenog iz sola znatno pozitivniji u odnosu na kompozit dobijen iz rastvora sa prahom cerijum-oksida i leguru Zn-Co. Pored toga, manja je promena potencijala nakon 24h nego nakon 12h, što pokazuje da Zn-Co- $\text{CeO}_2$  kompozit dobijen iz sola koroziono najpostojaniji u navedenim uslovima. To je verovatno posledica većeg sadržaja cerijuma u prevlaci koja je dobijena iz sola i to potvrđuje da cerijum deluje kao inhibitor korozije i „prekriva“ oštećenja koja su nastala u prevlaci usled korozije, odnosno pruža efekatsamozalečenja, što je u skladu sa rezultatima iz literature [175-177]. Ovi rezultati su u skladu i sa rezultatima dobijenim spektroskopijom elektrohemijske impedanse.

#### 4.5.6. SKP linijsko skeniranje defekta na Zn-Co- $\text{CeO}_2$ ( $\text{CeO}_2$ sol) kompozitnoj prevlaci

U cilju detaljnijeg ispitivanja efekta samozalečenja Zn-Co- $\text{CeO}_2$  ( $\text{CeO}_2$  sol) kompozitne prevlake, napravljen je veštački defekt na površini prevlake i SKP uređajem je meren Volta potencijal linijski iznad prevlake i defekta. Ovakva lokalizovana merenja mogu biti veoma korisna u određivanju inhibicijske sposobnosti različitih nanočestica u lokalizovanim defektima [145]. Volta potencijal prevlake i defekta meren je pre izlaganja i posle različitog vremena izlaganja (10 min, 1h i 2h) prevlake sredini bogatoj hloridima (3% NaCl). Na osnovu rezultata SKP linijskog skeniranja pre uranjanja prevlake u NaCl (crna linija na slici 52), može se videti pad Volta potencijala kada SKP tip naiđe na defekat. Vrednost  $\Delta V$  u ovom slučaju bila je 0,146 V, što ukazuje na postojanje mikrogalvanskog sprega i brz napredak korozije. Nakon 10 minuta (crvena linija) u NaCl, razlika Volta potencijala između neoštećene površine prevlake i defekta se smanjila na  $\Delta V = 0,054$  V i Volta potencijal se pomerio prema pozitivnim vrednostima, što ukazuje na suzbijanje širenja korozije u veštačkom defektu. Posle 1h (plava linija) u korozionom medijumu, vrednost  $\Delta V$  je bila niža, 0,046 V, a nakon 2 sata smanjena je na 0,039 V (ružičasta linija). Posle 2h Volta potencijal u defektu dostigao je potencijal okolne neoštećene površine prevlake. Ovi rezultati dokazuju sposobnost samozalečenja kompozitnih prevlaka, usled prisustva  $\text{CeO}_2$  čestica. Mogući su različiti mehanizmi samozalečenja defekta. Čestice  $\text{CeO}_2$  mogu da difunduju i istalože se na aktivnim mestima korozije u defektu. Pored toga, može doći do redukcije  $\text{CeO}_2$  u  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  u korozionom medijumu, a  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , kao rastvorljivo jedinjenje, disosuje do  $\text{Ce}^{3+}$  jona u rastvoru [175] koji je odgovoran za efekat samozalečenja. Rezultati XPS merenja pokazali su da  $\text{Ce}^{3+}$  joni postoje u sintetizovanim nanočesticama sola. Joni  $\text{Ce}^{3+}$  difunduju do područja defekta i formiraju termodinamički povoljnija jedinjenja - cerijum-hidroksid ( $\text{Ce}(\text{OH})_4$ ) i oksid ( $\text{CeO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) [175]. Redukcijom kiseonika nastaju  $\text{OH}^-$  joni na površini defekta, povećavajući lokalno pH i, prema Pourbaix-ovom dijagramu, ubrzano se stvaraju  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  i oksid  $\text{CeO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , kao stabilni oblici [175]. Taloženje  $\text{CeO}_2$  zajedno sa drugim proizvodima korozije u defektu prevlake, tj. korodirajućim mestima, moglo bi vremenom da rekonstruiše zaštitni film, usled čega se usporava napredovanje korozije.



Slika 52. SKP linijsko određivanje raspodele potencijala prevlake sa veštačkim defektom, pre i posle različitog vremena izlaganja korozionom mediju.

Procenat samozalečenja (%SH<sub>t</sub>) nakon različitog vremena uranjanja u NaCl može da se izračuna na osnovu vrednosti  $\Delta V$  u defektu prema jednačini:

$$\% SH_t = (\Delta V_{pre} - \Delta V_{posle}) / (\Delta V_{pre}) \quad (41)$$

gdje je  $\Delta V_{pre}$  - razlika Volta potencijala između neoštećene prevlake i defekta pre uranjanja u NaCl,  $\Delta V_{posle}$  - razlika Volta potencijala između neoštećene prevlake i defekta nakon određenog vremena u korozionom medijumu. Tako, posle 10 min u hloridnoj sredini % SH<sub>10min</sub> je bio 62,80 %, posle 1h % SH<sub>1h</sub> = 68,49 % i posle 2h u NaCl % SH<sub>2h</sub> = 73,28 %. Dakle, dobar efekat samozalečenja ispitivane kompozitne prevlake je izražen već nakon samo 2h u okruženju bogatom hloridima. Rezultati SKP-a su u veoma dobroj saglasnosti sa prikazanim SEI rezultatima.

Na osnovu predstavljenih rezultata može se zaključiti da primena ultrazvuka tokom taloženja kompozitnih prevlaka dovodi do poboljšanja morfologije i korozione otpornosti prevlaka u 3% NaCl. U teorijskom delu objašnjeno je kako izvor ultrazvuka deluje na kavitacione efekte u rastvoru za taloženje, i kako stvoreni kavitacioni efekti, posledično, deluju na svojstva istaloženih prevlaka. Pored ultrazvučnog kupatila, ispitivana je i ultrazvučna sonda kao način mešanja rastvora za taloženje. Ultrazvučna sonda daje mogućnost podešavanja amplitude ultrazvuka i samim tim, može se menjati primenjena snaga ultrazvuka u rastvoru za taloženje. U nastavku će biti detaljno analizirana svojstva kompozitnih prevlaka dobijenih uz mešanje rastvora za taloženje ultrazvučnom sondom.

#### **4.6. Elektrohemijsko taloženje i karakterizacija Zn-Co i Zn-Co-CeO<sub>2</sub> prevlaka dobijenih uz mešanje rastvora ultrazvučnom sondom**

Elektrohemijsko taloženje Zn-Co-CeO<sub>2</sub> kompozitnih prevlaka uz mešanje rastvora za taloženje ultrazvučnom sondom, šematski je prikazano na slici 15b. Da bi se ispitaio uticaj ultrazvuka na svojstva prevlaka, paralelno je vršeno i taloženje bez prisustva ultrazvuka - magnetnom mešalicom. Pored toga, da bi se ispitaio uticaj prisustva čestica na svojstva matrice, taložene su Zn-Co prevlake i Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> prah), Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> sol) kompozitne prevlake, uz iste uslove taloženja. Uslovi taloženja bili su napred definisana gustina struje taloženja, 2 A dm<sup>-2</sup>, temperatura 24±1 °C, pH=3,00, dva načina mešanja rastvora za taloženje, magnetno mešanje: 300 o·min<sup>-1</sup>, ultrazvučno mešanje: 25% i 55% amplitude sonde, što odgovara jačinama od 20 i 30 W cm<sup>-2</sup>, redom.

##### **4.6.1. Uticaj primenjene snage ultrazvuka na morfologiju i hemijski sastav Zn-Co i**

###### **Zn-Co-CeO<sub>2</sub> prevlaka**

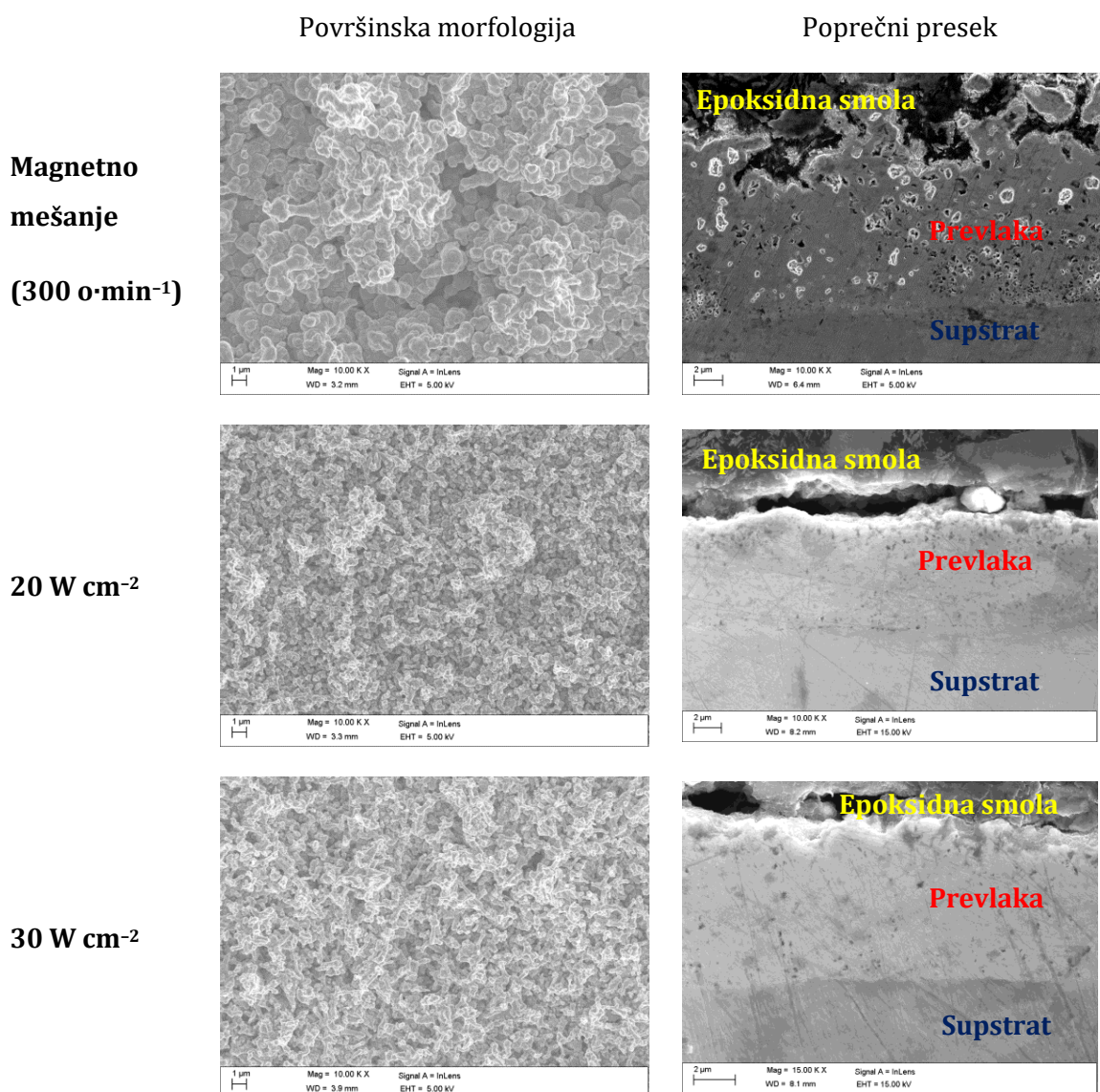
Na slici 53 prikazane su SEM fotografije površinske morfologije i odgovarajućih poprečnih preseka Zn-Co prevlaka, gde se jasno može primetiti uticaj načina mešanja na morfologiju. Talozenje uz magnetno mešanje rezultiralo je formiranjem heterogene površine sa izraženim 3D nodularnim oblicima. Sa SEM slika poprečnog preseka može se videti velika poroznost prevlaka. Naime, u početnoj fazi procesa taloženja nastaje prilično kompaktni sloj, koji ima dobru adheziju za supstrat, i ovako pravilan rast može se zapaziti do oko 6 μm debljine prevlake, nakon čega sledi rast 3D nodularne strukture što kao rezultat daje poroznu prevlaku (slika 53). Razlog ovakvog rasta prevlake može biti veća brzina rasta kristala od brzine nukleacije, čime se promovise vertikalni rast. Primetno poboljšanje morfologije prevlake postignuto je korišćenjem ultrazvučnog mešanja snage 20 W cm<sup>-2</sup>. Ove prevlake imaju veću kompaktnost, kao i značajno manje veličine kristalnih zrna. Prevlake dobijene uz ultrazvučno (US) mešanje pokazuju morfologiju sa manjim nodularnim oblicima i sa formiranim različitim strukturama na površini prevlake (slika 53). Evidentno je i značajno smanjenje poroznosti prevlake. Dakle, US mešanje podstiče stvaranje homogene i kompaktne prevlake. Prevlake taložene uz mešanje ultrazvučnom sondom pokazuju i manju veličinu zrna i ravnomerniju raspodelu debljine prevlake duž supstrata, što je u saglasnosti sa rezultatima objavljenim u literaturi [84, 92]. Očekivano bi bilo da povećanjem snage ultrazvuka struktura bude još homogenija i kompaktnija, ali to nije bio slučaj. Povećanjem snage ultrazvuka na 30 W cm<sup>-2</sup> dobijena je sitnozrna Zn-Co prevlaka, ali sa manje ujednačenom i heterogenijom površinom, koja se sastoji od štapičastih struktura. Ovaj efekat može biti posledica jake prisilne konvekcije, raspada kavitacionih mehurića i stvaranja jakih mikrotubulencija rastvora koje u kontaktu sa rastućim slojem prevlake stvaraju defekte [84, 92]. Poređenjem morfologije i poprečnog preseka Zn-Co prevlaka dobijenih iz rastvora koji su mešani ultrazvučnim kupatilom (slike 38 i 40) sa predstavljenu mikrostrukturom prevlaka dobijenih uz mešanje



ultrazvučnom sondom može se videti da su prevlake dobijene uz mešanje US sondom dosta kompaktnije, bez izraženih defekata i pravilne morfologije. Ovakvi rezultati ukazuju na značaj pravog izbora načina mešanja rastvora za taloženje na svojstva kompozitnih prevlaka.

Rezultati EDS analize hemijskog sastava Zn-Co prevlaka pokazuju da količina kobalta zavisi od načina mešanja i da primena ultrazvuka pospešuje taloženje kobalta. Naime, u prevlakama taloženim uz magnetno mešanje sadržaj kobalta iznosio je 1,17 mas%, primenom  $20 \text{ W cm}^{-2}$  US sadržaj kobalta povećao se na 2,85 mas%, a povećanjem snage US na  $30 \text{ W cm}^{-2}$  sadržaj kobalta bio je 3,39 mas%. EDS merenja na velikim i malim površinama prevlaka daju slične rezultate, ukazujući na ujednačen sastav.

### Zn-Co legura

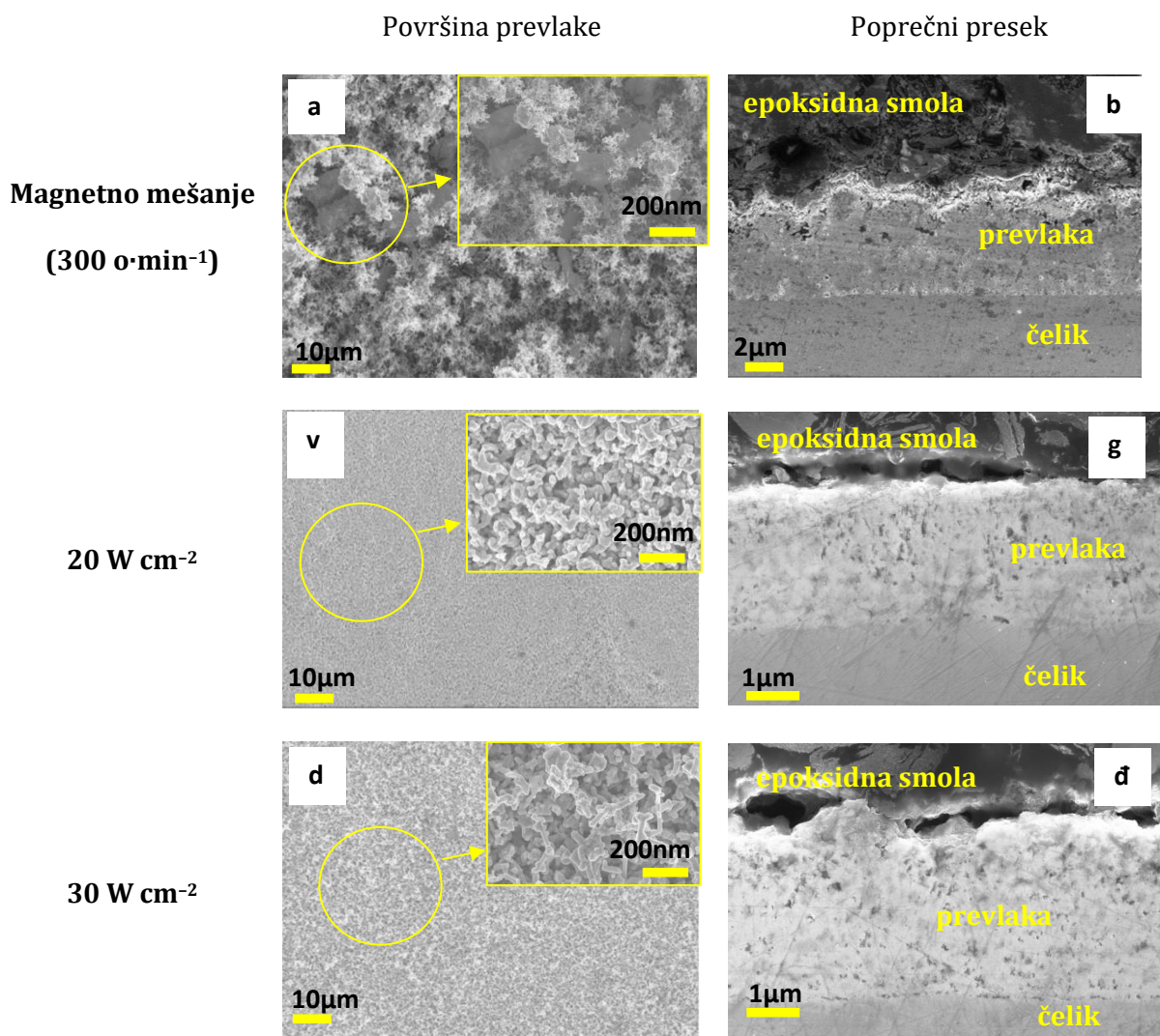


Slika 53. SEM fotografije morfologije i poprečnog preseka Zn-Co prevlaka u zavisnosti od načina mešanja.

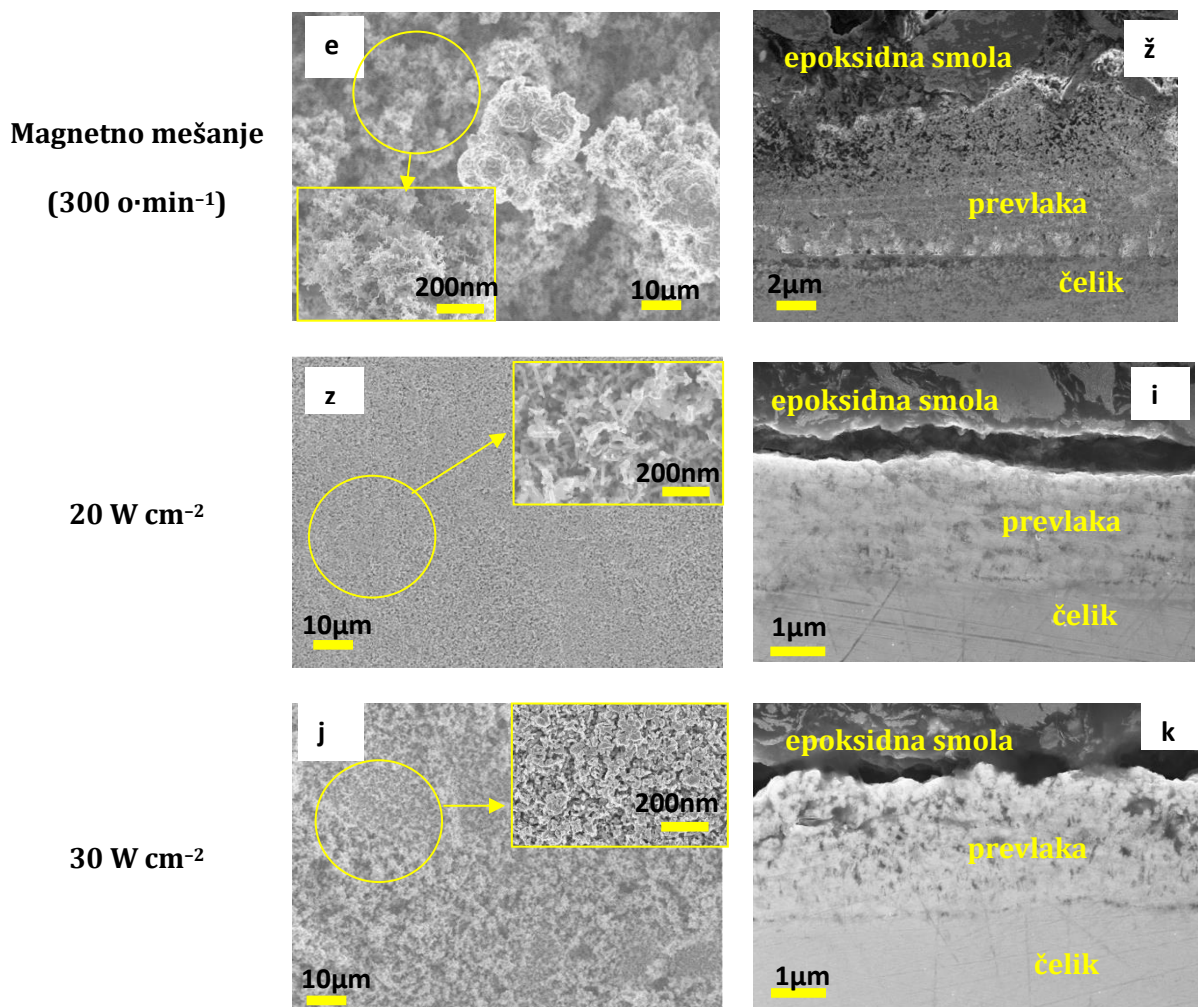
Morfologija i poprečni presek Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> sol) i Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> prah) kompozitnih prevlaka prikazani su na slici 54. Taloženjem uz magnetno mešanje dobijaju se prevlake sa heterogenom i nepravilnom strukturom, sa različitim oblicima aglomerata stvorenih na površini, bez obzira na izvor čestica. Kada se kao izvor čestica koristi CeO<sub>2</sub> prah, veliki aglomerati su vidljivi na površini prevlake, što ukazuje na to da magnetno mešanje nije bilo dovoljno snažno i efikasno da bi sprečilo aglomeraciju čestica (dodatak na slici 54a). Aglomerati, vidljivi na površini prevlake, sastoje se od velikog broja malih igličastih zrna. Slike poprečnog preseka (slika 54b) ukazuju na nepravilan rast prevlake i visoko poroznu prirodu. Kada je korišćen CeO<sub>2</sub> sol kao izvor čestica, uočena je homogenija mikrostruktura, bez prisustva velikih aglomerata čestica na površini, što se objašnjava ravnomernijom raspodelom čestica u rastvoru za taloženje. Analiza poprečnog preseka (slika 54ž) ukazuje na nepravilan rast prevlake i nisku kompaktnost. Nepravilan 3D rast prevlaka dobijen magnetnim mešanjem (slika 54b,ž) povezan je sa neravnomernom raspodelom gustine struje tokom taloženja. Kada se na površini prevlake formira bilo koja izbočina, joni se na takvim ispupčenjima prvenstveno redukuju što dovodi do neravnomernog rasta prevlake. Ugradnja čestica u Zn-Co matricu, uz magnetno mešanje rastvora, nije dovela do poboljšanja morfologije prevlake (slika 53 i 54). Kada je primenjeno ultrazvučno taloženje (20 W cm<sup>-2</sup>), bilo je vidljivo poboljšanje kvaliteta i morfologije oba sistema kompozitnih prevlaka (slike 54v,z). Površina prevlaka bila je ravna, ujednačena i kompaktna. Nisu primetne praznine, pukotine ili drugi defekti. Poprečni presek potvrdio je da je US taloženje dovelo do stvaranja kompaktnih, ravnomerno istaloženih prevlaka, sa dobrom adhezijom za supstrat. Ako se slika 54 uporedi sa fotografijama morfologije i poprečnog preseka kompozitnih prevlaka dobijenih uz mešanje rastvora ultrazvučnim kupatilom (slike 39-41), može se videti da upotreba ultrazvučne sonde ima pozitivan uticaj na svojstva prevlake. Prevlake dobijene uz taloženje US sondom su daleko bolje morfologije, kompaktnosti, i adhezije u odnosu na prevlake dobijene uz mešanje rastvora US kupatilom. Pored toga, može se videti da je ugradnja čestica imala pozitivan uticaj na strukturu prevlaka u odnosu na Zn-Co matricu (slika 53), kada je primenjena snaga US 20 W cm<sup>-2</sup>. U slučaju US sonde, kada se ultrazvučno polje uspostavi u rastvoru za taloženje kavitacioni efekti su znatno izraženiji nego u slučaju US kupatila. Snažni kavitacioni efekti ubrzavaju prenos mase tokom procesa elektrohemijskog taloženja [69] i efikasno čiste katodu od mehurića vodonika, čije izdvajanje je sporedna reakcija tokom taloženja. Kao rezultat intenzivnog delovanja kavitacionih efekata dobijaju se glatke prevlake, bez prisutnih defekata. Primenjeni ultrazvuk izaziva deaglomeraciju čestica CeO<sub>2</sub> praha i takođe smanjuje (ponovnu) agregaciju čestica mikro-turbulencijama u rastvoru. Shodno tome, mehurići velike brzine razbijaju jake Van der Waals-ove sile koje postoje između čestica u aglomeratima, što je dokazano odsustvom velikih aglomerata na SEM fotografijama kada se koristi CeO<sub>2</sub> prah (slika 54v). Dakle, upotreba US sonde promoviše dobru disperziju čestica i održava ukupnu homogenost i stabilnost rastvora za taloženje. Ultrazvuk takođe utiče na veličinu zrna proizvedenih nanokompozitnih prevlaka, što se može videti sa SEM fotografija. Veličina zrna se smanjuje zbog prisustva kavitacionih efekata u rastvoru za taloženje. Primenjeni ultrazvuk proizvodi mehuriće koji kontaktom modifikuju površinu katode, čine je hrapavijom i povećavaju broj aktivnih mesta na katodi te je, kao posledica toga, nukleacija brža, a veličina zrna prevlaka manja (slika 54v,z). Osim toga, kao što je takođe pomenuto, kada

se koristi ultrazvuk tokom taloženja, joni metala i čestice se brže transportuju prema površini elektrode, gde se nanometarske čestice lako i ravnomerno adsorbuju na rastuće kristale suzbijajući njihov dalji rast, što rezultira manjom veličinom zrna. Iako je upotreba ultrazvuka poboljšala strukturu kompozitnih prevlaka u poređenju sa rezultatima magnetnog mešanja, vidljiv je i pozitivan uticaj upotrebe  $\text{CeO}_2$  sola kao izvora čestica. Prevlaka  $\text{Zn-Co-CeO}_2$  ( $\text{CeO}_2$  sol) (slika 54i) je kompaktnija i bez šupljina u poređenju sa  $\text{Zn-Co-CeO}_2$  ( $\text{CeO}_2$  prah) (slika 54g). Međutim, povećanje snage ultrazvuka sa 20 na  $30 \text{ W cm}^{-2}$  rezultiralo je povećanjem veličine zrna i formiranjem hrapavije mikrostrukture bez obzira na izvor čestica (slike 54d i j). Smanjenje homogenosti i kompaktnosti bilo je izraženije kada je korišćen  $\text{CeO}_2$  sol (slika 54j-k u poređenju sa slikom 54d-đ). Previše snažna prisilna konvekcija u rastvoru za taloženje izaziva stvaranje velikog broja „mehurića“ u rastvoru koji snažno udaraju o površinu rastuće prevlake izazivajući pogoršanje mikrostrukture.

### Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> prah)



### Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> sol)



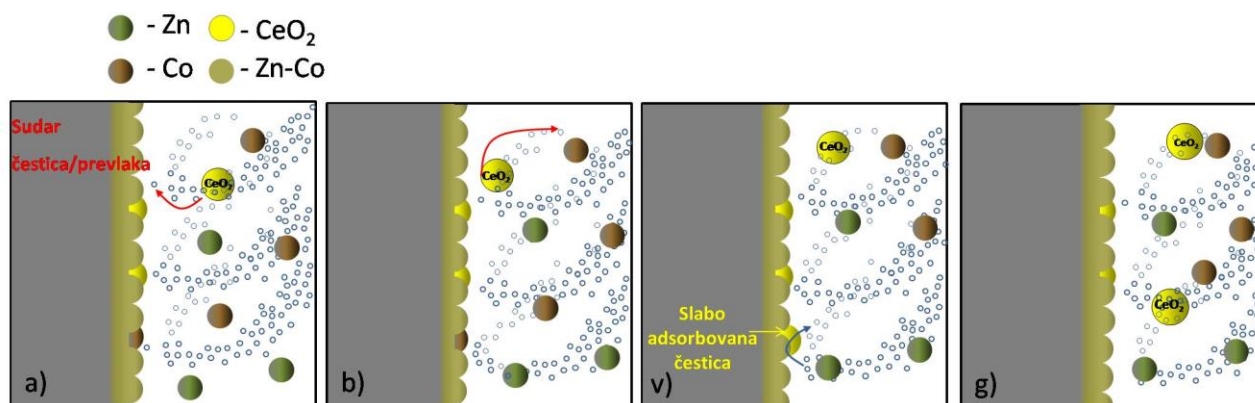
Slika 54. SEM fotografije površine i poprečnog preseka Zn-Co-CeO<sub>2</sub> prevlake.

Sastav dobijenih kompozitnih prevlaka određen je EDS metodom a rezultati su prikazani u tabeli 12. Povećanje snage ultrazvuka dovelo je do povećanja ugradnje CeO<sub>2</sub> čestica, kada je kao izvor čestica korišćen CeO<sub>2</sub> sol. Nasuprot tome, kada su kompozitne prevlake taložene iz rastvora koji sadrži CeO<sub>2</sub> prah kao izvor čestica, sadržaj Ce, a samim tim i čestica, bio je manji povećanjem snage ultrazvuka. Ovakva zavisnost sadržaja većih čestica (CeO<sub>2</sub> prah) od snage ultrazvuka, može se objasniti na dva načina. Veoma jako mešanje rastvora za taloženje može dovesti do sudara čestica sa rastućom prevlakom na katodi (slika 55a), i ne ugradnje čestica, jer se veliki broj čestica „odbija“ od površine katode (slika 55b). Pored toga, slabo adsorbovani aglomerati čestica mogu biti lako uklonjeni mikroturbulencijama i kavitacionim efektima sa površine rastućeg sloja prevlake pre nego što se ugrade u nju (slika 55v) [178]. Rezultati hemijskog sastava, dati u tabeli 12, potvrđuju da se male čestice (CeO<sub>2</sub> sol) lakše ugrađuju u prevlaku, što se manifestovalo većim sadržajem cerijuma u Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> sol) prevlaci kada je snaga ultrazvuka povećana na 30 W cm<sup>-2</sup>. Upotreba ultrazvuka i CeO<sub>2</sub> sola pozitivno su uticali na taloženje Co. Analizirajući hemijski sastav prevlaka, dat u tabeli 12, može se zaključiti da je taloženje anomalnog tipa i da prisustvo ultrazvučne sonde nije promenilo mehanizam taloženja prevlake. Sadržaj Co u

prevlakama je u opsegu 1,5 – 4,3 mas%, što je ispod CRL vrednosti za dati sistem (23,1 mas%).

Tabela 12. Hemijski sastav Zn-Co-CeO<sub>2</sub> kompozitnih prevlaka.

Element	Zn-Co-CeO <sub>2</sub> (CeO <sub>2</sub> sol)			Zn-Co-CeO <sub>2</sub> (CeO <sub>2</sub> prah)		
	Magnetno mešanje	20 W·cm <sup>-2</sup>	30 W·cm <sup>-2</sup>	Magnetno mešanje	20 W·cm <sup>-2</sup>	30 W·cm <sup>-2</sup>
Co	1,58	3,27	4,27	1,88	2,77	2,42
Ce	2,25	3,06	4,97	1,00	2,05	0,95

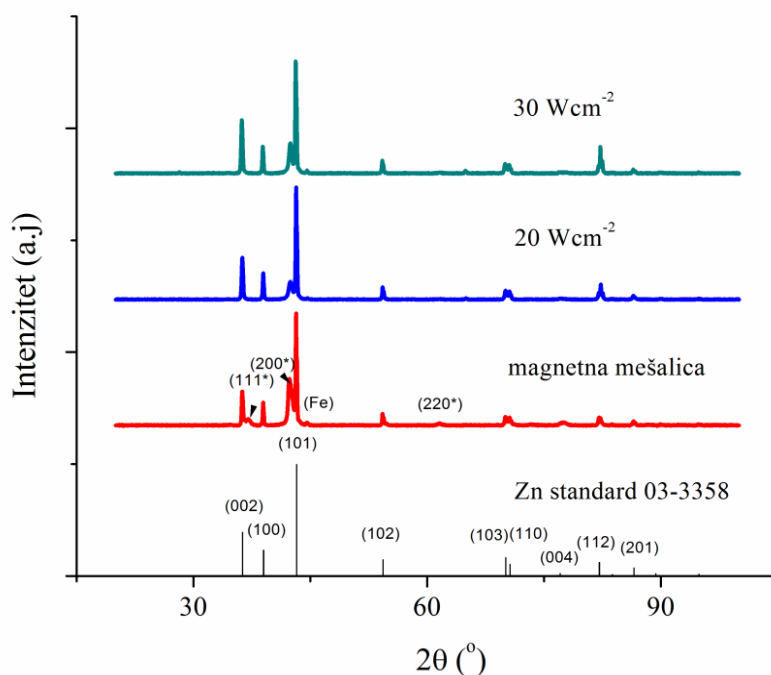


Slika 55. Šematski prikaz negativnog uticaja prejake snage ultrazvuka na ugradnju čestica, a-g) različite etape ugradnje CeO<sub>2</sub> aglomerata.

#### 4.6.2. Uticaj primenjene snage ultrazvuka na kristalnu strukturu Zn-Co i Zn-Co-CeO<sub>2</sub> prevlaka

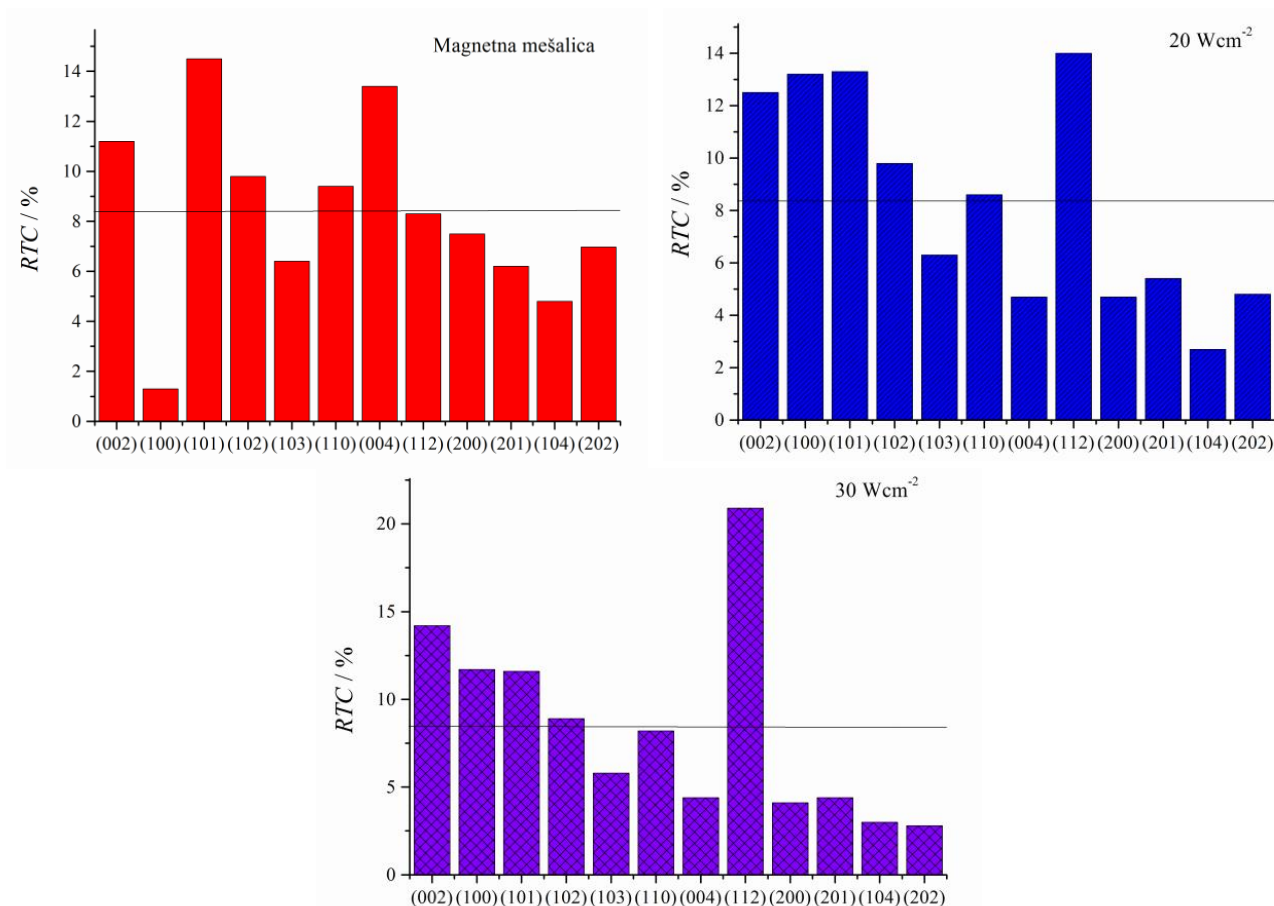
XRD difraktogrami Zn-Co prevlaka, u zavisnosti od načina mešanja rastvora za taloženje, dati su na slici 56. Prikazani difraktogrami predstavljaju refleksije čvrstog rastvora Co u Zn, odnosno refleksije η-faze sa istom kristalografskom strukturom kao čist cink (JCPDS br. 03-065-3358). Prisustvo kobalta izazvalo je određene promene kristalne strukture cinka. Došlo je do blagog pomeraja 2θ vrednosti i promene intenziteta refleksija, što je povezano sa naprežanjem kristalne rešetke cinka kao posledica ugradnje kobalta. Povećanjem sadržaja kobalta intenzitet refleksija se smanjuje [179]. Sadržaj kobalta se povećava usled povećanja intenziteta ultrazvuka i intenziteti refleksija su manji za sve ravni osim za (112), u poređenju sa čistim Zn. Povećanjem snage ultrazvuka povećao se i intenzitet (112) ravni. Nove refleksije pojavljuju se na 2θ = 37,023°; 42,275°; 61,551° što odgovara ravninama (111), (200) i (220) ZnO (JCPDS br. 03-065-0682), čije prisustvo bi moglo biti posledica atmosfere oksidacije Zn-Co prevlake. Nove refleksije označene su znakom (\*) na difraktogramu. Ultrazvučno mešanje dovodi do povećanja intenziteta refleksija piramidalnih (101) i (112) ravni. Refleksije Zn-Co prevlake taložene uz mešanje US snage 20 W cm<sup>-2</sup> imaju najveću širinu, što ukazuje na formiranje manjih kristalita [180]. Izračunata veličina kristalita Zn-Co prevlake,

taložene uz magnetno mešanje, je 31 nm, dok se veličina kristalita smanjuje na 22 nm pri 20 W cm<sup>-2</sup>. Povećanje intenziteta ultrazvuka (30 W cm<sup>-2</sup>) rezultiralo je stvaranjem najvećih kristalita, 39 nm.



Slika 56. XRD difraktogrami Zn-Co legura dobijenih uz različite načine mešanja.

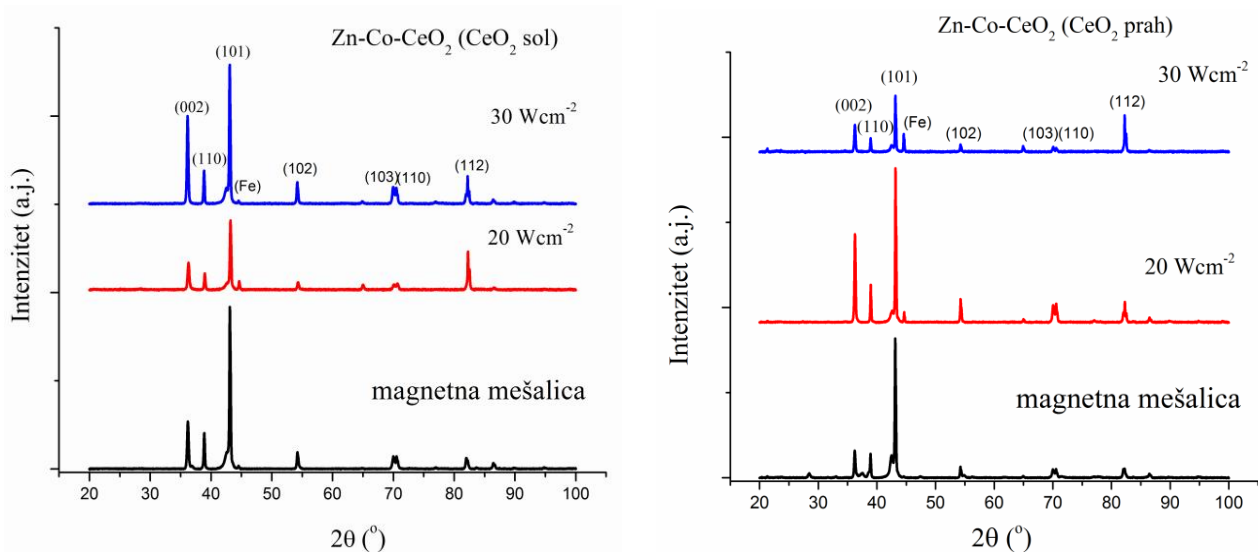
Na preferencijalnu orijentaciju kristala Zn-Co legura utiču različiti eksperimentalni uslovi, poput pH, temperature ili gustine struje. Da bi se bolje video uticaj ultrazvučnog mešanja na preferencijalnu orijentaciju, izračunat je relativni teksturni koeficijent ( $RTC_{(hkl)}$ ) i dobijeni rezultati prikazani su na slici 57.  $RTC_{(hkl)}$  vrednosti iznad horizontalne linije na slici 57 ukazivale su na prisustvo preferencijale orijentacije formiranih kristala. U slučaju magnetnog mešanja, dobijene prevlake su piramidalne (101) teksture, ali je takođe značajno učešće (004) i (002) ravni. Osim toga, udio ravni čije su  $RTC_{(hkl)}$  vrednosti ispod horizontalne linije takođe pokazuju značajan doprinos teksturi prevlake. Prema tome, prevlake dobijene iz rastvora mešanog magnetnom mešalicom mogu da se smatraju nasumično orijentisanim [92, 181]. Taloženje uz mešanje ultrazvukom snage 20 W cm<sup>-2</sup> rezultiralo je приметnim povećanjem piramidalne (112) teksture, zajedno sa (101), (100) i (002) ravnima, ali sa nižim vrednostima  $RTC_{(hkl)}$ . Povećanje snage ultrazvuka do 30 W cm<sup>-2</sup> dovodi do očiglednije promene teksture. Vrednosti  $RTC_{(hkl)}$  ukazuju da je 20,9% kristalita orijentisano paralelno sa (112) ravni. Ove promene mogu biti posledica efekata kavitacije i erozije na mikrostrukturu prevlaka. U svakom slučaju, jasno je da je ultrazvučna mešanje utiče na modifikaciju teksture prevlaka.



Slika 57. Uticaj načina mešanja na relativni teksturni koeficijent ( $RTC_{(hkl)}$ ) Zn-Co prevlaka.

XRD difraktogrami kompozitnih Zn-Co-CeO<sub>2</sub> prevlaka prikazani su na slici 58. Kao i u slučaju Zn-Co, sve refleksije odgovaraju  $\eta$ -Zn-Co fazi. Refleksije koje odgovaraju CeO<sub>2</sub> nisu detektovane, isto kao i na difraktogramu kompozitnih prevlaka dobijenih uz mešanje ultrazvukom koji stvara ultrazvučno kupatilo, zbog male količine ugrađenih čestica (manje od 5%, tabela 12, bez obzira na korišćeni izvor CeO<sub>2</sub>)[113]. Međutim, ugradnja čestica CeO<sub>2</sub> u leguru Zn-Co dovela je do pomeraja  $2\theta$  vrednosti. Pomeraj je bio izraženiji za prevlake sa većom količinom ugrađenih čestica (snaga ultrazvuka 20 i 30 W cm<sup>-2</sup>, izvor čestica CeO<sub>2</sub> sol). Ravan (002) na difraktogramu Zn-Co legure, taložene uz magnetno mešanje, pojavljuje se na  $2\theta = 36,237^\circ$ , a ista ravan prisutna je na  $2\theta = 36,206^\circ$  i  $2\theta = 36,194^\circ$  kada su čestice CeO<sub>2</sub> inkorporirane, iz CeO<sub>2</sub> praha i sola redom. Pomak na niže  $2\theta$  vrijednosti izraženiji je sa porastom sadržaja čestica. Kada se primeni snaga ultrazvuka 30 W cm<sup>-2</sup>, ravan (002) na difraktogramu Zn-Co se pojavljuje na  $2\theta = 36,193^\circ$ , a na difraktogramu Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> sol), koji sadrži 4,97 mas% CeO<sub>2</sub>, položaj ravni je pomeren prema nižim vrednostima ugla dostižući  $2\theta = 36,152^\circ$ . Isti smer pomeraja primećen je i za refleksiju (101) ravni, od  $43,165^\circ$  za Zn-Co do  $43,084^\circ$  za kompozitnu prevlaku, i pomeraj refleksije ravni (112) od  $82,231^\circ$  do  $82,227^\circ$ . Dakle, prisustvo čestica u prevlaci dovodi do pomeraja refleksija prema nižim  $2\theta$  vrednostima, što znači da čestice izazivaju naprezanje na sabijanje (kompresiju) u matrici. Szeptycka i saradnici [182] su приметили da povećanje sadržaja čestica u Ni matrici dovodi do

zmanjenja veličine zrna i do pojave naprezanja na sabijanje. Takođe, dokazali su da je usled postojanja naprezanja na sabijanje došlo do povećanja korozivne otpornosti prevlake [182], a Zhao [183] objašnjava fenomen povećanja korozivne otpornosti smanjenjem nano-defekata u prevlaci usled naprezanja na sabijanje.

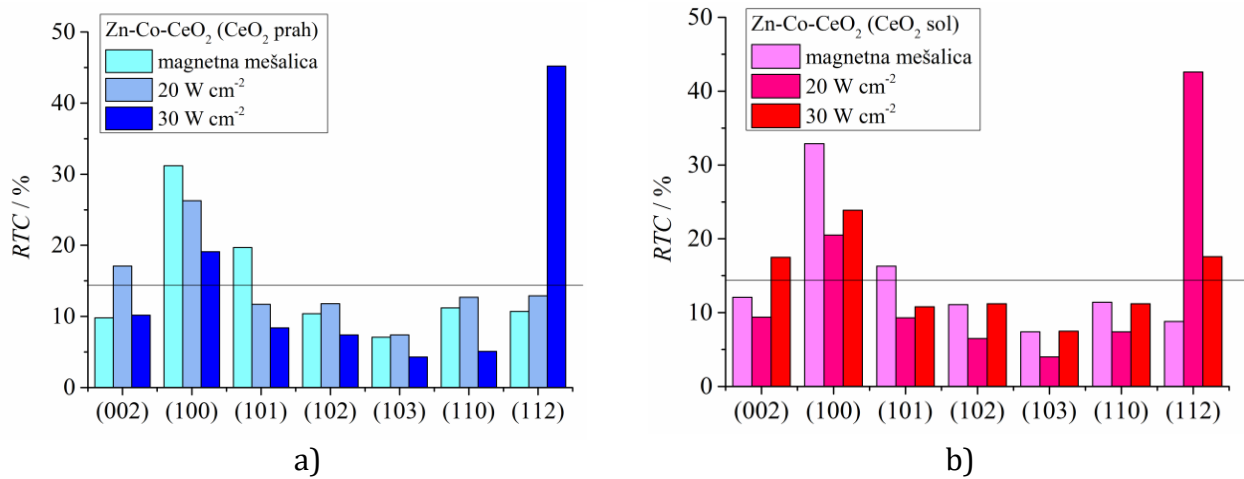


Slika 58. XRD difraktogrami Zn-Co-CeO<sub>2</sub> kompozitnih prevlaka.

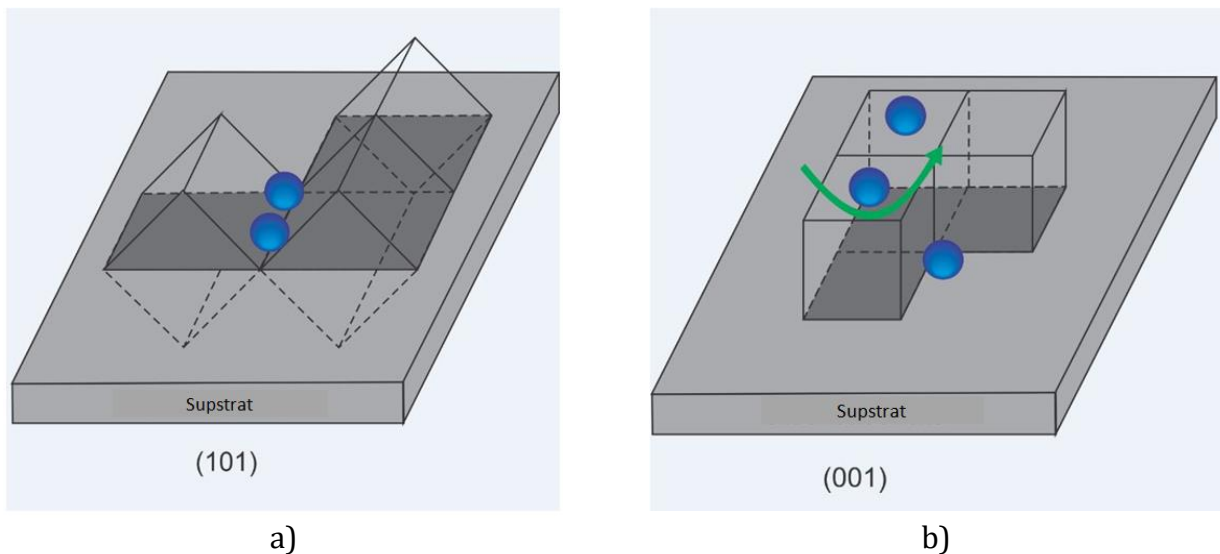
Da bi se ispitalo postojanje preferencijalne orijentacije kompozitnih prevlaka, izračunat je relativni teksturni koeficijent i rezultati su prikazani na slici 59. Analizirano je sedam refleksijasa difraktograma, za  $RTC_{(hkl)}$  vrednosti veće od 14,3% (vrednost označena horizontalnom linijom na slici 59) koje označavaju preferencijalnu orijentaciju. Ugradnja čestica u prevlaku ima veliki uticaj na preferencijalnu orijentaciju kristala [119, 184]. Magnetno mešanje rastvora tokom taloženja Zn-Co legure rezultiralo je nasumičnom orijentacijom kristala u leguri. Kada su ugrađene čestice CeO<sub>2</sub> praha (slika 59a), tekstura se promenila iz nasumične u prizmatičnu (100) ( $RTC_{(hkl)} = 31\%$ ) zajedno sa piramidalnim (101) ravanima sa nižom  $RTC_{(hkl)}$  vrednošću (19,7%). Primenjeni ultrazvuk ( $20 \text{ W cm}^{-2}$ ) tokom taloženja legure Zn-Co doveo je do povećanja  $RTC_{(hkl)}$  vrednosti ravni (112), ali uz značajan doprinos ravni (101), (100) i (002). Kompozitne Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> sol) prevlake taložene pri istim uslovima imaju 42,6% kristala orijentisanih paralelno sa (112) ravni (slika 59b). Tokom taloženja nanokompozitnih prevlaka, piramidalna tekstura omogućava duže vreme zadržavanja čestica na površini elektrode, što povećava mogućnost ugradnje u prevlaku. U slučaju komercijalnog CeO<sub>2</sub> praha kao izvora čestica u rastvoru za taloženje, piramidalni rast nije bio dovoljan da se poveća sadržaj čestica u prevlaci (tabela 12). Najverovatniji razlog je lako uklanjanje velikih aglomerata sa površine katode mikro-turbulencijama rastvora, koje nastaju kao posledica primenjenog ultrazvuka (šematski prikazano na slici 60). Na osnovu proračuna veličine kristalita potvrđeno je da su kompozitne prevlake nanokristalne. Ugrađivanje CeO<sub>2</sub> čestica u Zn-Co matricu dovelo je do male promene veličine zrna. Naime, izračunata veličina kristalita Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> prah) i Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> sol) kompozitnih prevlaka taloženih uz magnetno mešanje je 28 nm i 26 nm, redom. Kada je primenjen ultrazvuk snage  $20 \text{ W cm}^{-2}$  veličina kristalita smanjila se na 21 nm za Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> prah)



i 20 nm za Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> sol). Povećanje ultrazvučne snage (30 W cm<sup>-2</sup>) dovelo je do povećanja veličine kristalita na 29 nm i 25 nm za Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> prah) i Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> sol), redom.



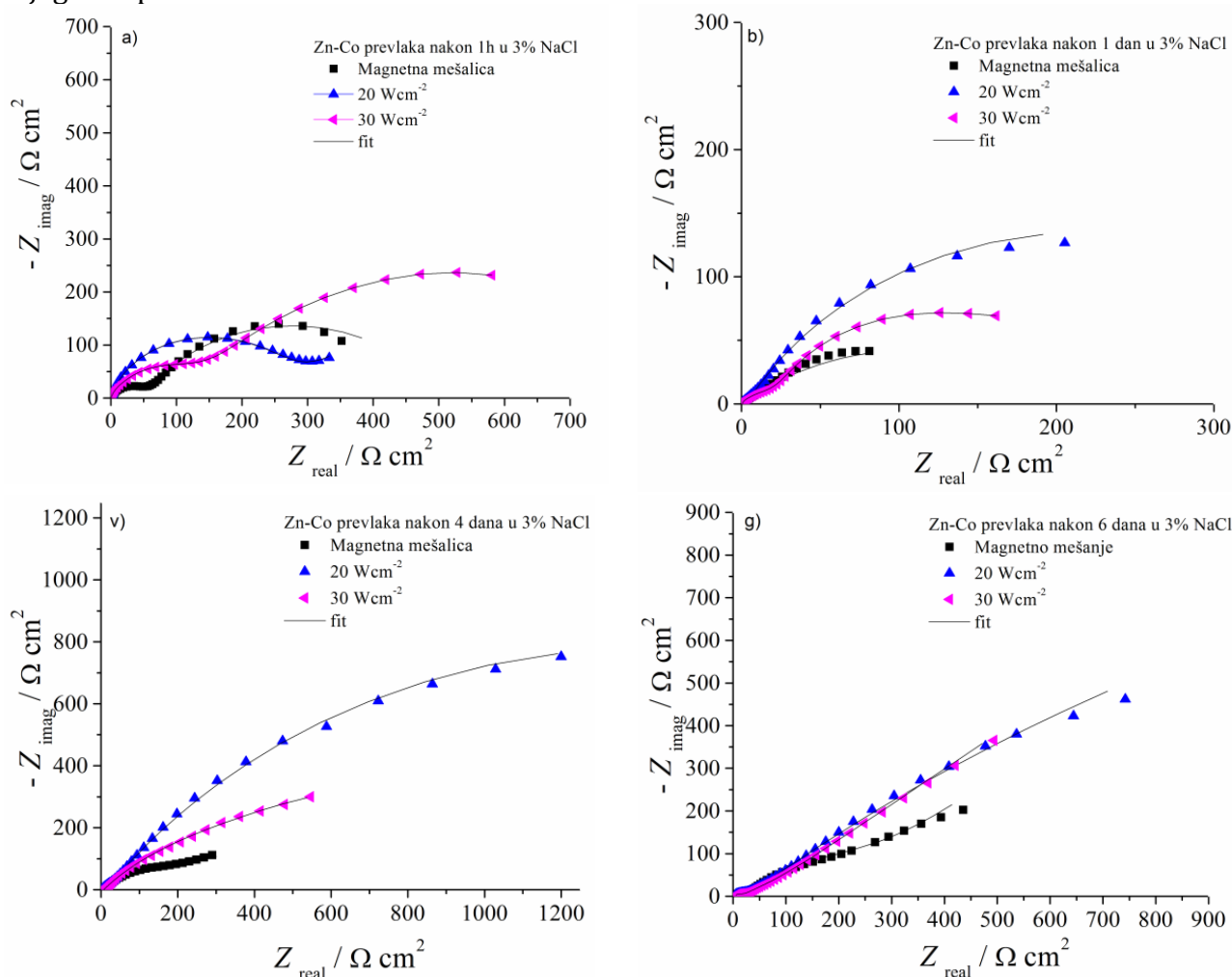
Slika 59. Izračunate vrednosti relativnog teksturnog koeficijenta ( $RTC_{(hkl)}$ ) za: a) Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> prah), b) Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> sol) taloženih uz različite načine mešanja.



Slika 60. Šematski prikaz veze između: a) piramidalne (101) i b) bazalne (001) tekture i ugradnje čestica.

### 4.6.3. Uticaj primenjene snage ultrazvuka na korozionu otpornost Zn-Co i Zn-Co-CeO<sub>2</sub> prevlaka

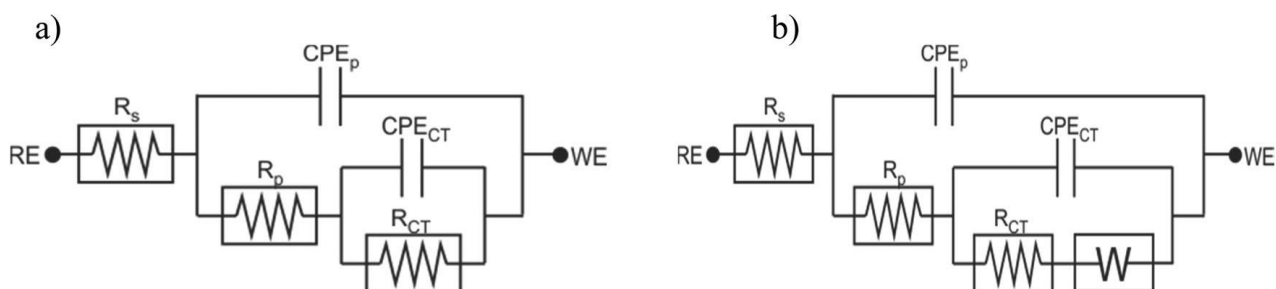
Koroziona stabilnost Zn-Co prevlaka ispitivana je metodom spektroskopije elektrohemijske impedanse tokom vremena delovanja 3% NaCl rastvora. Nyquist-ovi dijagrami prikazani su na slici 61.



Slika 61. Nyquist-ovi dijagrami Zn-Co prevlaka taloženih pri različitim uslovima mešanja tokom: a) 1 sat, b) 1 dan, v) 4 dana i g) 6 dana u 3% NaCl.

Sa Nyquist-ovih dijagrama mogu se zapaziti neke razlike nakon 1h i 24h Zn-Co prevlake u rastvoru NaCl. Naime, nakon 1h u NaCl, na dijagramu se jasno vide dva polukruga (slika 61a), dok je nakon 24h izražen manji, ne-idealni kapacitivni polukrug (slika 61b), kojise može pripisati smanjenoj stabilnosti, poroznoj strukturi i rastvaranju prevlake. Veći prečnik polukruga Zn-Co prevlake taložene uz ultrazvučno mešanje u odnosu na prevlake taložene uz magnetno mešanje ukazuju da primena US dovodi do povećanja korozione otpornosti Zn-Co prevlaka. Da bi se dobili svi parametri elektrohemijskih procesa na granicama površine elektrolit/prevlaka i prevlaka/supstrat, SEI rezultati su fitovani uz pretpostavljena dva ekvivalentna električna kola, koja su data šematski na slici 62. Elementi ekvivalentnog

električnog kola su:  $R_s$  - otpor elektrolita;  $R_p$  - otpornost prevlake;  $CPE_p$  je konstantni fazni element koji se odnosi na kapacitivnost prevlake, a  $CPE_{dl}$  je fazni element koji se odnosi na kapacitivnost dvojnog sloja.  $CPE_{dl}$  vezan je paralelno sa otporom prenosu naelektrisanja na površini elektrode,  $R_{ct}$ . Element  $W$  je Warburgova impedancija za difuziju.



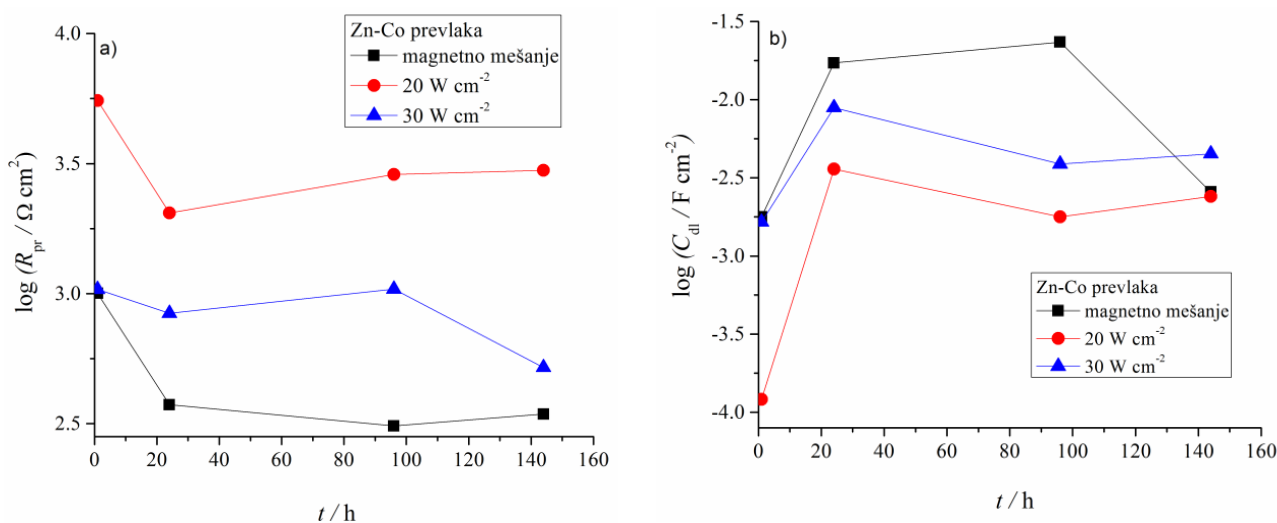
Slika 62. Ekvivalentna električna kola (EEK) koja opisuju proces korozije Zn-Co prevlaka u NaCl, za: a) za kraće i b) duže vreme izlaganja korozionom mediju, RE-referentna elektroda, WE-radna elektroda.

Za opisivanje realnih korozionih sistema, CPE se obično koristi umesto kapacitivnosti. CPE i impedansa CPE može se dobiti sledećom jednačinom:

$$Z_{CPE} = Y_o(w'')^{n-1} \quad (42)$$

gde je  $Y_o$  - kapacitet,  $w''$  - je frekvencija na kojoj imaginarni deo impedanse ima maksimum. Faktor  $n$  odnosi se neujednačenu raspodelu struje, kao rezultat površinske hrapavosti ili defekata, pa CPE može predstavljati idealni kondenzator za  $n = 1$  ili otpornik za  $n = 0$  i Warburgova impedansa za  $n = 0,5$  [109]. EEK predstavljeno na slici 62a opisuje koroziono ponašanje Zn-Co prevlake, taložene uz magnetno mešanje, i prevlake taložene uz mešanje većom snagom ultrazvuka ( $30 \text{ W cm}^{-2}$ ) tokom 3 dana u rastvoru NaCl. Isto kolo dobro opisuje koroziono ponašanje Zn-Co prevlake dobijene uz US mešanje snagom  $20 \text{ W cm}^{-2}$  tokom 5 dana u 3% NaCl. Procesi difuzije kroz sloj korozionih produkata i prevlaku javljaju se nakon 4 dana u rastvoru NaCl za prevlake taložene uz magnetno mešanje i US mešanje snage  $30 \text{ W cm}^{-2}$ , a za prevlake taložene uz US mešanje snage  $20 \text{ W cm}^{-2}$  nakon 6 dana (EEK na slici 62b). Dobijeno je dobro slaganje između snimljenih i fitovanih podataka ( $\chi^2 \sim 10^{-4}$ ) što znači da pretpostavljena EEK dobro opisuje koroziono ponašanje legura u rastvoru NaCl. Vrednost otpornosti elektrolita bila je skoro ista za sve uzorke, jer je za svako merenje korišćen isti elektrolit i ista koroziona ćelija. Ukupna polarizaciona otpornost  $R_{pr}$  predstavlja zbir polarizacione otpornosti prevlake ( $R_p$ ) i otpora prenosa naelektrisanja ( $R_{ct}$ ) i definiše antikorozijska svojstva prevlaka [185]. Određene vrednosti  $R_{pr}$  i kapacitivnosti dvojnog sloja ( $C_{dl}$ ) u zavisnosti od vremena izlaganja prevlaka korozionom mediju date su na slici 63. Ukupna polarizaciona otpornost svih prevlaka opada naglo u prvih 24h u NaCl, što je povezano sa intenzivnim rastvaranjem cinka, što potvrđuje protektorski tip zaštite [186]. Tokom daljeg vremena izlaganja Zn-Co prevlaka taloženih uz magnetno mešanje korozionom mediju dolazi do uspostavljanja platoa skoro konstantne vrednosti  $R_{pr}$ . Ukupna polarizaciona otpornost Zn-Co prevlaka, taloženih uz US mešanje, raste tokom do 96h u NaCl, zbog stvaranja

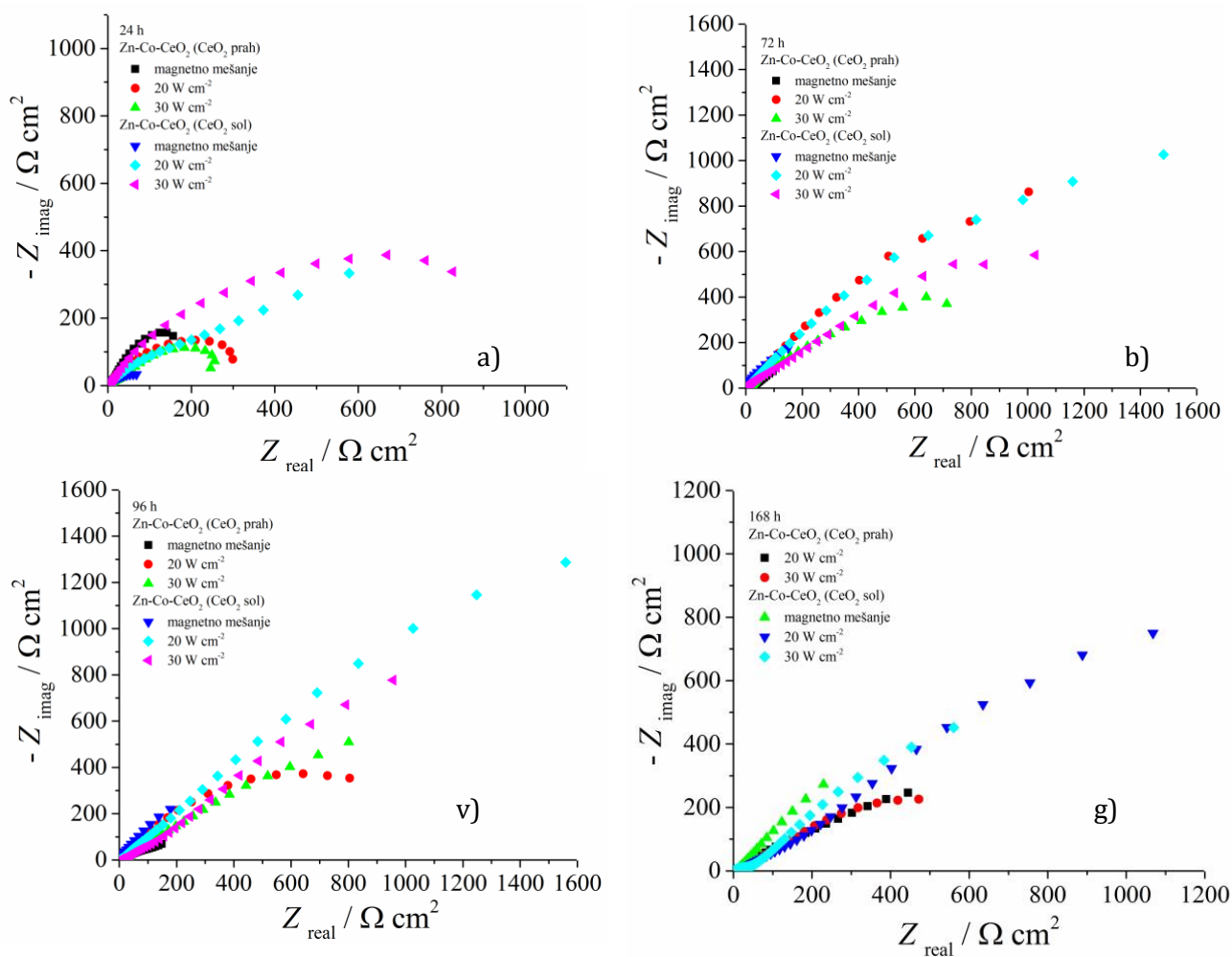
stabilnog sloja korozionih produkata. Naime, usled korozije Zn-Co legure, dolazi do preferencijalnog rastvaranja Zn u NaCl rastvoru, što dovodi do formiranja različitih korozionih produkata, kao što su ZnO, Zn(OH)<sub>2</sub> i Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O. Stvaranje ovog pasivnog, zaštitnog sloja složenog sastava dovodi do usporavanja elektrohemijske korozije. Nakon 96h u rastvoru NaCl, vrednost  $R_{pr}$  za Zn-Co prevlaku, taloženu uz mešanje US snage 30 W cm<sup>-2</sup>, počinje da opada, što znači da procesi korozije napreduju i da prevlaka gubi svoja zaštitna svojstva. S druge strane, vrednosti  $R_{pr}$  za Zn-Co prevlaku, taloženu uz mešanje US snage 20 W cm<sup>-2</sup> zadržavaju konstantnu vrednost tokom 6 dana (144h), što ukazuje na bolju korozionu otpornost ovih prevlaka. Kapacitivnost dvojnog sloja (slika 63b) raste tokom prvih 24h izlaganja Zn-Co prevlaka rastvoru NaCl usled prodiranja elektrolita kroz prevlaku. Zanimljivo je da se  $C_{dl}$  vrednosti Zn-Co prevlake, taložene uz magnetno mešanje, smanjuju nakon 96h u NaCl. Međutim, Varburgova impedansa je uočena nakon 96h što ukazuje na to da je sistem pod difuzionom kontrolom, te je smanjenje vrednosti  $C_{dl}$  verovatno posledica ograničene difuzije jona do površine supstrata, što se ogledalo blagim porastom  $R_{pr}$  vrednosti [187]. Na osnovu predstavljenih rezultata može se zaključiti da je upotreba ultrazvuka tokom taloženja dovela do povećanja korozione otpornosti Zn-Co prevlaka, u odnosu na magnetno mešanje. Zn-Co prevlake taložene uz US mešanje snage 20 W cm<sup>-2</sup> pokazale su se kao koroziono najpostojanije, što je bilo i očekivano usled najhomogenije i najkompaktnije strukture i najmanje veličine kristalnih zrna, što je dovelo do stvaranja ujednačenog zaštitnog sloja sa dobrim barijernim svojstvima.



Slika 63. Ukupna polarizaciona otpornost,  $R_{pr}$ , i kapacitivnost dvojnog sloja,  $C_{dl}$ , Zn-Co prevlaka u zavisnosti od vremena delovanja 3% NaCl.

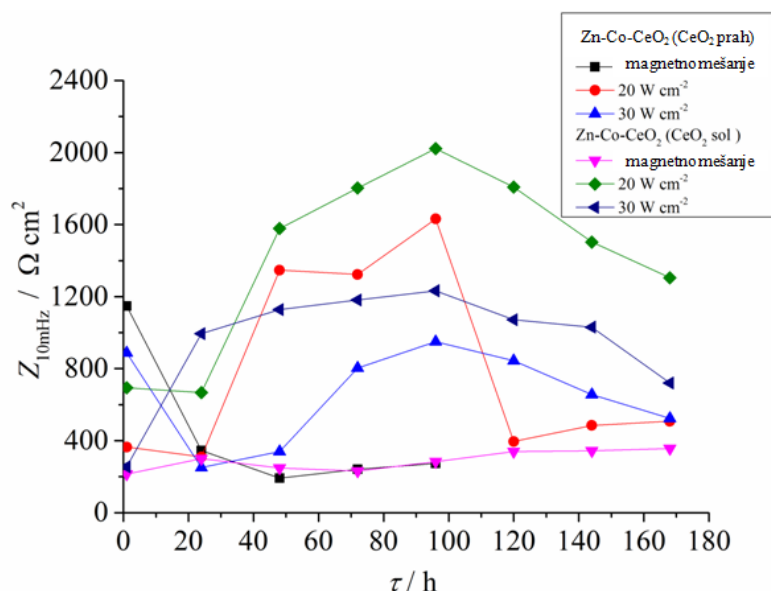
Koroziona otpornost Zn-Co-CeO<sub>2</sub> kompozitnih prevlaka ispitivana je spektroskopijom elektrohemijske impedanse, ali i polarizacionim merenjima u 3% NaCl. Spektroskopija elektrohemijske impedanse praćena je tokom 7 dana (168h) izlaganja kompozitnih prevlaka rastvoru NaCl. U slučaju Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> prah) kompozitne prevlake taložene uz magnetno mešanje, SEI snimanja su prekinuta nakon 4 dana zbog pojave tragova crvene rđe na površini prevlake. Tragovi crvene rđe ukazuju na koroziju supstrata, što znači da je prevlaka u

potpuno izgubila zaštitna svojstva. Nyquist-ovi dijagrami kompozitnih prevlaka prikazani su na slici 64.



Slika 64. Nyquist dijagrami Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> prah) i Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> sol) prevlaka u zavisnosti od vremena izlaganja rastvoru 3% NaCl.

Prečnik polukruga impedanse Zn-Co-CeO<sub>2</sub> kompozitnih prevlaka taloženih uz magnetno mešanje bio je najmanji i povećanjem vremena izloženosti prevlaka rastvoru NaCl sve više se smanjivao, što ukazuje na loša zaštitna svojstva, bez obzira na izvor čestica. Ovako brz gubitak zaštitnih svojstava posledica je lakog prodora elektrolita kroz prevlaku usled njene porozne strukture i heterogene morfologije (slika 54a,b,e,ž). Prečnik impedansnog polukruga za nanokompozitne prevlake taložene uz US mešanje povećavao se tokom vremena izlaganja korozijskom mediju, što ukazuje na dobra antikorozivna svojstva ovih prevlaka. Sve kompozitne prevlake pokazale su do pet puta veće vrednosti impedanse u odnosu na čistu leguru Zn-Co, dobijenu pri istim uslovima. Kako vrednosti impedanse na malim frekvencama opisuju elektrohemijske procese na granici čelik/prevlaka, kao što je formiranje sloja korozijskih produkata koju mogu sprečiti difuziju korozijskih agensa i usporiti propadanje supstrata, analiziranje vrednosti  $Z_{10\text{mHz}}$  može dati korisne informacije o korozijskoj stabilnosti sistema. Vrednosti  $Z_{10\text{mHz}}$  tokom vremena izlaganja prevlaka korozijskom mediju date su na slici 65.

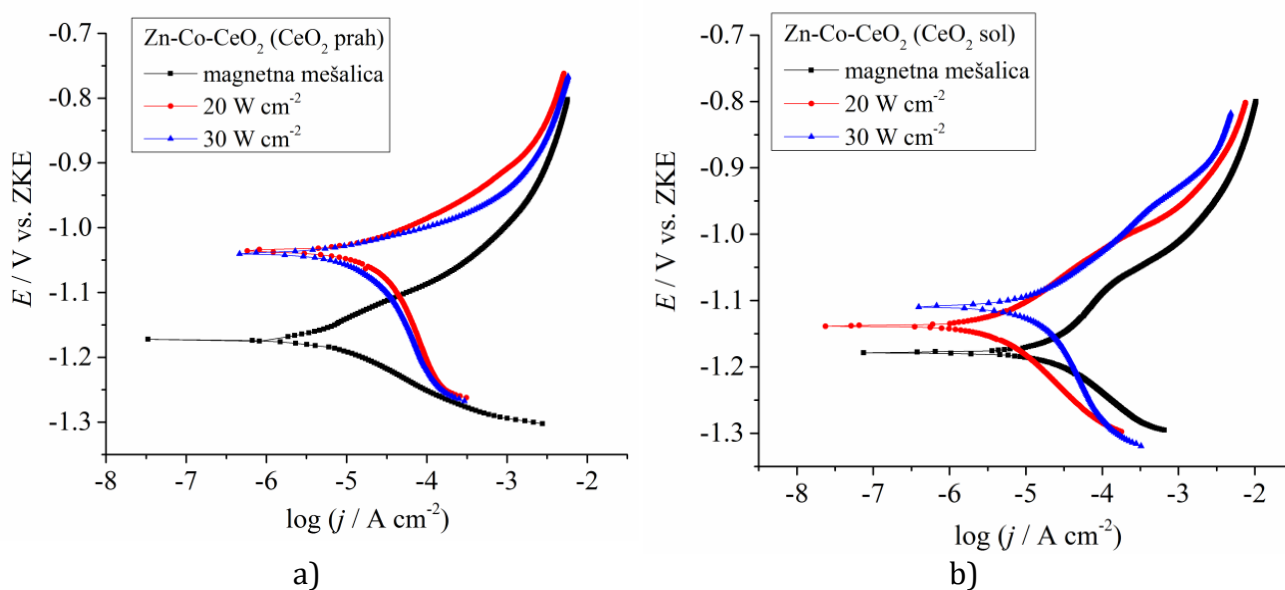


Slika 65. Vrednosti  $Z_{10\text{mHz}}$  za Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> prah) i Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> sol) prevlake u zavisnosti od vremena izlaganja rastvoru 3% NaCl.

Kako se sa slike 65. može videti sve prevlake pokazuju blago smanjenje  $Z_{10\text{mHz}}$  vrednosti nakon prvih 24h u NaCl, osim prevlaka taloženih uz US mešanje najvećom snagom (30 W cm<sup>-2</sup>). Prevlake taložene uz magnetno mešanje pokazuju najmanju  $Z_{10\text{mHz}}$  vrednost kroz čitav period izlaganja korozionom mediju, bez obzira na izvor čestica. Kao što je već pomenuto, razlog za lošu korozionu postojanost je loša kompaktnost prevlaka. Međutim, Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> sol) prevlaka bila je 3 dana duže u korozionom mediju bez pojave crvene rđe u odnosu na Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> prah) prevlaku. Ugradnja manjih CeO<sub>2</sub> čestica, koje su dobro dispergovane u prevlaci i mogu da delom blokiraju difuziju korozionih agensa kroz prevlaku, razlog je produženog veka trajanja Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> sol) prevlaka u rastvoru NaCl. Međutim, postojanje nesavršenosti u prevlakama takođe bitno utiče na brzinu korozije (npr. poroznost, kristalni defekti, šupljine itd.), što se u slučaju prevlake taložene magnetnim mešanjem odrazilo na niske  $Z_{10\text{mHz}}$  vrednosti. Ultrazvučno taložene prevlake pokazale su povećanje  $Z_{10\text{mHz}}$  vrednosti nakon 24h u NaCl, što je posebno bilo izraženo u slučaju primene 20 W cm<sup>-2</sup> snage US, bez obzira na izvor čestica. Vrednosti  $Z_{10\text{mHz}}$  Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> sol, 20 W cm<sup>-2</sup>) prevlaka raste tokom 96h u NaCl do ~ 2000 Ω cm<sup>2</sup>, što je 4 puta veća vrednost u odnosu na prevlake dobijene uz magnetno mešanje (dostižu plato ispod 400Ω cm<sup>2</sup>), a daljim izlaganjem rastvoru NaCl, vrednosti  $Z_{10\text{mHz}}$  se smanjuju. Međutim, bez obzira na smanjenje  $Z_{10\text{mHz}}$  vrednosti nakon 96h, otpornost na koroziju Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> sol, 20 W cm<sup>-2</sup>) prevlaka je ostala znatno veća u odnosu na sve ostale ispitivane kompozite prevlake. Ove prevlake imale su homogeniju i kompaktniju strukturu, ali i veći sadržaj cerijuma, u odnosu na Zn-Co-CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> prah) prevlake. Do naglog povećanja  $Z_{10\text{mHz}}$  vrednosti nakon početka korozije (tokom prvih 24h) došlo je usled efekta samozalečenja uprisustvu CeO<sub>2</sub> čestica [165]. Kao što je pomenuto, CeO<sub>2</sub> čestice difunduju i talože se na aktivnim korozionim mestima i na taj način smanjuju proces korozije. Ovaj fenomen nije primećen kod Zn-Co legura, što potvrđuje da prisustvo CeO<sub>2</sub> dovodi do poboljšanja zaštite od korozije Zn-Co matrice. Na osnovu rezultata spektroskopije elektrohemijske impedanse, može se zaključiti da je do samozalečenja došlo i

kod drugih ultrazvučno taloženih prevlaka (slike 64 i 65), ali je efekat bio manje izražen, jer otpornost na koroziju zavisi od sadržaja  $\text{CeO}_2$  čestica i morfologije prevlake. Dakle, prisustvo  $\text{CeO}_2$  čestica u kompozitnim prevlakama sa Zn-Co matricom dovodi do povećanja barijernih svojstva kompozitnih prevlaka, ali i do efekta samozalečenja, čime se produžava vek trajanja kompozitnih prevlaka u odnosu na Zn-Co leguru.

Koroziona postojanost kompozitnih prevlaka analizirana je i polarizacionim merenjima. Tafelovi polarizacioni dijagrami za sve ispitivane kompozitne prevlake dati su na slici 66. Ekstrapolacijom Tafelovih dijagrama određene su vrednosti gustine struje korozije ( $j_{\text{corr}}$ ) i korozionog potencijala ( $E_{\text{corr}}$ ) i prikazani su u tabeli 13. Korozioni potencijal Zn-Co- $\text{CeO}_2$  ( $\text{CeO}_2$  prah) prevlake, taložene uz magnetno mešanje, pomeren je prema pozitivnijim vrednostima, sa  $-1,168$  V na  $-1,035$  V i  $-1,038$  V kada je mešanje vršeno ultrazvukom snage  $20 \text{ W cm}^{-2}$  i  $30 \text{ W cm}^{-2}$ , redom. Gustina struje korozije smanjila se sa  $12,7 \mu\text{m cm}^{-2}$  (magnetno mešanje) na  $9,57 \mu\text{m cm}^{-2}$  primenom  $20 \text{ W cm}^{-2}$  US. Za prevlake Zn-Co- $\text{CeO}_2$  ( $\text{CeO}_2$  sol) određene su najmanje vrednosti gustine struje korozije, što ukazuje na njihovu veću korozionu postojanost. Najmanja vrednost gustine struje,  $3,15 \mu\text{m cm}^{-2}$ , određena je za prevlake Zn-Co- $\text{CeO}_2$  ( $\text{CeO}_2$  sol) taložene uz mešanje US snage  $20 \text{ W cm}^{-2}$ . Na osnovu ranije predstavljenih gustina struje korozije prevlaka dobijenih uz mešanje ultrazvukom koji stvara ultrazvučno kupatilo, može se zaključiti da je ultrazvučna sonda bolji izvor ultrazvuka kada se žele dobiti Zn-Co- $\text{CeO}_2$  kompozitne prevlake sa poboljšanom korozionom postojanošću. Rezultati polarizacionih merenja potvrđuju rezultate dobijene spektroskopijom elektrohemijske impedanse.



Slika 66. Tafel polarizacioni dijagrami: a) Zn-Co- $\text{CeO}_2$  ( $\text{CeO}_2$  prah) i b) Zn-Co- $\text{CeO}_2$  ( $\text{CeO}_2$  sol) kompozitnih prevlaka.

Predstavljeni rezultati pokazuju da se upotrebom  $\text{CeO}_2$  sola, kao izvora čestica, i ultrazvuka, kao načina mešanja rastvora za taloženje, dobijaju kompozitne prevlake poboljšane korozione otpornosti, a da povećanjem snage ultrazvuka dolazi do narušavanja svojstva prevlaka.

## 5. ZAKLJUČAK

U ovoj doktorskoj disertaciji, uspešno su elektrohemijski dobijene Zn-Co-CeO<sub>2</sub> nanokompozitne prevlake iz hloridnih rastvora sa različitim izvorima čestica (komercijalni CeO<sub>2</sub> prah i sintetizovani CeO<sub>2</sub> sol) i uz različite vrste mešanja rastvora za taloženje (magnetna mešalica i ultrazvučno mešanje). Dva različita izvora ultrazvuka su korišćena: ultrazvučno kupatilo i ultrazvučna sonda. Kada je ultrazvučna sonda korišćena kao izvor ultrazvuka, različite snage mešanja su ispitivane: 20 i 30 W cm<sup>-2</sup>. Ispitan je uticaj načina mešanja elektrolita na stabilnost rastvora za taloženje, uticaj vrste čestica, njene koncentracije i načina mešanja na svojstva dobijenih kompozitnih prevlaka. Na osnovu rezultata velikog broja fizičko-hemijskih metoda karakterizacije korišćenih čestica i dobijenih prevlaka, mogu se doneti sledeći zaključci:

- Kao izvor čestica CeO<sub>2</sub> u rastvoru za taloženje nanokompozitnih Zn-Co-CeO<sub>2</sub> prevlaka uspešno su korišćeni i komercijalni CeO<sub>2</sub> prah i sintetizovani CeO<sub>2</sub> sol, dobijen metodom forsirane hidrolize. Na osnovu SEM i TEM rezultata zaključeno je da su CeO<sub>2</sub> čestice sferičnog oblika, nanometarske veličine, pri čemu je veličina čestica sola bila manja u odnosu na komercijalni prah. Takođe, utvrđeno je da komercijalni prah ima veliki afinitet ka aglomeraciji čestica, znatno veći u odnosu na sintetizovane čestice sola. XRD analizom potvrđena je nanometarska veličina čestica i utvrđena fluoritska kristalna struktura CeO<sub>2</sub> sa prostorno centriranom kubnom rešetkom. Pored refleksija koje odgovaraju CeO<sub>2</sub>, druge refleksije nisu detektovane što je ukazivalo na veliku čistoću korišćenih čestica. Takođe, i XRD analiza je potvrdila manju veličinu kristalita sintetizovanih čestica u odnosu na komercijalni prah.
- Kako je većina praktičnih primena CeO<sub>2</sub> čestica zasnovana na mogućnosti redukcije Ce<sup>4+</sup> do Ce<sup>3+</sup> jona, XPS metodom je utvrđeno prisustvo oba valentna stanja u sintetizovanim česticama CeO<sub>2</sub>. Određena količina Ce<sup>3+</sup> jona je 27%, a Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup> odnos bio je 0,37.
- UV-vis metodom snimljeni su difuziono-refleksioni spektri i određen je energetski procep CeO<sub>2</sub> čestica, koji je kod čestica komercijalnog praha iznosio je 3,20 eV, dok je vrednost energetskog procepa sintetizovanih čestica CeO<sub>2</sub> bila 3,80. Povećanje vrednosti energetskog procepa (plavi pomak u spektru) čestica sola u odnosu na prah, posledica je efekta kvantnog ograničenja koji se javlja kada je veličina čestica oko nekoliko nanometara. Sa smanjenjem veličine čestica povećava se količina Ce<sup>3+</sup> jona, te se kao posledica promene valentnosti cerijuma javlja efekat elektrostatičkog potencijala koji uzrokuje povećanje vrednosti energetskog procepa.
- Metodom dinamičkog rasejanja svetlosti (DLS) određena je raspodela veličina čestica i indeks polidisperznosti sekundarnih faza (cerijum(IV)-oksid prah i sol) u destilovanoj vodi i u rastvoru za taloženje, uz ultrazvučno mešanje i magnetno mešanje. Na osnovu DLS rezultata i vizuelne kontrole utvrđeno je da je stabilnost vodenih, ali i rastvora za taloženje u kojima je kao izvor čestica korišćen CeO<sub>2</sub> sol, veća u odnosu na stabilnost rastvora sa komercijalnim CeO<sub>2</sub> prahom. Takođe, rezultati su pokazali da primena



- ultrazvuka, kao načina mešanja, mnogo efikasnije sprečava aglomeraciju čestica u odnosu na magnetnu mešalicu.
- Na osnovu polarizacionih krivi taloženja utvrđeno je da prisustvo čestica u rastvoru za taloženje ne menja mehanizam taloženja Zn-Co matrice, koja se bez obzira na izvor čestica, taloži anomalno. Međutim, pri taloženju kompozita na polarizacionim krivim u oblasti potencijala od  $-1,05$  V do  $-1,25$  V, gustina struje bila je veća u odnosu na gustinu struje u istoj oblasti potencijala pri taloženju Zn-Co prevlake. Kako se određena količina jona metala adsorbuje na oksidnim česticama, njihov transport prema katodi bio je brži u poređenju sa samom difuzijom neadsorbovanih jona metala, usled čega je došlo do povećavanja koncentracije jona metala u prikatodnom sloju i posledičnog povećanja gustine struje taloženja.
  - Gustina struje taloženja ima veliki uticaj na morfologiju, hemijski sastav i koroziону postojanost kompozitnih prevlaka, bez obzira na izvor čestica i način mešanja. Talozenje kompozitnih prevlaka manjim gustinama struje dovelo je do stvaranja sitnozrnijih prevlaka, dobre adhezije za supstrat i dobre kompaktnosti. Povećanjem gustine struje taloženja dolazi do stvaranja neravnomerne prevlake, manje kompaktnosti i sa vidljivom poroznošću na površini, usled neravnomerne raspodele gustine struje i intenzivnog izdvajanja vodonika. Takođe, povećanje gustine struje taloženja kompozitnih prevlaka dovodi do smanjenja sadržaja  $\text{CeO}_2$  čestica u prevlaci, dok je najveći sadržaj  $\text{CeO}_2$  čestica postignut taloženjem kompozitnih prevlaka gustinama struje  $1$  i  $2 \text{ A dm}^{-2}$ . Ultrazvučno mešanje (utrazvučno kupatilo) rastvora za taloženje pozitivno je uticalo na morfologiju kompozitnih prevlaka i sadržaj čestica, u odnosu na magnetnu mešalicu. Zaštitna svojstva kompozitne prevlake određena su uzajamnim delovanjem hemijskog sastava i morfologije prevlake, te su koroziono najpostojanije prevlake u  $3\%$  NaCl dobijene taloženjem gustinom struje  $2 \text{ A dm}^{-2}$  i uz mešanje rastvora za taloženje ultrazvukom.
  - Povećanje koncentracije  $\text{CeO}_2$  čestica u rastvoru za taloženje nije značajno uticalo na ugradnju čestica, a imalo je negativan uticaj na morfologiju i koroziону postojanost prevlaka. Povećanjem koncentracije čestica dolazi do intenzivnije aglomeracije čestica, a ugradnja velikih aglomerata u prevlaku dovodi do stvaranja defekata u prevlaci, te i lakog prodiranja koroziönog medija kroz prevlaku i napredovanja koroziije. Optimalna koncentracija čestica u rastvoru za taloženje bila je  $2 \text{ g dm}^{-3}$ .
  - Kompozitne prevlake, bez obzira na izvor čestica ili način mešanja, pokazuju bolja koroziönna svojstva u odnosu na Zn-Co leguru. Ugradnja čestica u Zn-Co leguru dovodi do promene morfologije prevlake, iz karfiolaste strukture u koralnu strukturu.
  - Rezultati spektroskopije elektrohemijske impedanse, praćeni tokom vremena izlaganja kompozitnih prevlaka rastvoru  $3\%$  NaCl, pokazuju da kompozitne prevlake imaju samozalećujući efekat, koji je znatno izraženiji kod prevlaka taloženih iz rastvora gde je kao izvor čestica korišćen  $\text{CeO}_2$  sol. Efekat samozalećenja Zn-Co- $\text{CeO}_2$  ( $\text{CeO}_2$  sol) prevlaka potvrđen je i skeniranjem potencijala po površini prevlake, sa i bez veštačkog defekta na površini. Izračunata efikasnost samozalećenja defekta nakon  $2$  časa u  $3\%$  NaCl je  $73,28\%$ .

- Predloženi su različiti mehanizmi efekta samozalečenja, koji pokazuju Zn-Co-CeO<sub>2</sub> kompozitne prevlake. Čestice CeO<sub>2</sub> mogu da difunduju i istalože se na aktivnim mestima korozije na čeliku. Pored toga, može doći do redukcije CeO<sub>2</sub> u Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u korozionom medijumu, a Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, kao rastvorljivo jedinjenje, disosuje do Ce<sup>3+</sup> jona u rastvoru koji je odgovoran za efekat samozalečenja. Rezultati XPS merenja pokazali su da Ce<sup>3+</sup> joni postoje u sintetizovanim nanočesticama sola. Joni Ce<sup>3+</sup> difunduju do područja defekta i formiraju termodinamički povoljnija jedinjenja - cerijum-hidroksid (Ce(OH)<sub>4</sub>) i oksid CeO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. Redukcijom kiseonika nastaju OH<sup>-</sup> joni na površini defekta, povećavajući lokalno pH, prema Pourbaix-ovom dijagramu, ubrzano se stvaraju Ce(OH)<sub>4</sub> i CeO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, kao stabilni oblici. Taloženje CeO<sub>2</sub> zajedno sa drugim proizvodima korozije na korodirajućim mestima, vremenom rekonstruiše zaštitni film, usled čega se usporava napredovanje korozije.
- Upotrebom ultrazvučne sonde, kao izvora ultrazvuka, dolazi do poboljšanja morfolologije i korozione postojanosti i matrice i kompozitne prevlake. Ultrazvuk primenjen tokom taloženja prevlaka dovodi do promene teksture prevlake, pri čemu se favorizuje piramidalan rast prevlaka. Prevelika snaga ultrazvuka, 30 W cm<sup>-2</sup>, dovodi do pogoršanja morfolologije i korozione postojanosti prevlaka Zn-Co i Zn-Co-CeO<sub>2</sub> prevlaka.
- Taloženje kompozitnih prevlaka gustinom struje 2 A dm<sup>-2</sup> iz rastvora sa CeO<sub>2</sub> solom, kao izvorom čestica, i uz mešanje ultrazvukom snage 20 W cm<sup>-2</sup>, dovodi do stvaranja prevlaka najboljih svojstava i najveće korozione postojanosti.

## 6. LITERATURA

1. Pavlović, M., Stanojević, D., Mladenović, S., *Korozija i zaštita materijala*. Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Zvornik, 2010.
2. Vujović, V., *Korozija i tehnologija zaštite metala*. Vojna akademija: Beograd, 2002.
3. Bajat, J. B.; Mišković-Stanković, V.; Maksimović, M. D.; Dražić, D. M.; Zec, S., Electrochemical deposition and characterization of Zn-Co alloys and corrosion protection by electrodeposited epoxy coating on Zn-Co alloy. *Electrochimica acta* **2002**, 47, (25), 4101-4112.
4. Mladenović, S., *Korozija materijala*. Tehnološko-metalurški fakultet: Beograd, 1990.
5. Diafi, M.; Temam, E. G.; Gasmi, B.; Benramache, S.; Adaika, M. L., Study of Zn-Ni Alloy Coatings Modified by Nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particles Incorporation. **2018**.
6. Hovestad, A.; Janssen, L., Electrochemical codeposition of inert particles in a metallic matrix. *Journal of Applied Electrochemistry* **1995**, 25, (6), 519-527.
7. Clyne, T., An Introductory Overview of MMC Systems, Types, and Developments. In *Comprehensive Composite materials*, Elsevier: 2004; Vol. Vol 3.
8. Nishida, Y., *Introduction to Metal Matrix Composites: Fabrication and Recycling*. Springer: Japan, 2013.
9. Karimzadeh, A.; Aliofkhazraei, M.; Walsh, F. C., A review of electrodeposited Ni-Co alloy and composite coatings: Microstructure, properties and applications. *Surface and Coatings Technology* **2019**, 372, 463-498.
10. Zheng, H.-y.; An, M.-z.; Lu, J.-f., Surface characterization of the Zn-Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite coating fabricated under ultrasound condition. *Applied Surface Science* **2008**, 254, (6), 1644-1650.
11. Ridošić, M.; Salicio-Paz, A.; García-Lecina, E.; Zabinski, P.; Živković, L. S.; Bajat, J. B., The effect of the ultrasound agitation and source of ceria particles on the morphology and structure of the Zn-Co-CeO<sub>2</sub> composite coatings. *Journal of Materials Research and Technology* **2021**.
12. García-Lecina, E.; García-Urrutia, I.; Díez, J.; Morgiel, J.; Indyka, P., A comparative study of the effect of mechanical and ultrasound agitation on the properties of electrodeposited Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology* **2012**, 206, (11-12), 2998-3005.
13. Shourgeshty, M.; Aliofkhazraei, M.; Karimzadeh, A., Study on functionally graded Zn-Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings fabricated by pulse-electrodeposition. *Surface Engineering* **2019**, 35, (2), 167-176.
14. Tuaweri, T. J.; Jombo, P. P.; Okpala, A. N., Corrosion resistance characteristics of Zn-Ni/SiO<sub>2</sub> composite coatings. *International Journal of Advanced Science and Engineering* **2014**, 3, (2), 1-12.
15. Zheng, H.-Y.; An, M.-Z., Electrodeposition of Zn-Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite coatings under ultrasound conditions. *Journal of Alloys and Compounds* **2008**, 459, (1), 548-552.
16. Tulio, P. C.; Carlos, I. A., Effect of SiC and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles on the electrodeposition of Zn, Co and ZnCo: II. Electrodeposition in the presence of SiC and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and production of ZnCo-SiC and ZnCo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings. *Journal of Applied Electrochemistry* **2009**, 39, (8), 1305-1311.
17. Bajat, J. B., *Prevlake legura cinka-elektrohemijsko dobijanje i korozijska stabilnost*. SITZAM: Beograd, 2009.

18. Zanella, C.; Rossi, S.; Deflorian, F., Metal-Matrix Nanocomposite Coatings Produced by Electrodeposition. In *Green Corrosion Chemistry and Engineering: Opportunities and Challenges*, Sharma, S. K., Ed. Wiley: 2012.
19. Kuo, S.-L.; Chen, Y.-C.; Ger, M.-D.; Hwu, W.-H., Nano-particles dispersion effect on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings. *Materials Chemistry and Physics* **2004**, *86*, (1), 5-10.
20. Chen, L.; Wang, L.; Zeng, Z.; Zhang, J., Effect of surfactant on the electrodeposition and wear resistance of Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings. *Materials Science and Engineering: A* **2006**, *434*, (1-2), 319-325.
21. Ghaziof, S.; Gao, W., The effect of pulse electroplating on Zn–Ni alloy and Zn–Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings. *Journal of Alloys and Compounds* **2015**, *622*, 918-924.
22. Ghaziof, S.; Kilmartin, P. A.; Gao, W., Electrochemical studies of sol-enhanced Zn–Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite and Zn–Ni alloy coatings. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2015**, *755*, 63-70.
23. Nowak, P.; Socha, R.; Kaisheva, M.; Fransaeer, J.; Celis, J.-P.; Stoinov, Z., Electrochemical investigation of the codeposition of SiC and SiO<sub>2</sub> particles with nickel. *Journal of Applied Electrochemistry* **2000**, *30*, (4), 429-437.
24. Zimmerman, A.; Clark, D.; Aust, K.; Erb, U., Pulse electrodeposition of Ni–SiC nanocomposite. *Materials letters* **2002**, *52*, (1-2), 85-90.
25. Sajjadnejad, M.; Mozafari, A.; Omidvar, H.; Javanbakht, M., Preparation and corrosion resistance of pulse electrodeposited Zn and Zn–SiC nanocomposite coatings. *Applied Surface Science* **2014**, *300*, 1-7.
26. Nemes, P. I.; Lekka, M.; Fedrizzi, L.; Muresan, L. M., Influence of the electrodeposition current regime on the corrosion resistance of Zn–CeO<sub>2</sub> nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology* **2014**, *252*, 102-107.
27. Wu, H.; Wang, L.; Wang, Y.; Guo, S., Microwave absorption properties of CeO<sub>2</sub> and Zn-modified CeO<sub>2</sub> microstructures. *Applied surface science* **2012**, *258*, (24), 10047-10052.
28. Zheng, Z.; Li, N.; Wang, C.-Q.; Li, D.-Y.; Meng, F.-Y.; Zhu, Y.-M., Effects of CeO<sub>2</sub> on the microstructure and hydrogen evolution property of Ni–Zn coatings. *Journal of power sources* **2013**, *222*, 88-91.
29. Fan, X.; Yang, Z.; Long, W.; Yang, B.; Jing, J.; Wang, R., The preparation and electrochemical performances of the composite materials of CeO<sub>2</sub> and ZnO as anode material for Ni–Zn secondary batteries. *Electrochimica Acta* **2013**, *108*, 741-748.
30. Hashimoto, S.; Abe, M., The characterization of electrodeposited Zn–SiO<sub>2</sub> composites before and after corrosion test. *Corrosion Science* **1994**, *36*, (12), 2125-2137.
31. Takahashi, A.; Miyoshi, Y.; Hada, T., Effect of SiO<sub>2</sub> Colloid on the Electrodeposition of Zinc-Iron Group Metal Alloy Composites. *Journal of the Electrochemical Society* **1994**, *141*, (4), 954.
32. Praveen, B. M.; Venkatesha, T. V.; Naik, Y. A.; Prashantha, K., Corrosion behavior of Zn–TiO<sub>2</sub> composite coating. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry* **2007**, *37*, (6), 461-465.
33. Praveen, B.; Venkatesha, T., Electrodeposition and properties of Zn-nanosized TiO<sub>2</sub> composite coatings. *Applied Surface Science* **2008**, *254*, (8), 2418-2424.
34. Zawrah, M., Synthesis and characterization of WC–Co nanocomposites by novel chemical method. *Ceramics international* **2007**, *33*, (2), 155-161.
35. Kumar, C. M. P.; Lakshmikanthan, A.; Chandrashekarappa, M. P. G.; Pimenov, D. Y.; Giasin, K., Electrodeposition Based Preparation of Zn–Ni Alloy and Zn–Ni–WC Nano-Composite Coatings for Corrosion-Resistant Applications. *Coatings* **2021**, *11*, (6), 712.

36. Pena-Munoz, E.; Bercot, P.; Grosjean, A.; Rezrazi, M.; Pagetti, J., Electrolytic and electroless coatings of Ni-PTFE composites: Study of some characteristics. *Surface and Coatings Technology* **1998**, 107, (2-3), 85-93.
37. Yao, Y.; Hu, H.; Zheng, H.; Wei, F.; Gao, M.; Zhang, Y.; Wang, S., Zn-MoS<sub>2</sub> nanocatalysts anchored in porous membrane for accelerated catalytic conversion of water contaminants. *Chemical Engineering Journal* **2020**, 398, 125455.
38. S. Zečević, S. G., B. Nikolić, *Elektrohemijsko inženjerstvo*. Tehnološko-metalurški fakultet: Beograd, 2001.
39. Celis, J.-P.; Roos, J.; Buelens, C., A mathematical model for the electrolytic codeposition of particles with a metallic matrix. *Journal of the Electrochemical Society* **1987**, 134, (6), 1402.
40. Hoffmann, J. E.; Mantell, C. L., Mechanisms of the Codeposition of Aluminas with Electrolytic Copper. *AIME MET SOC TRANS* **1966**, 236, (7), 1015-1024.
41. Guglielmi, N., Kinetics of the deposition of inert particles from electrolytic baths. *Journal of the Electrochemical Society* **1972**, 119, (8), 1009.
42. Celis, J.-P.; Roos, J., Kinetics of the deposition of alumina particles from copper sulfate plating baths. *Journal of the Electrochemical Society* **1977**, 124, (10), 1508.
43. Masuko, N.; Mushiake, K., Electrodeposition of Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composites on Rotating Cylinder Electrodes. *J. Met. Finish. Soc. Jpn.* **1977**, 28, (10), 534-538.
44. Athavala, S.; Totlani, M., Codeposition of anatase titania with copper from acidic copper sulphate bath. *Journal of the Electrochemical Society of India* **1982**, 31, (4), 119-127.
45. Fransaer, J.; Celis, J.-P.; Roos, J., Analysis of the electrolytic codeposition of non-brownian particles with metals. *Journal of the Electrochemical Society* **1992**, 139, (2), 413.
46. Hwang, B. J.; Hwang, C. S., Mechanism of Codeposition of Silicon Carbide with Electrolytic Cobalt. *Journal of The Electrochemical Society* **1993**, 140, (4), 979-984.
47. Vereecken, P. M.; Shao, I.; Searson, P. C., Particle Codeposition in Nanocomposite Films. *Journal of The Electrochemical Society* **2000**, 147, (7), 2572.
48. Bercot, P.; Pena-Munoz, E.; Pagetti, J., Electrolytic composite Ni-PTFE coatings: an adaptation of Guglielmi's model for the phenomena of incorporation. *Surface and Coatings Technology* **2002**, 157, (2-3), 282-289.
49. Walsh, F.; Ponce de Leon, C., A review of the electrodeposition of metal matrix composite coatings by inclusion of particles in a metal layer: an established and diversifying technology. *Transactions of the IMF* **2014**, 92, (2), 83-98.
50. Hovestad, A., Electrochemical deposition of metal matrix composites. **1997**.
51. Hansal, W. E. G.; Sandulache, G.; Mann, R.; Leisner, P., Pulse-electrodeposited NiP-SiC composite coatings. *Electrochimica Acta* **2013**, 114, 851-858.
52. Sajjadnejad, M.; Omidvar, H.; Javanbakht, M.; Pooladi, R.; Mozafari, A., Direct current electrodeposition of Zn and Zn-SiC nanocomposite coatings. *Transactions of the IMF* **2014**, 92, (4), 227-232.
53. Hovestad, A.; Janssen, L. J., Electroplating of metal matrix composites by codeposition of suspended particles. In *Modern aspects of electrochemistry*, Springer: 2005; pp 475-532.
54. Piñate, S. Control of Particles Codeposition and Strengthening Mechanisms in Nickel Based Nanocomposite Coatings. Jönköping University, Sweden, 2021.
55. Berçot, P.; Takadoun, J., Plating of Nanocomposite Coatings. In *Nanomaterials and Surface Engineering*, 2013; pp 247-270.

56. Soccol, D.; Ntumba-Ngoy, C.; Claessens, S.; Fransaer, J., The Effect of Surface Charge on the Deposition Rate of Particles with Metals. *Journal of The Electrochemical Society* **2014**, 161, (12), D601.
57. Bund, A.; Thiemig, D., Influence of bath composition and pH on the electrocodeposition of alumina nanoparticles and nickel. *Surface and Coatings Technology* **2007**, 201, (16), 7092-7099.
58. Đorđević, S., Maksimović, M., Pavlović, M., Popov, K., *Galvanotehnika*. Tehnička knjiga: Beograd, 1998.
59. Low, C.; Wills, R.; Walsh, F., Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit. *Surface and Coatings Technology* **2006**, 201, (1-2), 371-383.
60. Li, Z.; Wang, J.; Lu, J.; Meng, J., Tribological characteristics of electroless Ni-P-MoS<sub>2</sub> composite coatings at elevated temperatures. *Applied Surface Science* **2013**, 264, 516-521.
61. He, Y.; Wang, S.; Walsh, F.; Chiu, Y.-L.; Reed, P., Self-lubricating Ni-P-MoS<sub>2</sub> composite coatings. *Surface and Coatings Technology* **2016**, 307, 926-934.
62. Gyftou, P.; Pavlatou, E.; Spyrellis, N., Effect of pulse electrodeposition parameters on the properties of Ni/nano-SiC composites. *Applied Surface Science* **2008**, 254, (18), 5910-5916.
63. Gyftou, P.; Stroumbouli, M.; Pavlatou, E.; Spyrellis, N., Electrodeposition of Ni/SiC composites by pulse electrolysis. *Transactions of the IMF* **2002**, 80, (3), 88-91.
64. Pavlatou, E.; Stroumbouli, M.; Gyftou, P.; Spyrellis, N., Hardening effect induced by incorporation of SiC particles in nickel electrodeposits. *Journal of Applied Electrochemistry* **2006**, 36, (4), 385-394.
65. Tuaweri, T. J.; Wilcox, G., Influence of SiO<sub>2</sub> particles on zinc-nickel electrodeposition. *Transactions of the IMF* **2007**, 85, (5), 245-253.
66. Beltowska-Lehman, E.; Indyka, P.; Bigos, A.; Szczerba, M. J.; Kot, M., Ni-W/ZrO<sub>2</sub> nanocomposites obtained by ultrasonic DC electrodeposition. *Materials & design* **2015**, 80, 1-11.
67. Guo, C.; Zuo, Y.; Zhao, X.; Zhao, J.; Xiong, J., The effects of electrodeposition current density on properties of Ni-CNTs composite coatings. *Surface and Coatings Technology* **2008**, 202, (14), 3246-3250.
68. Saha, R.; Khan, T., Effect of applied current on the electrodeposited Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings. *Surface and Coatings Technology* **2010**, 205, (3), 890-895.
69. Tudela, I.; Zhang, Y.; Pal, M.; Kerr, I.; Cobley, A. J., Ultrasound-assisted electrodeposition of composite coatings with particles. *Surface and Coatings Technology* **2014**, 259, 363-373.
70. Li, X. H.; Xue, Y. J.; Zhang, D. Y.; Li, J. S. In *Effect of ultrasound action modes on the oxidation resistance of Ni-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite coatings*, Applied Mechanics and Materials, 2012; Trans Tech Publ: pp 280-283.
71. Lajevardi, S.; Shahrabi, T.; Hasannaemi, V., Synthesis and mechanical properties of nickel-titania composite coatings. *Materials and Corrosion* **2011**, 62, (1), 29-34.
72. Bigos, A.; Beltowska-Lehman, E.; García-Lecina, E.; Bieda, M.; Szczerba, M. J.; Morgiel, J., Ultrasound-assisted electrodeposition of Ni and Ni-Mo coatings from a citrate-ammonia electrolyte solution. *Journal of Alloys and Compounds* **2017**, 726, 410-416.
73. Gyawali, G.; Cho, S.; Woo, D.; Lee, S., Pulse electrodeposition and characterisation of Ni-SiC composite coatings in presence of ultrasound. *Transactions of the IMF* **2012**, 90, (5), 274-281.

74. Dietrich, D.; Scharf, I.; Nickel, D.; Shi, L.; Grund, T.; Lampke, T., Ultrasound technique as a tool for high-rate incorporation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in NiCo layers. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2011**, 15, (5), 1041-1048.
75. Cai, C.; Zhu, X.; Zheng, G.; Yuan, Y.; Huang, X.; Cao, F.; Yang, J.; Zhang, Z., Electrodeposition and characterization of nano-structured Ni–SiC composite films. *Surface and Coatings Technology* **2011**, 205, (11), 3448-3454.
76. Xia, F.-f.; Wu, M.-h.; Wang, F.; Jia, Z.-y.; Wang, A.-l., Nanocomposite Ni–TiN coatings prepared by ultrasonic electrodeposition. *Current Applied Physics* **2009**, 9, (1), 44-47.
77. Zanella, C.; Lekka, M.; Rossi, S.; Deflorian, F., Study of the influence of sonication during the electrodeposition of nickel matrix nanocomposite coatings on the protective properties. **2011**.
78. Qu, N.; Chan, K. C.; Zhu, D., Pulse co-electrodeposition of nano Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> whiskers nickel composite coating. *Scripta Materialia* **2004**, 50, (8), 1131-1134.
79. Xue, Y.-J.; Li, J.-S.; Ma, W.; Duan, M.-D.; Lan, M.-M., Fabrication and wear resistance of Ni–CeO<sub>2</sub> nanocomposite coatings by electrodeposition under ultrasound condition. *International Journal of Surface Science and Engineering* **2010**, 4, (3), 202-213.
80. Lampke, T.; Dietrich, D.; Leopold, A.; Alisch, G.; Wielage, B., Cavitation erosion of electroplated nickel composite coatings. *Surface and Coatings Technology* **2008**, 202, (16), 3967-3974.
81. Wielage, B.; Lampke, T.; Zacher, M.; Dietrich, D. In *Electroplated nickel composites with micron-to nano-sized particles*, Key Engineering Materials, 2008; Trans Tech Publ: pp 283-309.
82. Zanella, C.; Lekka, M.; Bonora, P., Effect of ultrasound vibration during electrodeposition of Ni–SiC nanocomposite coatings. *Surface engineering* **2010**, 26, (7), 511-518.
83. Mohajeri, S.; Dolati, A.; Rezagholibeiki, S., Electrodeposition of Ni/WC nano composite in sulfate solution. *Materials Chemistry and Physics* **2011**, 129, (3), 746-750.
84. García-Lecina, E.; García-Urrutia, I.; Díez, J.; Fornell, J.; Pellicer, E.; Sort, J., Codeposition of inorganic fullerene-like WS<sub>2</sub> nanoparticles in an electrodeposited nickel matrix under the influence of ultrasonic agitation. *Electrochimica Acta* **2013**, 114, 859-867.
85. Chang, L.; Guo, H.; An, M., Electrodeposition of Ni–Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coating by pulse reverse method under ultrasonic condition. *Materials Letters* **2008**, 62, (19), 3313-3315.
86. Bahadormanesh, B.; Dolati, A.; Ahmadi, M., Electrodeposition and characterization of Ni–Co/SiC nanocomposite coatings. *Journal of alloys and compounds* **2011**, 509, (39), 9406-9412.
87. Indyka, P.; Beltowska-Lehman, E.; Bieda, M.; Morgiel, J.; Tarkowski, L. In *Microstructure and deposition relations in alumina particle strengthened Ni-W matrix composites*, Solid State Phenomena, 2012; Trans Tech Publ: pp 234-238.
88. Beltowska-Lehman, E.; Indyka, P.; Bigos, A.; Kot, M.; Tarkowski, L., Electrodeposition of nanocrystalline Ni–W coatings strengthened by ultrafine alumina particles. *Surface and Coatings Technology* **2012**, 211, 62-66.
89. Boonyongmaneerat, Y.; Saengkiattiyut, K.; Saenapitak, S.; Sangsuk, S., Pulse co-electrodeposition and characterization of NiW–WC composite coatings. *Journal of alloys and compounds* **2010**, 506, (1), 151-154.
90. Allahkaram, S. R.; Golroh, S.; Mohammadalipour, M., Properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-particle reinforced copper matrix composite coatings prepared by pulse and direct current electroplating. *Materials & Design* **2011**, 32, (8), 4478-4484.

91. Arai, S.; Endo, M., Various carbon nanofiber–copper composite films prepared by electrodeposition. *Electrochemistry Communications* **2005**, 7, (1), 19-22.
92. Camargo, M. K.; Tudela, I.; Schmidt, U.; Cobley, A. J.; Bund, A., Ultrasound assisted electrodeposition of Zn and Zn-TiO<sub>2</sub> coatings. *Electrochimica Acta* **2016**, 198, 287-295.
93. Fitzgerald, S. N., *Metal matrix composites : focus on alloys and lattice dynamics*. Nova Science Publishers, Inc.: New York, 2012.
94. Mogensen, M.; Sammes, N. M.; Tompsett, G. A., Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. *Solid State Ionics* **2000**, 129, (1-4), 63-94.
95. Davim, J. P., *Machining of Metal Matrix Composites*. Springer: London, 2011.
96. T. S. Srivatsan, Y. Z., W. C. Harrigan, *Metal-Matrix Composites Innovations, Advances and Applications*. Springer International Publishing: 2018.
97. Murthy, N.; Reddy, A. P.; Selvaraj, N.; Rao, C., Dispersion of alumina nano particles in Al 2219 alloy by ultrasonic assisted stir casting technique. *Materials Today: Proceedings* **2017**, 4, (9), 10113-10117.
98. Liu, W.; Cao, C.; Xu, J.; Wang, X.; Li, X., Molten salt assisted solidification nanoprocessing of Al-TiC nanocomposites. *Materials Letters* **2016**, 185, 392-395.
99. Borgonovo, C.; Apelian, D. In *Manufacture of aluminum nanocomposites: a critical review*, Materials Science Forum, 2011; Trans Tech Publ: pp 1-22.
100. Ye, H. Z.; Liu, X. Y., Review of recent studies in magnesium matrix composites. *Journal of materials science* **2004**, 39, (20), 6153-6171.
101. Tjong, S. C., Novel nanoparticle-reinforced metal matrix composites with enhanced mechanical properties. *Advanced engineering materials* **2007**, 9, (8), 639-652.
102. Lianxi, H.; Erde, W., Fabrication and mechanical properties of SiCw/ZK51A magnesium matrix composite by two-step squeeze casting. *Materials Science and Engineering: A* **2000**, 278, (1-2), 267-271.
103. Lu, L.; Thong, K.; Gupta, M., Mg-based composite reinforced by Mg<sub>2</sub>Si. *Composites Science and Technology* **2003**, 63, (5), 627-632.
104. Zhang, X., Microstructure and Tensile Properties of Magnesium (AM60)/Aluminum Oxide Metal Matrix Composites with Varying Volume Fractions of Reinforcement. **2012**.
105. Aung, N. N.; Zhou, W.; Goh, C. S.; Nai, S. M. L.; Wei, J., Effect of carbon nanotubes on corrosion of Mg–CNT composites. *Corrosion Science* **2010**, 52, (5), 1551-1553.
106. Li, B.; Zhang, W.; Mei, T.; Du, S.; Li, D.; Miao, Y., Influence of zirconia and ceria nanoparticles on structure and properties of electrodeposited Ni-W nanocomposites. *Composite Structures* **2020**, 235, 111773.
107. Li, B.; Zhang, W.; Mei, T.; Du, S.; Miao, Y.; Li, D., Synthesis and properties of YSZ and CeO<sub>2</sub> dual nanoparticles doped Ni–B matrix nanocomposite coating. *Ceramics International* **2020**, 46, (6), 8047-8058.
108. Ma, C.; Zhao, D.; Xia, F.; Xia, H.; Williams, T.; Xing, H., Ultrasonic-assisted electrodeposition of Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites at various ultrasonic powers. *Ceramics International* **2020**, 46, (5), 6115-6123.
109. Benea, L.; Danaila, E., Nucleation and growth mechanism of Ni/TiO<sub>2</sub> nanoparticles electro-codeposition. *Journal of the Electrochemical Society* **2016**, 163, (13), D655.
110. Sohrabi, A.; Dolati, A.; Ghorbani, M.; Monfared, A.; Stroeve, P., Nanomechanical properties of functionally graded composite coatings: Electrodeposited nickel dispersions containing silicon micro-and nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics* **2010**, 121, (3), 497-505.
111. Yasin, G.; Arif, M.; Shakeel, M.; Dun, Y.; Zuo, Y.; Khan, W. Q.; Tang, Y.; Khan, A.; Nadeem, M., Exploring the nickel–graphene nanocomposite coatings for superior corrosion



- resistance: manipulating the effect of deposition current density on its morphology, mechanical properties, and erosion-corrosion performance. *Advanced Engineering Materials* **2018**, 20, (7), 1701166.
112. Jyotheender, K. S.; Srivastava, C., Ni-graphene oxide composite coatings: Optimum graphene oxide for enhanced corrosion resistance. *Composites Part B: Engineering* **2019**, 175, 107145.
  113. Li, Y.; Wang, G.; Liu, S.; Zhao, S.; Zhang, K., The preparation of Ni/GO composite foils and the enhancement effects of GO in mechanical properties. *Composites Part B: Engineering* **2018**, 135, 43-48.
  114. Li, B.; Zhang, W., Synthesis of Ni-Co-ZrO<sub>2</sub> nanocomposites doped with ceria particles via electrodeposition as highly protective coating. *Journal of Alloys and Compounds* **2020**, 820, 153158.
  115. Katamipour, A.; Farzam, M.; Danaee, I., Effects of sonication on anticorrosive and mechanical properties of electrodeposited Ni-Zn-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology* **2014**, 254, 358-363.
  116. Exbrayat, L.; Calvié, E.; Douillard, T.; Marcos, G.; Savall, C.; Berziou, C.; Creus, J.; Steyer, P., Role of Ceria Nanoparticles on the Electrodeposited Zinc Coating's Growth: Interest of a TEM-Scale Investigation. *ECS Electrochemistry Letters* **2014**, 3, (9), D33.
  117. Ranganatha, S.; Venkatesha, T.; Vathsala, K., Electrochemical studies on Zn/nano-CeO<sub>2</sub> electrodeposited composite coatings. *Surface and Coatings Technology* **2012**, 208, 64-72.
  118. Nemeş, P. I.; Zaharescu, M.; Muresan, L. M., Initial corrosion behavior of composite coatings obtained by co-electrodeposition of zinc with nanoparticles of Ti and Ce oxides. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2013**, 17, (2), 511-518.
  119. Vathsala, K.; Venkatesha, T. V., Zn-ZrO<sub>2</sub> nanocomposite coatings: electrodeposition and evaluation of corrosion resistance. *Applied Surface Science* **2011**, 257, (21), 8929-8936.
  120. Xia, X.; Zhitomirsky, I.; McDermid, J. R., Electrodeposition of zinc and composite zinc-yttria stabilized zirconia coatings. *Journal of materials processing technology* **2009**, 209, (5), 2632-2640.
  121. Sancakoglu, O.; Culha, O.; Toparli, M.; Agaday, B.; Celik, E., Co-deposited Zn-submicron sized Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings: production, characterization and micromechanical properties. *Materials & Design* **2011**, 32, (7), 4054-4061.
  122. Sivagami, I. N.; Prasanna, K.; Santhoshkumar, P.; Jo, Y. N.; Seo, G. Y.; Lee, C. W., Agar templated electrodeposition of binary zinc-cobalt alloy and formation of zinc-cobalt-carbon nanocomposite for application in secondary lithium batteries. *Journal of Alloys and Compounds* **2017**, 697, 450-460.
  123. Hamid, Z. A., Thermodynamic parameters of electrodeposition of Zn-Co-TiO<sub>2</sub> composite coatings. *Anti-Corrosion Methods and Materials* **2001**.
  124. Arora, S.; Sharma, B.; Srivastava, C., ZnCo-carbon nanotube composite coating with enhanced corrosion resistance behavior. *Surface and Coatings Technology* **2020**, 398, 126083.
  125. Ghaziof, S.; Gao, W., Zn-Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-composite coatings prepared by sol-enhanced electroplating. *Applied Surface Science* **2015**, 351, 869-879.
  126. Exbrayat, L.; Rébéré, C.; Ndong Eyame, R.; Steyer, P.; Creus, J., Corrosion behaviour in saline solution of pulsed-electrodeposited zinc-nickel-ceria nanocomposite coatings. *Materials and Corrosion* **2017**, 68, (10), 1129-1142.
  127. Xiang, T.; Zhang, M.; Li, C.; Dong, C.; Yang, L.; Chan, W., CeO<sub>2</sub> modified SiO<sub>2</sub> acted as additive in electrodeposition of Zn-Ni alloy coating with enhanced corrosion resistance. *Journal of Alloys and Compounds* **2018**, 736, 62-70.

128. Jokanović, V., *INSTRUMENTALNE METODE ključ za razumevanje nanotehnologije i nanomedicine*. Inženjerska akademija Srbije i Institut za nuklearne nauke "Vinča": Beograd, 2014.
129. Kiš, E., Lomić, G., Nedučin, R., Bošković, G., Vulić, T., *Eksperimentalna kataliza*. Tehnološki fakultet: Novi Sad, 2009.
130. Rohwerder, M.; Stratmann, M.; Leblanc, P.; Frankel, G., Application of scanning Kelvin probe in corrosion science. *CORROSION TECHNOLOGY-NEW YORK AND BASEL-* **2006**, 22, 605.
131. Stevanović, S. I.; Lekka, M.; Lanzutti, A.; Tasić, N.; Živković, L. S.; Fedrizzi, L.; Bajat, J. B., Real-Time AFM and Impedance Corrosion Monitoring of Environmentally Friendly Ceria Films on AA7075. *Journal of The Electrochemical Society* **2020**, 167, (10), 101503.
132. Dynamic Light Scattering Training. dostupno na: <https://www.chem.uci.edu/~dmitryf/manuals/Fundamentals/DLS%20concept.pdf>. (17/06/),
133. Dynamic Light Scattering. dostupno na: [https://www.sysmex.nl/fileadmin/media/f102/MLS/Academy\\_docs/Malvern Dynamic Light Scattering.pdf](https://www.sysmex.nl/fileadmin/media/f102/MLS/Academy_docs/Malvern_Dynamic_Light_Scattering.pdf) (17/06/2021),
134. FAQ: PEAK SIZE OR Z-AVERAGE SIZE—WHICH ONE TO PICK IN DLS? dostupno na: <https://www.materials-talks.com/blog/2014/07/10/faq-peak-size-or-z-average-size-which-one-to-pick-in-dls/>. (17/06/2021),
135. Berube, L. P.; L'Espérance, G., A quantitative method of determining the degree of texture of zinc electrodeposits. *Journal of the Electrochemical Society* **1989**, 136, (8), 2314.
136. Phoka, S.; Laokul, P.; Swatsitang, E.; Promarak, V.; Seraphin, S.; Maensiri, S., Synthesis, structural and optical properties of CeO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by a simple polyvinyl pyrrolidone (PVP) solution route. *Materials Chemistry and Physics* **2009**, 115, (1), 423-428.
137. Zawadzki, M., Preparation and characterization of ceria nanoparticles by microwave-assisted solvothermal process. *Journal of Alloys and Compounds* **2008**, 454, (1), 347-351.
138. Meng, F.; Wang, L.; Cui, J., Controllable synthesis and optical properties of nano-CeO<sub>2</sub> via a facile hydrothermal route. *Journal of Alloys and Compounds* **2013**, 556, 102-108.
139. Srivastava, M.; Das, A. K.; Khanra, P.; Uddin, M. E.; Kim, N. H.; Lee, J. H., Characterizations of in situ grown ceria nanoparticles on reduced graphene oxide as a catalyst for the electrooxidation of hydrazine. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, 1, (34), 9792-9801.
140. Calvache-Muñoz, J.; Prado, F. A.; Rodríguez-Páez, J. E., Cerium oxide nanoparticles: Synthesis, characterization and tentative mechanism of particle formation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2017**, 529, 146-159.
141. Kosacki, I.; Suzuki, T.; Anderson, H. U.; Colomban, P., Raman scattering and lattice defects in nanocrystalline CeO<sub>2</sub> thin films. *Solid State Ionics* **2002**, 149, (1), 99-105.
142. Wu, L.; Wiesmann, H.; Moodenbaugh, A.; Klie, R.; Zhu, Y.; Welch, D.; Suenaga, M., Oxidation state and lattice expansion of CeO<sub>2-x</sub> nanoparticles as a function of particle size. *Physical Review B* **2004**, 69, (12), 125415.
143. Chen, H.-h.; Jiang, Z.-h.; Li, X.-d.; Lei, X.-f., Effect of cerium nitrate concentration on morphologies, structure and photocatalytic activities of CeO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by microwave interface method. *Materials Letters* **2019**, 257, 126666.
144. Holgado, J. P.; Alvarez, R.; Munuera, G., Study of CeO<sub>2</sub> XPS spectra by factor analysis: reduction of CeO<sub>2</sub>. *Applied Surface Science* **2000**, 161, (3), 301-315.

145. Montemor, M. F.; Pinto, R.; Ferreira, M. G. S., Chemical composition and corrosion protection of silane films modified with CeO<sub>2</sub> nanoparticles. *Electrochimica Acta* **2009**, 54, (22), 5179-5189.
146. Aramaki, K., A self-healing protective film prepared on zinc by treatment in a Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> solution and modification with Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. *Corrosion Science* **2005**, 47, (5), 1285-1298.
147. Yoganandan, G.; Pradeep Premkumar, K.; Balaraju, J. N., Evaluation of corrosion resistance and self-healing behavior of zirconium–cerium conversion coating developed on AA2024 alloy. *Surface and Coatings Technology* **2015**, 270, 249-258.
148. Mittal, M.; Gupta, A.; Pandey, O., Role of oxygen vacancies in Ag/Au doped CeO<sub>2</sub> nanoparticles for fast photocatalysis. *Solar Energy* **2018**, 165, 206-216.
149. Arul, N. S.; Mangalaraj, D.; Chen, P. C.; Ponpandian, N.; Viswanathan, C., Strong quantum confinement effect in nanocrystalline cerium oxide. *Materials Letters* **2011**, 65, (17), 2635-2638.
150. Masui, T.; Fujiwara, K.; Machida, K.-i.; Adachi, G.-y.; Sakata, T.; Mori, H., Characterization of cerium (IV) oxide ultrafine particles prepared using reversed micelles. *Chemistry of Materials* **1997**, 9, (10), 2197-2204.
151. Chen, M. Y.; Zu, X. T.; Xiang, X.; Zhang, H. L., Effects of ion irradiation and annealing on optical and structural properties of CeO<sub>2</sub> films on sapphire. *Physica B: Condensed Matter* **2007**, 389, (2), 263-268.
152. Robert, J. P., Dispersion and Stability of Ceramic Powders in Liquids. In *Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramics Processing*, CRC Press: 2017; pp 127-193.
153. Galli, M.; Sáringer, S.; Szilágyi, I.; Trefalt, G., A Simple Method to Determine Critical Coagulation Concentration from Electrophoretic Mobility. *Colloids and Interfaces* **2020**, 4, (2), 20.
154. Lodhi, Z. F.; Mol, J. M. C.; Hamer, W. J.; Terry, H. A.; De Wit, J. H. W., Cathodic inhibition and anomalous electrodeposition of Zn–Co alloys. *Electrochimica Acta* **2007**, 52, (17), 5444-5452.
155. Fratesi, R.; Roventi, G.; Giuliani, G.; Tomachuk, C. R., Zinc–cobalt alloy electrodeposition from chloride baths. *Journal of Applied Electrochemistry* **1997**, 27, (9), 1088-1094.
156. Nicol, M. J.; Philip, H. I., Underpotential deposition and its relation to the anomalous deposition of metals in alloys. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1976**, 70, (2), 233-237.
157. Fratesi, R.; Roventi, G., Electrodeposition of zinc alloys in chloride baths containing cobalt ions. *Materials Chemistry and Physics* **1989**, 23, (5), 529-540.
158. Exbrayat, L.; Steyer, P.; Rébéré, C.; Berziou, C.; Savall, C.; Ayrault, P.; Tertre, E.; Joly-Pottuz, G. L.; Creus, J., Electrodeposition of zinc–ceria nanocomposite coatings in alkaline bath. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2014**, 18, (1), 223-233.
159. Wu, G.; Li, N.; Wang, D. L.; Zhou, D. R.; Xu, B. Q.; Mitsuo, K., Effect of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles on the electrochemical codeposition of Co–Ni alloys from sulfamate electrolytes. *Materials Chemistry and Physics* **2004**, 87, (2), 411-419.
160. Watson, S. W., Electrochemical Study of SiC Particle Occlusion during Nickel Electrodeposition. *Journal of The Electrochemical Society* **1993**, 140, (8), 2235-2238.
161. Vazquez-Arenas, J.; Altamirano-Garcia, L.; Treeratanaphitak, T.; Pritzker, M.; Luna-Sánchez, R.; Cabrera-Sierra, R., Co–Ni alloy electrodeposition under different conditions of pH, current and composition. *Electrochimica Acta* **2012**, 65, 234-243.
162. Brenner, A., *Electrodeposition of alloys: principles and practice*. Elsevier: 2013.
163. Kim, H. N.; Suslick, K. S., The Effects of Ultrasound on Crystals: Sonocrystallization and Sonofragmentation. *Crystals* **2018**, 8, (7), 280.

164. Calado, L. M.; Taryba, M. G.; Carmezim, M. J.; Montemor, M. F., Self-healing ceria-modified coating for corrosion protection of AZ31 magnesium alloy. *Corrosion Science* **2018**, 142, 12-21.
165. Ma, Y.; Zhang, Y.; Liu, J.; Ge, Y.; Yan, X.; Sun, Y.; Wu, J.; Zhang, P., GO-modified double-walled polyurea microcapsules/epoxy composites for marine anticorrosive self-healing coating. *Materials & Design* **2020**, 189, 108547.
166. Tang, F.; Chen, G.; Brow, R. K., Chloride-induced corrosion mechanism and rate of enamel- and epoxy-coated deformed steel bars embedded in mortar. *Cement and Concrete Research* **2016**, 82, 58-73.
167. Cambon, J.-B.; Ansart, F.; Bonino, J.-P.; Turq, V., Effect of cerium concentration on corrosion resistance and polymerization of hybrid sol-gel coating on martensitic stainless steel. *Progress in Organic Coatings* **2012**, 75, (4), 486-493.
168. Hu, X.; Chen, G.; Wang, X., An unusual coral-like morphology for composites of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/carbon nanotube and the enhanced thermoelectric performance. *Composites Science and Technology* **2017**, 144, 43-50.
169. Tao, Y.; Ruiyi, L.; Haiyan, Z.; Zaijun, L., Ceria nanoparticles uniformly decorated on graphene nanosheets with coral-like morphology for high-performance supercapacitors. *Materials Research Bulletin* **2016**, 78, 163-171.
170. Simões, A. M.; Torres, J.; Picciochi, R.; Fernandes, J. C. S., Corrosion inhibition at galvanized steel cut edges by phosphate pigments. *Electrochimica Acta* **2009**, 54, (15), 3857-3865.
171. Dahle, J. T.; Arai, Y., Environmental Geochemistry of Cerium: Applications and Toxicology of Cerium Oxide Nanoparticles. *International Journal of Environmental Research and Public Health* **2015**, 12, (2), 1253-1278.
172. Plakhova, T. V.; Romanchuk, A. Y.; Yakunin, S. N.; Dumas, T.; Demir, S.; Wang, S.; Minasian, S. G.; Shuh, D. K.; Tyliczszak, T.; Shiryayev, A. A.; Egorov, A. V.; Ivanov, V. K.; Kalmykov, S. N., Solubility of Nanocrystalline Cerium Dioxide: Experimental Data and Thermodynamic Modeling. *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, 120, (39), 22615-22626.
173. Ridošić, M.; García-Lecina, E.; Salicio-Paz, A.; Bajat, J., The advantage of ultrasound during electrodeposition on morphology and corrosion stability of Zn-Co alloy coatings. *Transactions of the IMF* **2020**, 98, (3), 114-120.
174. Selvakumar, N.; Jeyasubramanian, K.; Sharmila, R., Smart coating for corrosion protection by adopting nano particles. *Progress in Organic Coatings* **2012**, 74, (3), 461-469.
175. Guergova, D.; Stoyanova, E.; Stoychev, D.; Avramova, I.; Stefanov, P., Self-healing effect of ceria electrodeposited thin films on stainless steel in aggressive 0.5 mol/L NaCl aqueous solution. *Journal of Rare Earths* **2015**, 33, (11), 1212-1227.
176. Zhou, C.; Li, Z.; Li, J.; Yuan, T.; Chen, B.; Ma, X.; Jiang, D.; Luo, X.; Chen, D.; Liu, Y., Epoxy composite coating with excellent anticorrosion and self-healing performances based on multifunctional zeolitic imidazolate framework derived nanocontainers. *Chemical Engineering Journal* **2020**, 385, 123835.
177. Dong, Y.; Li, S.; Zhou, Q., Self-healing capability of inhibitor-encapsulating polyvinyl alcohol/polyvinylidene fluoride coaxial nanofibers loaded in epoxy resin coatings. *Progress in Organic Coatings* **2018**, 120, 49-57.
178. Ma, C. Y.; Zhao, D. Q.; Xia, F. F.; Xia, H.; Williams, T.; Xing, H. Y., Ultrasonic-assisted electrodeposition of Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites at various ultrasonic powers. *Ceramics International* **2020**, 46, (5), 6115-6123.

179. Gharahcheshmeh, M. H.; Sohi, M. H., Study of the corrosion behavior of zinc and Zn-Co alloy electrodeposits obtained from alkaline bath using direct current. *Materials Chemistry and Physics* **2009**, 117, (2), 414-421.
180. Ortiz-Aparicio, J. L.; Meas, Y.; Trejo, G.; Ortega, R.; Chapman, T. W.; Chainet, E.; Ozil, P., Effect of aromatic aldehydes on the electrodeposition of ZnCo alloy from cyanide-free alkaline-gluconate electrolytes. *Journal of Applied Electrochemistry* **2011**, 41, (6), 669-679.
181. Mouanga, M.; Ricq, L.; Berçot, P., Electrodeposition and characterization of zinc-cobalt alloy from chloride bath; influence of coumarin as additive. *Surface and Coatings Technology* **2008**, 202, (9), 1645-1651.
182. Szeptycka, B.; Gajewska-Midzialek, A.; Babul, T., Electrodeposition and Corrosion Resistance of Ni-Graphene Composite Coatings. *Journal of Materials Engineering and Performance* **2016**, 25, (8), 3134-3138.
183. Zhao, X.; Munroe, P.; Habibi, D.; Xie, Z., Roles of compressive residual stress in enhancing the corrosion resistance of nano nitride composite coatings on steel. *Journal of Asian Ceramic Societies* **2013**, 1, (1), 86-94.
184. Li, B.; Zhang, W., A novel Ni-B/YSZ nanocomposite coating prepared by a simple one-step electrodeposition at different duty cycles. *Journal of Materials Research and Technology* **2020**, 9, (2), 1519-1529.
185. Rekha, M.; Kamboj, A.; Srivastava, C., Electrochemical behaviour of SnZn-graphene oxide composite coatings. *Thin Solid Films* **2017**, 636, 593-601.
186. Liu, C.; Bi, Q.; Matthews, A., EIS comparison on corrosion performance of PVD TiN and CrN coated mild steel in 0.5 N NaCl aqueous solution. *Corrosion Science* **2001**, 43, (10), 1953-1961.
187. Özyilmaz, A. T.; Erbil, M.; Yazici, B., Investigation of corrosion behaviour of stainless steel coated with polyaniline via electrochemical impedance spectroscopy. *Progress in Organic Coatings* **2004**, 51, (1), 47-54.

## BIOGRAFIJA KANDIDATA

Marija Riđošić je rođena 15. 4. 1992. godine u Beogradu, Srbija. Srednju farmaceutsku školu završila u Zvorniku 2010. godine, nakon toga upisala Tehnološki fakultet, Univerziteta u Istočnom Sarajevu, smer Hemijsko inženjerstvo i tehnologija, studijski modul Procesno inženjerstvo. Diplomirala 17. jula 2014. godine na temu „Elektrolitičko taloženje Zn-Mn prevlaka iz hloridnih kupatila“, ocenom 10,00. Bila je student generacije sa srednjom prosečnom ocenom 9,75. Drugi ciklus studija, na smeru Hemijsko procesno inženjerstvo na Tehnološkom fakultetu u Zvorniku, završila u julu 2016. godine. Tema master rada bila je “Ekstrakt žalfije kao inhibitor korozije bakra”. Prosečna ocena tokom drugog ciklusa studija bila je 10,0. Školske 2016/2017 godine upisala doktorske studije (treći ciklus studija) na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu, studijski program Hemijsko inženjerstvo, pod rukovodstvom mentora prof. dr Jelene Bajat. Na trećem ciklusu studija položila je sve ispite predviđene nastavnim programom, prosečnom ocenom 10,00. Do sada je objavila šest radova u međunarodnim časopisima (kategorije M21-M23), četiri rada u nacionalnom časopisu međunarodnog značaja (M24) i 5 radova u istaknutim nacionalnim časopisima (M53). Saopštila je 14 radova na međunarodnim konferencijama štampana u celini i 25 radova na međunarodnim konferencijama štampana u izvodu. Zaposlena na Tehnološkom fakultetu, Univerziteta u Istočnom Sarajevu kao viši asistent na katedri za Fizičku hemiju, elektrohemijsko inženjerstvo i materijale. Izvodi teorijske i eksperimentalne vežbe na predmetima Korozija i zaštita i Osnove elektrohemijskog inženjerstva. Učestvovala je na tri trening škole „e-MINDS- (*Electrochemical Processing Methodologies and Corrosion Protection for Device and Systems Miniaturization*) čiji je organizator COST MP1407 održane 2016.godine u Nemačkoj, 2017. u Mađarskoj i 2019. godine u Belgiji. Učestvovala je i na trening školi „*Preparation and properties of inovative CNMs composites*“, koja je održana 20-23. Septembra, 2021. godine, a čiji je organizator COST Akcija EsSENce. U periodu od 14.2.-14.3.2018. boravila u institutu CIDETEC u Španiji, a u periodu od 1.4.-15.4.2019. na Faculty of Non-Ferrous Metals, AGH University u Krakovu. Održala predavanje po pozivu na 4th e-MINDs Workshop koji je održan na Politecnico Di Milano u Italiji, gde je predstavila rezultate istraživanja dobijenih tokom studijskih boravaka u inostranstvu. Govori engleski jezik. Član je organizacionog odbora međunarodne konferencije *International Congress on Engineering, Environment and Materials in Processing Industry* i studentske međunarodne konferencije *RSE SEE 7 satellite student symposium*. Član je Međunarodnog društva elektrohemičara (*International Society of Electrochemistry*).

## ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ

Име и презиме аутора Марија Риђошић

Број индекса 4001/2016

### Изјављујем


да је докторска дисертација под насловом

### Електрохемијско таложење и карактеризација Zn-Co-CeO<sub>2</sub> нанокompозита

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

Потпис аутора

У Београду, 19.11.2021.



## ИЗЈАВА О ИСТОВЕТНОСТИ ШТАМПАНЕ И ЕЛЕКТРОНСКЕ ВЕРЗИЈЕ ДОКТОРСКОГ РАДА

Име и презиме аутора Марија Риђошић

Број индекса 4001/2016

Студијски програм Хемијско инжењерство

Наслов рада „Електрохемијско таложење и карактеризација  $Zn-Co-CeO_2$  нанокompозита“

Ментор проф. др Јелена Бајат

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду.**

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

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

Потпис аутора

У Београду, 19.11.2021.





## ИЗЈАВА О КОРИШЋЕЊУ

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

„Електрохемијско таложење и карактеризација Zn-Co-CeO<sub>2</sub> нанокompозита“,

која је моје ауторско дело.

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

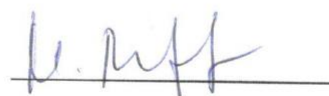
Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.  
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

**Потпис аутора**

У Београду, 19.11.2021.



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

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

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

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

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

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

## ОЦЕНА ИЗВЕШТАЈА О ПРОВЕРИ ОРИГИНАЛНОСТИ ДОКТОРСKE ДИСЕРТАЦИЈЕ

На основу Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду и налаза у извештају из програма iThenticate којим је извршена провера оригиналности докторске дисертације „Електрохемијско таложeње и карактеризација  $Zn-Co-CeO_2$  нанокoмпозита”, аутора Марије Риђошић, констатујем да утврђено подударање текста износи 6 %. Овај степен подударности последица је тзв. општих места и података, као што су устаљене фразе и стручни термини и изрази, лична имена, називи и описи широко коришћених експерименталних метода, описа апаратура и њихових основних карактеристика, општих физичких величина и јединица, као и претходно публикованих резултата докторандових истраживања, који су проистекли из његове дисертације, што је у складу са чланом 9. Правилника.

На основу свега изнетог, а у складу са чланом 8. став 2. Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду, изјављујем да извештај указује на оригиналност докторске дисертације, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

У Београду, 16. 12. 2021. године

Ментор

  
Проф. др Јелена Бајат