

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET, BEOGRAD

Niko Jovičević

FORMIRANJE I KARAKTERIZACIJA
LEGURA DOBIJENIH
ELEKTROTALOŽENJEM ALUMINIJUMA
PRI POTPOTENCIJALIMA NA
CIRKONIJUMU, PALADIJUMU I
VANADIJUMU IZ RASTOPA
EKVIMOLARNE SMEŠE
ALUMINIJUM(III)-HLORIDA I NATRIJUM-
HLORIDA

- *doktorska disertacija* -

Beograd, 2016

Mentor:

Prof. dr Željko Kamberović,
Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Članovi komisije:

Prof. dr Karlo Raić,
Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Dr Nenad Radović, vanredni profesor,
Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Dr Miroslav Sokić, viši naučni saradnik,
Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd

Prof. dr Miodrag Maksimović,
Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Datum odbrane: 2016. god.

Datum promocije:

Doktorat tehničkih nauka:

Profesoru Željku Kamberoviću se zahvaljujem na pomoći i podršci koju mi je pružao i na korisnim savetima i sugestijama tokom studija i izrade ovog rada.

Doktoru Miroslavu Sokiću, višem naučnom saradniku ITNMS i Profesoru Miodragu Maksimoviću se zahvaljujem na pomoći pri završnim radovima.

Profesoru Karlu Raiću i Profesoru Nenadu Radoviću zahvaljujem se za pokazano interesovanje i spremnost da učestvuju u komisiji.

Referentu za doktorske studije TMF Milji Dačić zahvaljujem se na pomoći, uputstvima i strpljenju sa mojom sasvim nesavršenom dokumentacijom.

Duboko se zahvaljujem „ekipi iz podruma“, dr Vesni Cvetković i Nataši Vukićević, jer bez Vaše saradnje ovaj rad naravno ne bi bio moguć.

Naslov doktorske disertacije:

Formiranje i karakterizacija legura dobijenih elektrotaloženjem aluminijuma pri potpotencijalima na cirkonijumu, paladijumu i vanadijumu iz rastopa ekvimolarne smeše aluminijum(III)-hlorida i natrijum-hlorida

Izvod

Ovaj rad je imao za cilj da ustanovi mogućnost elektrotaloženja aluminijuma pri potpotencijalima (underpotential deposition - UPD) na cirkonijumu, paladijumu i vanadijumu iz ekvimolarnih rastopa bezvodnog aluminijum(III)-hlorida i natrijum-hlorida na temperaturama znatno nižim od onih neophodnih za uobičajenu metalurgiju aluminijuma. U slučaju da dolazi do taloženja aluminijuma, elektrohemijskim metodama i metodama karakterizacije materijala utvrdila bi se pojava eventualno formiranih legura. Preliminarna procena izvedena na osnovu trenutne literature je ustanovila da bi se taloženje aluminijuma pri potpotencijalima trebalo odvijati na podlozi od paladijuma, verovatno na podlozi od vanadijuma i najverovatnije ne na podlozi od cirkonijuma.

Paladijum, vanadijum i cirkonijum, kao radne elektrode, ispitivane su u okviru sistema koji je sadržao ekvimolarni rastop bezvodnog aluminijum(III)-hlorida i natrijum-hlorida, na temperaturama od 200°C, 250°C i 300°C u inertnoj atmosferi argona.

Elektrohemijske studije površina paladijuma, vanadijuma i cirkonijuma pokazale su da dolazi do taloženje aluminijuma pri potpotencijalima. Dalja analiza cikličkih voltamograma, krivih „otvorenog kola“ i polarizacije su pokazale pojavu formiranja površinskih legura. Ovi nalazi su potvrđeni EDX, EDS, XRD i AFM rezultatima. Na osnovu dobijenih rezultata, dostupnih faznih dijagrama i dostupne literature, sledeće površinske faze su identifikovane kao formirane legure:

- AlPd, Al₃Pd₂ i Al₃Pd₄ za podlogu od Pd,
- Al₂₃V₄, Al₈V₅ i AlV₃ za podlogu od V,
- AlZr, AlZr₂, Al₂Zr, Al₃Zr₅, Al₃Zr₂ i Al₃Zr za podlogu od Zr.

Prikazani su parametri procesa za industrijsku primenu. Iako nije optimalan za masovnu proizvodnju, dati proces bi se mogao konzistentno primeniti u slučajevima gde bi cilj bio razvijanje površinskih legura na prethodno termalno ili mehanički formiranim komponentama.

Ključne reči:

Elektrotaloženje pri potpotencijalima, aluminijum, cirkonijum, vanadijum, paladijum, rastopi, hloro-aluminatne soli

Naučna oblast:

Metalurgija

Uža naučna oblast:

Elektrometalurgija

UDK broj i, ako postoji, dodatna posebna klasifikaciona oznaka za datu oblast

Title of dissertation:

Formation and characterization of alloys obtained through underpotential deposition of aluminum onto zirconium, palladium and vanadium from aluminum (III) chloride and sodium chloride equimolar melts.

Abstract

This work looked to establish the possibility of underpotential deposition (UPD) of aluminum onto palladium, vanadium and zirconium samples from equimolar melts of anhydrous aluminum chloride and sodium chloride at temperature that are significantly less than those of conventional aluminum metallurgy. Also, if any deposits were to be generated, confirmation was to be conducted if any alloy formation was to take place by use of electrochemical and material characterization techniques.

Preliminary assessment based on the current literature on the topic concluded that UPD deposition should occur on palladium potentially would occur on vanadium and mostly would not occur on the zirconium substrates.

Palladium, vanadium and zirconium substrates as working electrodes were evaluated within systems containing melts consisting of anhydrous aluminum chloride and sodium chloride, at temperatures of 200°C, 250°C and 300°C in inert argon atmosphere.

Palladium, vanadium and zirconium substrate electrochemical studies showed aluminium UPD took place. Further evaluation of cyclic voltammograms, "open circuit" and polarization curves showed that surface alloy formation occurred as well. These findings were confirmed by EDX, EDS, XRD and AFM characterization results. Based on these results and current phase diagrams and other contemporary literature, following phases were identified as resulting alloys:

- AlPd, Al₃Pd₂ and Al₃Pd₄ for Pd substrate,
- Al₂₃V₄, Al₈V₅ and AlV₃ for V substrate,
- AlZr, AlZr₂, Al₂Zr, Al₃Zr₅, Al₃Zr₂, and Al₃Zr for Zr substrate.

General parameters for potential proces industrialization were considered. While not optimal for mass production, this proces can be applied consistently and repeatably for specialized, targeted applications of introducing surface alloys to already thermally or mechanically formed components.

Keywords:

Deposition, underpotential deposition, aluminum, zirconium, vanadium, palladium, melts, chloro-aluminate melt.

Scientific area:

Metallurgy

Narrow Scientific area:

Electrometallurgy

UDK broj i, ako postoji, dodatna posebna klasifikaciona oznaka za datu oblast

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO	2
2.1. Aluminijum i legure aluminijuma	2
2.1.1. <i>Svojstva aluminijuma</i>	2
2.1.2. <i>Proizvodnja aluminijuma</i>	3
2.1.3. <i>Legure aluminijuma i proizvodnja</i>	4
2.1.4. <i>Legure Al-Pd</i>	6
2.1.5. <i>Legure Al-V</i>	8
2.1.6. <i>Legure Al-Zr</i>	9
2.2. O legurama.....	10
2.2.1. <i>Klasifikacija legura</i>	10
2.2.2. <i>Čvrsti rastvori.....</i>	11
2.2.3. <i>Pravila rastvorljivosti čvrstih rastvora</i>	12
2.2.4. <i>Intermedijarna jedinjenja</i>	13
2.2.5. <i>Slobodna energija i stabilno stanje faze u leguri</i>	15
2.2.6. <i>Difuzija u čvrstom stanju</i>	20
2.3. O elektrotaloženju	23
2.3.1. <i>Elektrotaloženje metala.....</i>	23
2.3.2. <i>Elektrokristalizacija</i>	24
2.3.3. <i>Elektrotaloženje pri potpotencijalima.....</i>	25
2.3.3.1. <i>Stanje naboja monosloja.....</i>	27
2.3.3.2. <i>Struktura monosloja.....</i>	28
2.3.4. <i>Efekti legiranja u elektrotaloženju pri potpotencijalima</i>	29
2.3.5. <i>Elektrohemija u rastopima</i>	31
2.3.6. <i>Elektrotaloženje aluminijuma pri potpotencijalima</i>	32

2.4. Primenjene tehnike analize elektrotaloženja	34
2.4.1. <i>Tehnika potenciodinamičke polarizacije</i>	34
2.4.2. <i>Tehnika pulsa potencijala (PSV)</i>	36
2.4.3. <i>Linearna promena potencijala (LSV)</i>	38
2.4.4. <i>Metoda otvorenog kola (OC)</i>	40
2.5. Metode karakterizacije uzoraka	42
2.5.1. <i>Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)</i>	42
2.5.2. <i>Energetsko disperzivna spektroskopija (EDS)</i>	44
2.5.3. <i>Difrakcija X- zraka (XRD)</i>	45
2.5.4. <i>Mikroskopija atomskih (međuatomskih) sila (AFM)</i>	47
3. EKSPERIMENTALNI DEO	50
3.1. Eksperimenti	50
3.1.1. <i>Oprema za elektrohemijske eksperimente</i>	52
3.1.2. <i>Elektrohemijska ćelija i elektrode</i>	51
3.1.3. <i>Priprema ćelije i rastopa</i>	53
3.1.4. <i>Priprema elektroda</i>	54
3.1.5. <i>Tehnike izvodjenja eksperimenata</i>	55
3.2. Karakterizacija uzoraka eksperimenata	56
3.2.1. <i>Oprema za karakterizaciju morfologije, sastava i kristalne</i> <i>strukture uzoraka</i>	56
3.2.2. <i>Postupanje sa uzorcima za karakterizaciju</i>	56
4. REZULTATI	58
4.1. Sistem Al-Pd	58
4.2. Sistem Al-V	69
4.3. Sistem Al-Zr	82

5. DISKUSIJA	94
5.1. Referentni potencijal i reverzibilni potencijali	94
5.2. Zajedničke osobine linearnih cikličkih voltamograma, polarizacionih krivih i dijagrama dobijenih merenjem „otvorenog kola”	96
5.3. Elektrotaloženje aluminijuma pri potpotencijalima	100
5.3.1. <i>Elektrotaloženje aluminijuma i formiranje legura na paladijumu pri potpotencijalima.....</i>	<i>101</i>
5.3.2. <i>Elektrotaloženje aluminijuma i formiranje legura na vanadijumu pri potpotencijalima.....</i>	<i>104</i>
5.3.3. <i>Elektrotaloženje aluminijuma i formiranje legura na cirkonijumu pri potpotencijalima.....</i>	<i>107</i>
5.4. Industrijalizacija procesa.....	113
6. ZAKLJUČAK	117
7. LITERATURA	118

1. UVOD

Aluminijum i njegove legure imaju znatno učešće u svetskoj proizvodnji strukturnih proizvoda i ostalih primena metala. Najčešće je korišćen metal posle gvožđa. Njegova specifična svojstva su visok odnos snaga-masa i otpornost na koroziju, što je izuzetno korisno kada se aluminijum koristi kao osnova legure ili kao legirajući element. Od 1886. od kada je započela industrijska proizvodnja aluminijuma, do sada, primena aluminijuma je rasla od primene u jednostavnim strukturama do vrlo komplikovanih delova i rešenja, tako da trenutno postoji više od 300 različitih sastava raznovrsnih legura koje su međunarodno priznate. Istovremeno, razvoj i razrada postojećih legura se nastavlja tako da se očekuje da će taj broj nastaviti sa rastom. Primene su česte i brojne, od auto i avio industrija do medicine, elektronike itd. U poslednjih dvadeset godina, sa dodatnim vrlo specifičnim zahtevima tržišta i potrošača, dolazi do razvoja legura sa retkim metalima. Binarne i kompleksnije legure sa plemenitim metalima, kao paladijum, prelaznim metalima, kao cirkonijum i vanadijum i drugim (lantanidima itd.) su razvijene u svrhu ispunjenja tih zahteva. Ove legure se uglavnom razvijaju za specifične primene, međutim njihova primena se širi kao rešenje za slične probleme.

Tipični proizvodni procesi za ove nove legure variraju, međutim, glavni činilac u proizvodnji za sve njih je da se sastojci moraju dovesti bar do tačke topljenja aluminijuma (660°C) kako bi se dobila tražena struktura legure.

Cilj ovog rada je razmatranje alternativne metode proizvodnje binarnih legura aluminijuma, preciznije, proizvodnja uz pomoć elektrotaloženja pri potencijalima pozitivnijim od reverzibilnog potencijala taloženog metala (elektrotaloženja pri potpotencijalima - UPD) iz rastopa hloraaluminatnih soli. Rad će ispitati mogućnost elektrotaloženja aluminijuma iz rastopa soli na izabrane podloge-metale i stvaranje binarnih legura aluminijuma sa podlogom uzimajući u obzir obe strane faznog dijagrama. Ovo ispitivanje biće prvo izvedeno elektrohemijским tehnikama. Zatim će se analizirati kristalne strukture i atomski/fazni sastavi dobijenih struktura standardnim metodama analize. Ako se posle razmatranja dobiju očekivani rezultati, biće moguće naslutiti proizvodni proces koji bi bio potencijalno energetski efektivniji od trenutno primenjenih, a istovremeno efikasniji u preciznijoj integraciji legure u željene oblike, kako površinske tako i zapreminske.

2. TEORIJSKI DEO

2.1 Aluminijum i legure aluminijuma

2.1.1 Svojstva aluminijuma

Aluminijum je treći po redu najzastupljeniji element u zemljinoj kori. Član je treće grupe periodnog sistema elemenata. Njegov atomski broj je 13, atomska težina je 26,9815 na osnovu ^{12}C , odnosno 26,98974 na osnovu ^{16}O . Posедуje srebrno-belu boju u čistom stanju. U poređenju sa ostalim često upotrebljivanim metalima, čisti aluminijum ima nisku zapreminsku gustinu, $2,7 \text{ gcm}^{-3}$, visoku reflektivnost i visoku toplotnu provodljivost. Sa gledišta kristalografije, aluminijum ima površinski centriranu kubnu rešetku kroz ceo temperaturni raspon, do tačke topljenja. Međutim, njegov oksid, koji se uvek pojavljuje na njegovoj površini, poprima kristalografiju gusto pakovane heksagonalne rešetke. Tačka topljenja 99,99% čistog aluminijuma pod atmosferskim pritiskom iznosi $660,37^\circ\text{C}$ [1]. Aluminijum ima relativno visoku specifičnu toplotu od 921 J/kg na 100°C u poređenju sa drugim metalima. Od šire korišćenih metala, samo magnezijum ima višu vrednost, 1046 J/kg . U većini slučajeva, aluminijum je otporan na koroziju zbog sloja aluminijum-oksida koji zaustavlja dalje napredovanje korozije. Aluminijum koji ima poroznu strukturu je podložniji dejstvu korozije zbog povećane efektivne površine. Sa mehaničke tačke gledišta, svojstva aluminijuma su direktno vezana za njegovu čistoću i rezultate termo-mehaničke obrade: potpuno čisti dodatno neobrađen aluminijum je mehanički najnepovoljniji izbor u dijapazonu izbora aluminijumskih materijala. Dodavanjem primesa dolazi do stvaranja strukturnih grešaka, koje uz dodatnu termo-mehaničku obradu (tretman zavisi od sastava i vrste dodataka) mogu razviti bolja mehanička svojstva. Sa gledišta elektrike, čisti aluminijum je vrlo provodljiv, ali ne i feromagnetičan. Međutim, moguće je izraditi legure koje poseduju visoki električni otpor. Aluminijum je netoksičan i stoga se često koristi u interakciji sa organskim materijalima (npr. medicina, industrija hrane itd.). Tehnički čist aluminijum nema mehaničku primenu. U tu svrhu koriste se isključivo njegove legure.

2.1.2 *Proizvodnja aluminijuma*

Aluminijum se u prirodi pojavljuje u većini ruda, zemlji, vegetaciji i organizmima, ali nikada u obliku metala. Čovek je oduvek koristio aluminijum u vidu njegovih jedinjenja, u pastama, grnčariji, bojama, lekovima. Tek u 19. veku, međutim, dolazi do njegovog otkrivanja, kao metala sa specifičnim svojstvima. 1807., britanski naučnik Sir Humphrey Davy je pretpostavio postojanje metala na osnovu soli aluminijuma. Na osnovu njegovih studija, 1825. danski hemičar H.C. Oersted je uspeo da proizvede zrna aluminijuma redukcijom aluminijum-hlorida amalgamom kalijuma. Sa ovim procesom, cene završnog proizvoda, bile su slične cenama plemenitih metala [2]. Između 1827. i 1845., Nemački naučnik F.Wohler nastavlja sa izučavanjem novog metala i objavljuje podatke o većini fizičkih osobina aluminijuma. 1856., H.Deville u Francuskoj uspeva da redukuje aluminijum-hlorid natrijumom-karbonatom i time započinje kvazi-industrijsku proizvodnju na hemijskoj bazi. Dalja unapređenja zavisila su o razvoju i dostupnosti električne energije.

1886. godine, Francuz Paul Heroult i Amerikanac Charles Hall, nezavisno jedan od drugog, su razvili proces proizvodnje aluminijuma na osnovu elektrolize smeše aluminijum-oksida i kriolita. Napokon, cena proizvodnje kilograma metala pada ispod dolara po kilogramu [2] i aluminijum postaje dostupan za širu potrošnju. U načelu, ovaj proces je baza većine proizvodnih procesa do današnjeg dana.

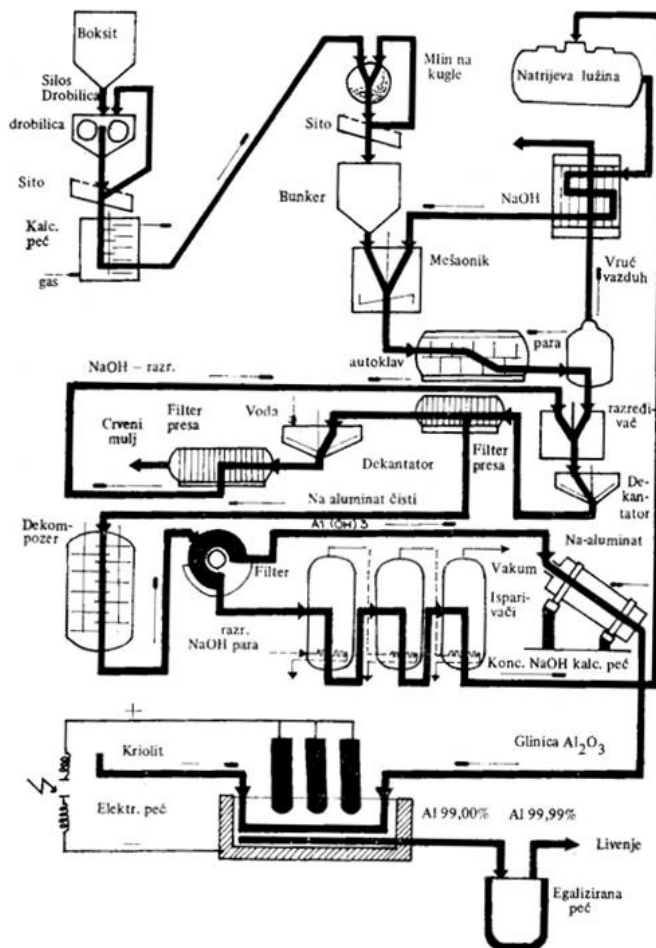
Tehnološki, današnji proces se izvodi u dve sekvencijalne faze (Sl. 2.1):

- prva faza - proizvodnja aluminijum-oksida iz rude aluminijuma
- druga faza - izdvajanje aluminijuma iz rastopa smeše njegovog oksida i kriolita.

Početna sirovina u proizvodnji aluminijuma je ruda boksit koji je bogat aluminijum-oksidom. Boksit prolazi kroz Bayer-ov proces, gde poprima oblike natrijum-aluminata, aluminijum-hidroksida, do aluminijum-oksida.

Pošto je tačka topljenja aluminijum-oksida visoka (2000°C), njegova direktna elektroliza nije praktično primenjiva. Međutim, dodavanje do 20% kriolita (Na_3AlF_6) snižava temperature topljenja smeše do 1000°C. Topljenje se odvija u elektrolitičkim pećima, koje se sastoje od ugljenih elektroda: anode i katode. Katoda u peći je dno kade koje je izgrađeno od ugljenih blokova. Temperatura se dostiže uranjanjem ugljeničnih anoda, koje zatvaraju kolo, u kriolit i dozvoljavaju protok električne energije. Kriolitu se onda dodaju aluminijum-oksid i aluminijum-fluorid, AlF_3 . Aluminijum dobijen na katodi

se topi i poprima tečni oblik, a onda pada no dno peći, odakle se izdvaja. Za ovaj proces, neophodna je velika količina električne energije. Savremeni pogoni troše 15,5 do 17 MWh po jednoj toni proizvedenog aluminijuma.



Slika 2.1: Dvostepeni proces proizvodnje aluminijuma, Bayer-ov proces dobijanja aluminijum-oksida i Hall-Herault-ov proces dobijanja aluminijuma prikazani u seriji.

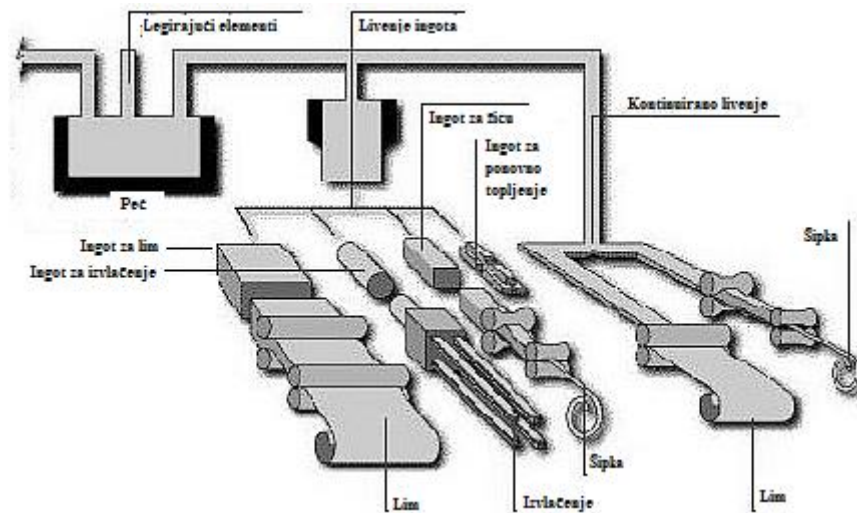
2.1.3 Legure aluminijuma i proizvodnja

Dalja prerada sa ciljem proizvodnje legura zahteva ponovno topljenje ingota aluminijuma. Topljenje počinje u električnim ili indukcionim pećima, gde se dodaju legirajući elementi. U zavisnosti od vrste legura, završnog oblika proizvoda, otopljeni aluminijum se ili lije u ingote u kalupima/kokilama ili prolazi kroz proces kontinuiranog livenja (Sl. 2.2).

Legure aluminijuma su vrlo raznovrsne u sastavu i performansama, tako da je njihova kategorizacija već dugo vremena u procesu razrade. Ipak, najpogodnija metoda

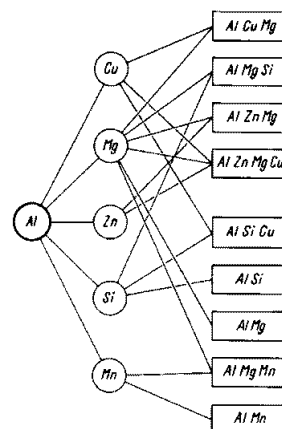
klasifikacije legura aluminijuma je prema nameni: legure aluminijuma za plastičnu preradu i legure aluminijuma za livenje.

Legure aluminijuma za plastičnu preradu namenjene su daljoj fizičkoj obradi: kovanjem, valjanjem, presovanjem i izvlačenjem. Sl. 2.2 prikazuje različite fizičke oblike i proizvode legura aluminijuma za plastičnu preradu.



Slika 2.2: Alternative procesa proizvodnje legura aluminijuma za plastičnu preradu sa različitim završnim proizvodima.

Legure za livenje su uglavnom legure Al-Si i Al-Si-Cu i proizvode se sa ciljem prerade na tri načina: livenjem u kalupima od peska, kalupima od metala ili livenjem pod pritiskom.



Slika 2.3: Tipični elementi u primeni legiranja aluminijuma.

Dalja raspodela može se izvesti na bazi materijalnog sastava (Sl 2.3), što je i praksa u raznim sistemima klasifikacije koji se danas primenjuju. Najčešći legirajući elementi su Si, Mg, Cu, Zn, Mn. Uz materijalni sastav, važne su i mogućnosti dodatne obrade radi poboljšavanja svojstava legura, što se takođe uzima u obzir tokom klasifikacije. U zavisnosti od fazne rastvorljivosti, legure se mogu uspešno termički obraditi starenjem, čvrstim taloženjem, naglim hlađenjem, a u zavisnosti od strukture, moguće je dalje ojačavanje dodatnom fizičkom obradom.

Ovaj rad je skoncentrisan na binarne legure Al-Pd, Al-V i Al-Zr. Ovo su uglavnom legure koje su poprimile relativno skorašnje interesovanje i razvijane su za specifične primene. One se redovno proizvode u manjim količinama, što usled materijalnog sastava, što zbog zahtevnih procesa proizvodnje.

2.1.4 Legure Al-Pd

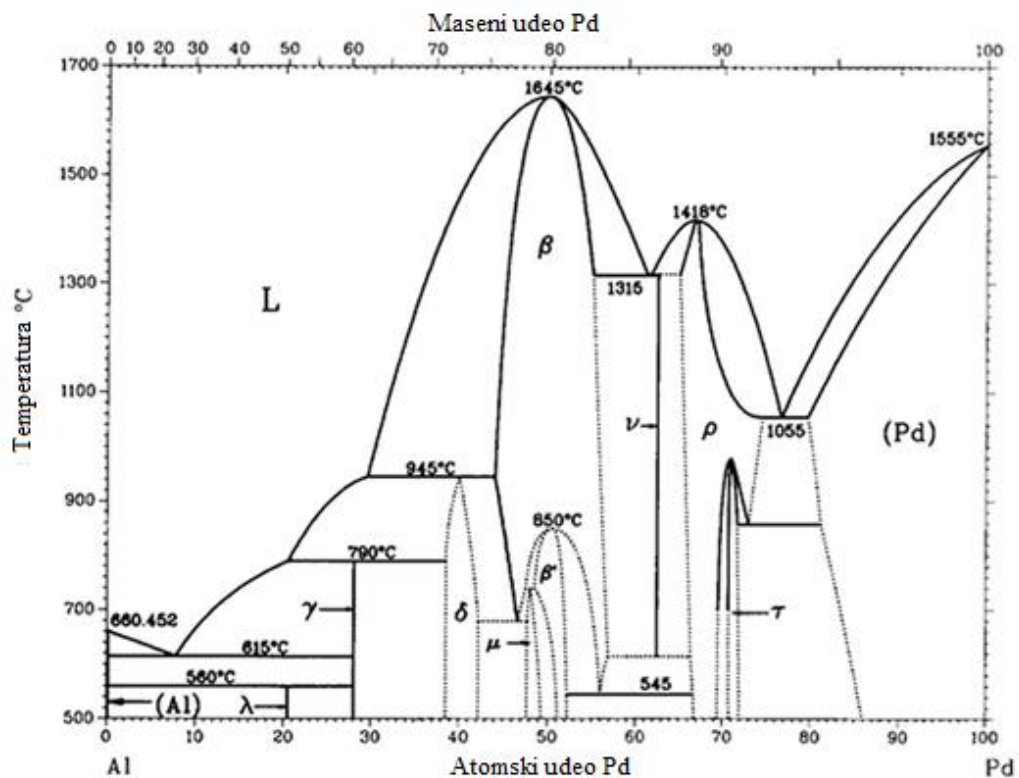
Paladijum i aluminijum lako stvaraju brojna intermetalna jedinjenja uključujući i čvrste rastvore (od oko 2% paladijuma u aluminijumu do oko 20% aluminijuma u paladijumu). Uz postojeće čvrste rastvore javljaju se i dodatna jedinjenja raznih stehiometrijskih sastava. Do sada je u sistemu Al-Pd identifikovano osam ravnotežnih međufaza (npr. PdAl₃, Pd₂Al₃, PdAl i Pd₂Al), međutim, njihove likvidus-solidus granice nisu precizno definisane (Sl. 2.4). Legure koje se mogu naći na tržištu pripadaju obema stranama faznog dijagrama.

Legure na bazi Pd se koriste u medicini za proizvodnju telesnih protetičkih implantata. U ovim legurama, dodati aluminijum je netoksični legirajući element koji doprinosi plastičnosti materijala [96]. Najvažnije svojstvo legura Pd-Al je njihova niska magnetna osetljivost. Ova karakteristika je neophodna zbog široke upotrebe MRI (Magnetic Resonance Imaging) tehnika čija je funkcionalnost ograničena legurama koje reaguju na jaka magnetna polja. Dodatak Al u ovim legurama smanjuje magnetnu osetljivost protetičkih delova za 40-60% u odnosu na delove izrađene od čistog paladijuma.

Binarni i ternerni sistemi Pd-Al su se pokazali kao vrlo uspešni u zameni zlata i platine u industriji nakita i zubarstvu. Ove legure daju trajnu zamenu za platinu, jer su vrlo sličnih svojstava platini, a značajno niže cene. Ključni doprinos aluminijuma u ovim legurama jeste njegovo prisustvo u obliku čvrstog rastvora u jednofaznoj Pd-Al matrici koja doprinosi ojačanju materijala. Čvrsti Al rastvor izaziva naprezanja Pd rešetke što

dovodi do povišene tvrdoće i napona tečenja legure. Razvijene su eksperimentalne legure sa do 5% masenog udela Al dobijene topljenjem u vakuum indukcionim pećima. Kao što se može videti u faznom dijagramu na Sl. 2.4, temperature koje su neophodne za ovaj proces prevazilaze 1500°C.

Al-Pd legura služi i kao osnova za nanošenje drugih slojeva u elektronskim komponentama. Tu se legura Al-Pd koristi kao katalizator koji potpomaže prijanjanje filma koji se aplicira i u toj ulozi je jedinstveno uspešna. Najveću prepreku industrijskoj primeni ove tehnologije predstavlja nanošenje same legure na podlogu. Jedna od mogućih metoda je istovremeno isparavanje metala iz dva posebna suda (jednog sa aluminijumom i drugog sa paladijumom) i očvršćavanje legure na podlozi. Drugi metod je istovremeni spatering iz dve različite mete (jedna od aluminijuma, a druga od paladijuma) na željenu podlogu. Nažalost, kontrola primene svakog od metala je otežana ili zbog promenljive koncentracije metala u slučaju prve tehnike ili promenljivih brzina spateringa u slučaju druge, što kao rezultat daje promenljivu strukturu legure koja se razvija na podlozi. Sa obzirom da je za rast slojeva neophodna specifična struktura, zbog navedenih ograničenja, šira primena ove tehnologije još nije moguća.

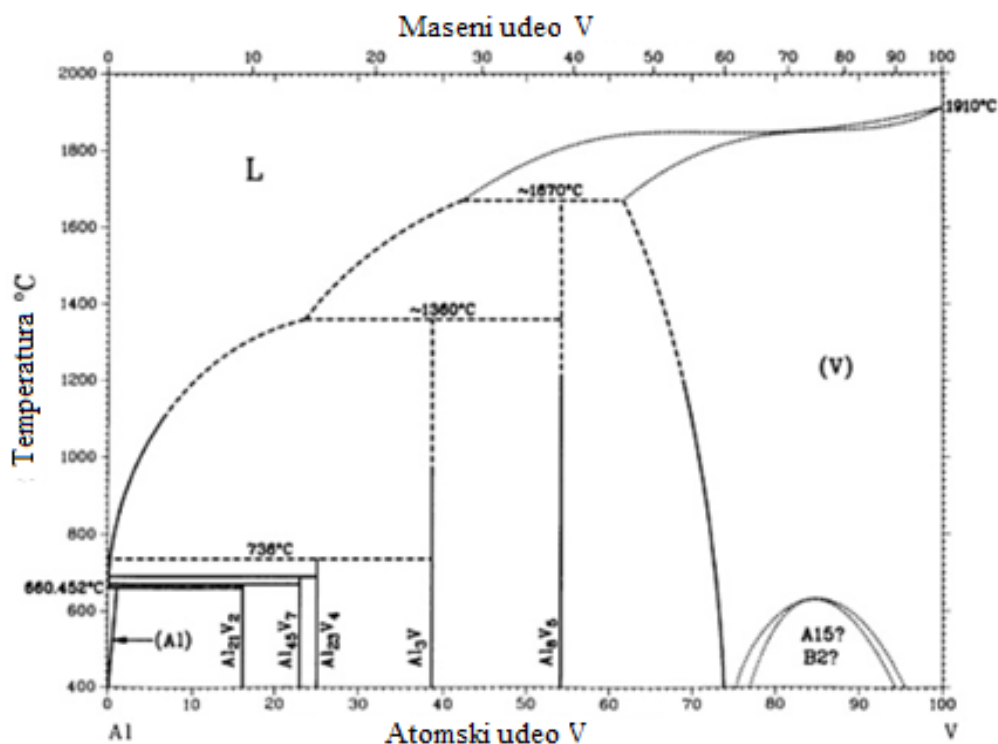


Slika 2.4: Al-Pd binarni fazni dijagram [3].

2.1.5 Legure Al-V

Proizvodnja Al-V legura je dosta teška. Vanadijum se vrlo sporo rastvara u aluminijumu dok se aluminijum izdvaja iz tečnog vanadijuma [4]. Intermetalne faze Al-V su prilično uspešno definisane. Mogućnost da faza „AlV₃” možda poseduje superprovodna svojstva je podstakla brojna istraživanja u području oko 75 at. % V, sa za sada kontradiktornim rezultatima. Sa strane bogate aluminijumom, tranzicije topljenja su peritektičkog tipa i stoga usporene: moguće je da se metastabile reakcije predstavljaju kao stabilne i da je raspad jedne ili više intermetalnih faza u čvrstom stanju do sada neprimećen, pa je to razlog za neslaganje do sada objavljenih faznih dijagrama. Priloženi fazni dijagram Al-V (Sl. 2.5) je zasnovan na radu Murray-a [5].

Studije binarnih legura Al-V su predmet vrlo skorih istraživanja, tako da je izbor literature ograničen. Mehanizam uticaja vanadijuma na strukturu legura aluminijuma nije u potpunosti proučen. Međutim, veruje se da utiče na rafinaciju zrna, smanjuje provodljivost legure i diže temperaturu rekristalizacije [6].



Slika 2.5: Al-V binarni fazni dijagram [5].

Jedna od najnovijih primena Al-V binarnih legura je u istraživanju njihove upotrebe u membranama za vodonik za gorivne ćelije i sl. [7, 8]. Vanadijum se istražuje

kao štedljiva alternativa paladijumu i poseduje slične performanse permeabilnosti vodonika. Legiranje sa do 20% aluminijuma se istražuje radi zaustavljanja fenomena krtosti otežavanjem difuzije vodonika granicama zrna.

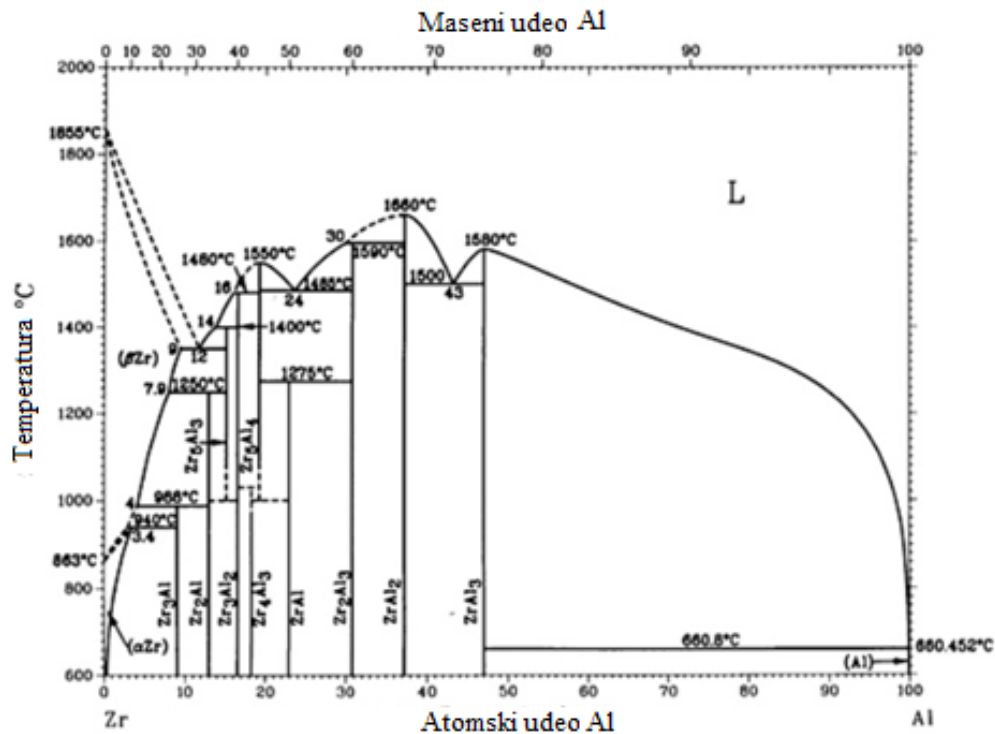
2.1.6 Legure Al-Zr

Od svih binarnih dijagrama aluminijuma sa prelaznim metalima, dijagram Al-Zr, prikazan shematski na Sl. 2.6, je jedan od najkomplikovanijih. Javlja se deset prepoznatih jedinjenja različitih koncentracija, od kojih se svako pojavljuje u vrlo uskom području koncentracije (najčešće reda veličine od 1 at.%). Od ovih faza, dve (Zr_5Al_3 i Zr_5Al_4) su visokotemperaturne faze, dok se veliki broj ostalih faza na visokim temperaturama raspada i prelazi u druge faze. Fazni dijagram, koji se uglavnom sastoji od dve fazne oblasti, je vrlo interesantan sa stanovišta strukture: pomenute faze se javljaju u heksagonalnim, ortorombičnim, tetragonalnim i kubnim strukturama, dok se četiri faze javljaju u novim prototipskim oblicima.

Jedna od primena legura aluminijuma u kojima je dodatak Zr vrlo koristan, je proizvodnja okvira za profesionalne bicikle. Legura koja se najčešće koristi za proizvodnju okvira je 6061 T6: to je legura aluminijuma sa silicijumom i magnezijumom, termički ojačana rastvornim ojačavanjem i starenjem, koja se lako mašinski obrađuje i vari. Proizvođač okvira je izabrao Zr kao dodatni legirajući element sličnoj početnoj leguri. Minimalan dodatak (ispod 1 at.%) Zr je poboljšao sposobnost kontrole veličine zrna, čiji je rezultat 30%-tno povišenje napona tečenja i petostruko poboljšanje otpornosti na zamor u poređenju sa istim okvirom proizvedenim od legure 6061 T6. Dodatak Zr legurama tipa AA3003 (Al-Mn-Fe-Si) ima identičan uticaj. Iz procesa livenja i dvojnog valjanja i zatim termičke obrade na 450°C, izdvajaju se sitni talozi Al_3Zr čestica, koje imaju značajan uticaj na rekristalizaciju legure, povećanje mikrotvrdoće i ograničavanju veličine zrna [9,10].

Slična primena Zr u legurama Al je u materijalima za litografske ploče za štampanje u boji. Nova litografska oprema je konstantno pod pritiskom novih i povišenih zahteva za boljim termičkim performansama: što je viša temperatura operacije prese, prenos boje je efikasniji i ciklus prenosa je kraći. Traženi nivo nove radne temperature je podignut do oko 320°C. Na ovoj temperaturi dolazi do rekristalizacije kod ploča proizvedenih od dosadašnjih legura. U kombinaciji sa toplotnim zamorom, sadašnji materijali gube jačinu, ne izdržavaju i konačno dolazi do loma. Ključno ograničenje u

izboru materijala za ovu primenu je zahtev da ploče moraju biti izrađene od legura sa bar 99,5% Al (u suprotnome ploče gube svojstvo fotoosetljivosti). Istraživanje je pokazalo da se napon tečenja materijala znatno uvećan ako se legurama sadašnjeg sastava doda 0,02-0,2 at.% Zr. Ovakve legure pokazuju četiri puta veću efikasnost u radu na radnim temperaturama od 320°C u odnosu na postojeće.



Slika 2.6: Al-Zr binarni fazni dijagram [11].

Legure Zr-Al bogate cirkonijumom već dugo se koriste kao „geteri” legure za upijanje i ekstrakciju gasova u prostorima pod vakumom. Jedna od najprimenjenijih legura je St 101 koja se sastoji od 84% Zr i 16% Al. Njen raspon radne temperature je od 200-450°C. Na tim temperaturama uspešno upija sve atmosferske gasove. Dodatak Zr utiče i na električnu provodljivost Al legura [12], u zavisnosti od termičkog tretmana i pripreme legure, kao i na poboljšanje zateznih osobina određenih legura na povišenim temperaturama [13].

2.2 O legurama

2.2.1 Klasifikacija legura

Legura je material čvrstog stanja komponovan od dva ili više elementa od kojih je bar jedan metal. Tipično, jedan od metala ima najvišu koncentraciju i on je označen kao

rastvarač. Poseduje osobine koje su različite od onih koje njeni sastojci imaju pojedinačno. Tipično se industrijski proizvode topljenjem rastvarača i odmerenim dodavanjem legirajućih elemenata.

Legura može biti oblika:

- čvrstog rastvora – jedinstvena, homogena faza u kojoj su konstituenti proizvoljno raspoređeni u zavisnosti od vrste čvrstog rastvora,
- intermedijarnog jedinjenja – uređena jedinjenja definisane stehometrije,
- smeše faza – materijal komponovan od višestrukih čvrstih ili intermedijatnih faza koje su tipično granično odvojene.

Odnos ovih termodinamički različitih faza unutar binarnih i ternarnih sistema legura se grafički prikazuje putem faznih dijagrama (Sl. 2.4, 2.5, 2.6).

2.2.2 Čvrsti rastvori

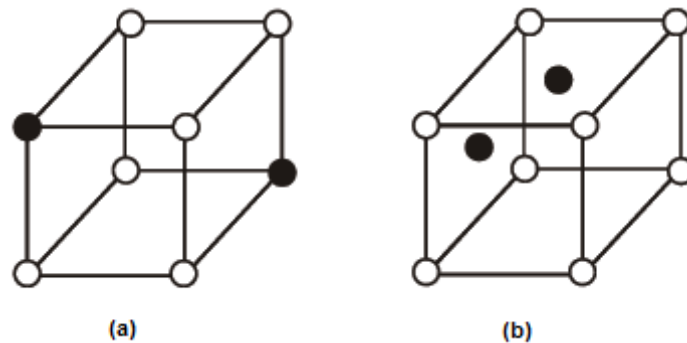
Čvrsti rastvori su faze promenljivog sastava i sastoje se od učesnika koji su međusobno rastvorljivi u čvrstom stanju na atomskom nivou. U principu, ne postoji granica broju komponenata elemenata koji se mogu međusobno legirati da bi dali seriju čvrstih rastvora. Rastvaranje atoma rastvorka u rešetki rastvarača ne menja značajno ni strukturu rešetke kao ni metalni karakter veze.

Metali u čvrstom stanju imaju sposobnost da u sebi rastvore druge elemente do određene granice. Različiti sistemi imaju različite nivoe rastvorljivosti, koji su različiti u zavisnosti od toga koja od komponenata je rastvarač, a koja je rastvorak. Na primer, kalaj u čvrstom stanju ima maksimalnu rastvorljivost od 18.3 % u olovu, dok se svega 2,2% olova može rastvoriti u kalaju. Retka mogućnost je situacija potpunog rastvaranja. Primer ovakvog, tzv. izomorfno sistema u čvrstome stanju je binarni sistem nikla i bakra. U ovom sistemu, ispod 1080°C oba metala imaju neograničenu čvrstu rastvorljivost jednog u drugome i istovetnu površinski centriranu kubnu kristalnu strukturu (pck).

U načelu, postoje dva tipa binarnih čvrstih rastvora (Sl. 2.7):

- supstitucijski čvrsti rastvor – unutar rešetke rastvarača, atomi rastvorka zamenjuju atome rastvarača i time čine zajedničku rešetku (npr. legura bakra i cinka – mesing),
- intersticijski čvrsti rastvor – u rešetki rastvarača postoji dovoljno prostora da se atomi rastvorka određene veličine smeste. Takvi rastvori se obično

javljaju između prelaznih metala i malih slabo elektronegativnih atoma vodonika, bora, ugljenika i azota (npr. legura gvožđa i ugljenika - čelik).



Slika 2.7: Primeri kristalnih rešetaka binarnih čvrstih rastvora: a) supstitucijskog - kubne rešetka i b) intersticijskog.

U oba slučaja, mešanje atoma različite veličine, dovodi do elastične deformacije rešetke kristala legure, što doprinosi ograničavanju rastvorljivosti. I supstitucijski i intersticijski čvrsti rastvori mogu biti slučajnog, parcijalnog ili potpuno uređenog prostornog rasporeda.

2.2.3 Pravila rastvorljivosti čvrstih rastvora

Jasno je da se svaki metal ne može rastvoriti u svakom drugom metalu. Rastvorljivost jednog metala u drugome zavisi od više elemenata vezanih za svojstva metala koji učestvuju u leguri. Hume-Rothery i njegovi saradnici [14-18] su studijama rastvorljivosti elemenata u bakru, srebru i zlatu, razvili empirijska pravila o rastvorljivosti elemenata. Hume-Rothery pravila su:

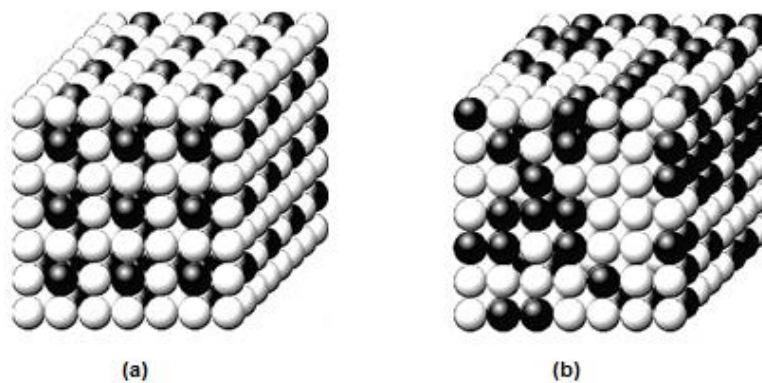
- a) Pravilo 15% - ako se prečnici rastvarača i rastvorka razlikuju za više od 15% prečnika rastvarača, rastvorljivost rastvorka biće ograničena. U ovom slučaju, veličina atoma rastvorka deformiše kristalnu rešetku rastvarača i time menja slobodnu energiju čvrstog rastvora. Kada ova energija dostigne nivo energije smeše kristala rastvarača i rastvorka, dalja rastvorljivost je ograničena.
- b) Pravilo „elektronegativne valencije” – ako je razlika u elektronegativnosti između rastvorka i rastvarača prevelika, dolazi do formiranja stabilnih intermedijarnih jedinjenja. Usled razlike u elektronegativnosti, dolazi do privlačenja raznorodnih atoma, što narušava strukturu čvrstog rastvora.

-
- c) Pravilo „efekta relativne valencije” - međusobno rastvaranje metala nije recipročno. Element veće valencije se lakše rastvara u elementu niže valentnosti, nego obratno. U slučaju slične, visoke valencije elemenata, teško je predvideti uspešnost rastvaranja. Stoga se ovo pravilo koristi više kao indikacija.
- d) Pravilo elektronske koncentracije – povećanje elektronske koncentracije ograničava rastvorljivost. Usled Paulijevog principa isključivosti, elektroni u elementarnoj ćeliji rastvora mogu imati samo jedno stanje. Dodatak elektrona novog atoma rastvorka diže energiju ćelije i time utiče na moguću promenu kristalne rešetke. Koncentracija ćelije se izražava parametrom elektronske koncentracije i zasniva se na uslovu da su sve lokacije rešetke ispunjene atomima. Izražava se odnosom valentnih elektrona i ukupnog broja atoma i obeležava se kao e/a .

Ova pravila nisu isključiva tako da postoje i izuzeci. I pored toga, navedena pravila se u velikom broju slučajeva koriste pri analizi sistema čvrstih rastvora.

2.2.4 Intermedijarna jedinjenja

Ovo su jedinjenja koja se stvaraju kada je maseni udeo rastvorka u leguri veći od granice rastvorljivosti u rastvaraču. Rezultat je formiranje nove faze koja ima ili istu kristalnu strukturu kao i metal rastvorak ili neku potpuno drugačiju. Ove faze su tipično krtije, što je funkcija njihove uređene kristalne strukture, (Sl. 2.8) i imaju višu temperaturu topljenja od čvrstih rastvora. Na ovim fazama je primenjena terminologija jedinjenja, jer veze u njihovim kristalnim rešetkama neretko pokazuju kovalentni karakter.



Slika 2.8: Razlika između a) intermedijarnog jedinjenja - atomi rastvorka i rastvarača su uređeni b) substitucionog čvrstog rastvora – neuređen raspored atoma rastvorka i rastvarača.

Intermedijarne faze se mogu podeliti u tri glavne grupe:

- intermetalna jedinjenja,
- „elektronska jedinjenja“,
- faze relativne veličine atoma.

Kod intermetalnih jedinjenja, kao što su jedinjenja magnezijuma Mg_2Pb , Mg_3Bi_2 itd. veze kristalne rešetke prate pravila kovalentnih veza. Jedinjenja ovog tipa se javljaju kada se spajaju metal istaknutih svojstava metala (kao magnezijum) sa metalom slabih karakteristika metala, skoro nemetala (kao bizmut, olovo ili kalaj). Ova jedinjenja tipično poseduju vrlo različita svojstva od karakteristika svojih sastojaka: povišena tačka topljenja, povišena otpornost/slabost na koroziju i sl.

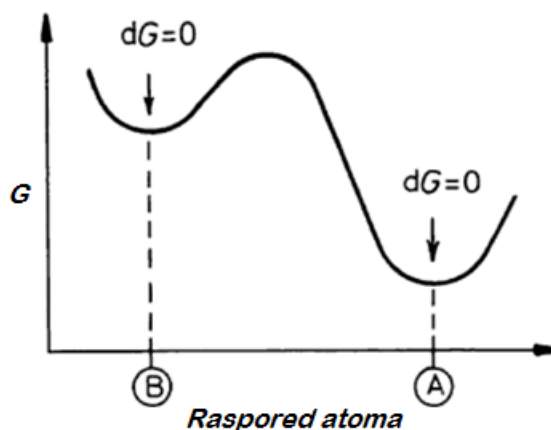
Kod „elektronskih jedinjenja“, pravila kovalentnih veza se ne prate, međutim u mnogim slučajevima, postoji definisan odnos između ukupnog broja valentnih veza svih atoma koji participiraju i ukupnog broja atoma u empirijskoj formuli jedinjenja koje se ispituje. „Slobodni elektroni“ metala su faktori u održavanju kohezije faze. Hume-Rothery [14] je prvi istraživao odnose koncentracija ovih faza i predložio je sledeća pravila:

- a) β -faza sa odnosom koncentracija elektrona $3/2=1,50$ ili $21/14$ (kao Ag_3Al , Cu_3Al , $CuZn$ i sl.),
- b) γ -faza sa odnosom koncentracija elektrona $21/13=1,62$ (kao Ag_5Zn_8 , Na_3Pb_8 i sl.),
- c) ϵ -faza sa odnosom koncentracija elektrona $7/4=1,75$ ili $21/12$ ($AgCd_3$, Cu_3Sn , $CuZn_3$ i sl.).

Kod jedinjenja relativne veličine atoma, sastav i kristalna struktura faze su organizovani na taj način da se maksimizuje gustina pakovanja atoma faze. Primer ovih struktura su Laves-ove faze. One imaju opštu stehiometriju oblika AB_2 , (npr. $MgCu_2$, $TiCr_2$). Kod ovih jedinjenja, veličine atoma se razlikuju za 22,5% [19], ali i pri tome, struktura je vrlo gusto pakovana. Drugi oblici ovih faza su sigma faze ($FeCr$, FeW) koje se pojavljuju kao segregati u čelicima, kao i intersticijska jedinjenja koja formiraju hidride, nitrade i karbide (WC , TiB_2 , Fe_3C). Sva ova jedinjenja su izuzetno tvrda i krta i odlikuju se tačkama topljenja i preko $2500^\circ C$.

2.2.5 Slobodna energija i stabilno stanje faze u leguri

Faza je homogeni deo sistema čije osobine i sastav su homogeni i koje se fizički razlikuju od drugih delova sistema. Komponente datog sistema su različiti elementi ili hemijska jedinjenja koja grade sistem. Sastav faze ili sistema može biti opisan identifikacijom relativne količine svake komponente. Izučavanje faznih transformacija se bavi promenama jedne ili više faza u leguri (sistemu) u novu fazu ili mešavinu faza. Fazne transformacije su prouzrokovane težnjom da se smanji nivo slobodne energije, ako je početno stanje u odnosu na završno stanje nestabilno (Sl. 2.9) [20].



Slika 2.9: Snižanje Gibbs-ove slobodne energije (G) pri faznoj transformaciji sa metastabilnog ravnotežnog stanja B ka stanju A [20].

Za transformaciju koja se odvija na konstantnoj temperaturi i pritisku relativna stabilnost sistema je određena Gibsovom slobodnom energijom koja se daje izrazom:

$$G = H - TS \quad (2.1)$$

gde je H entalpija, T je apsolutna temperatura i S je entropija sistema.

Za sistem se kaže da je u ravnoteži kada sistem ne teži nekoj promeni na duži period, tj. sistem je u stabilnom stanju. Pri konstantnoj temperaturi i pritisku sistem koji ne menja svoj sastav će postići minimalnu vrednost slobodne energije:

$$dG = 0 \quad (2.2)$$

Ovi izrazi imaju praktičnog smisla. Na niskim temperaturama fazne promene su otežane: legure imaju najjače veze, stoga je vrednost entalpije minimalna, dok kod visokih temperatura, grupa TS dobija na vrednosti i slobodna energija raste, što je analogno sa iskustvom – fazne promene su učestalije.

Zahtev za svaku spontanu faznu transformaciju je da je promena slobodne energije negativna.

$$\Delta G = G_2 - G_1 < 0 \quad (2.3)$$

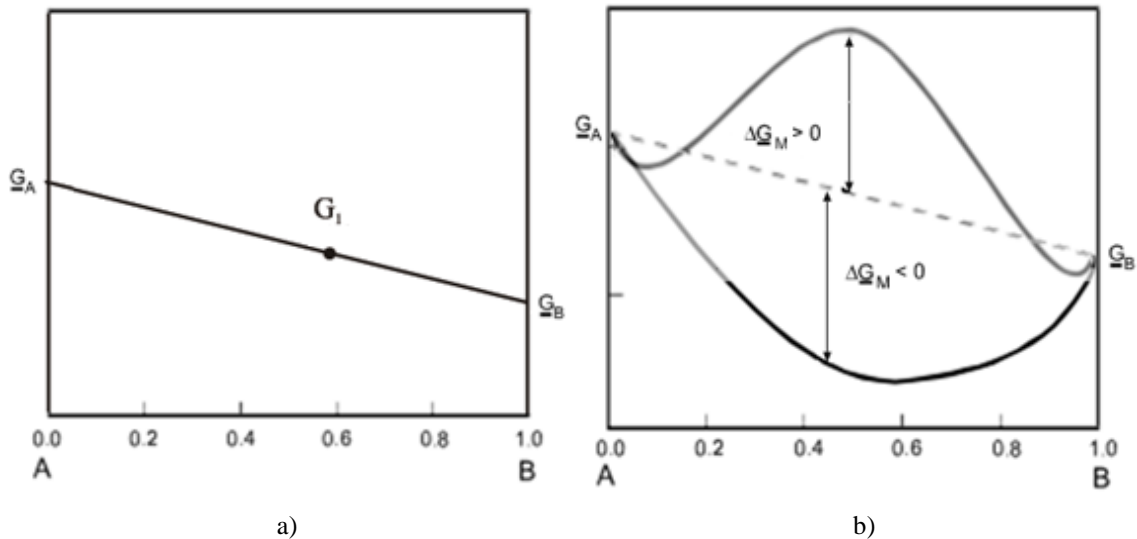
gde su G_2 i G_1 završno i početno stanje slobodne energije sistema.

Kako bi se razumelo ravnotežno stanje legure, neophodno je izraziti njenu ukupnu slobodnu energiju. Ona se može izraziti preko slobodnih energija čistih komponenti A i B. Uzevši da komponente A i B imaju istu kristalnu strukturu i da se njihovim mešanjem formira čvrsti rastvor sa istom kristalnom strukturom, dobija se jedan mol homogenog čvrstog rastvora od X_A molova komponente A i X_B molova komponente B. Izraz udela je sledeći:

$$X_A + X_B = 1 \quad (2.4)$$

gde su X_A i X_B predstavljaju molarni udeo komponenata A i B u leguri. Ukupna slobodna energija legure ima dve komponente:

- slobodna energija X_A mola čiste komponente A i X_B mola čiste komponente B,
- promena u slobodnoj energiji uzrokovana mešanjem atoma A i B kako bi se formirao homogeni čvrsti rastvor.



Slika 2.10: Slobodna energija legure: a) komponenta slobodne energije prisutnih sastojaka, b) promena u slobodnoj energiji kao rezultat mešanja sastojaka.

Dijagram prve komponente je prikazan u Sl. 2.10a, a izražava se:

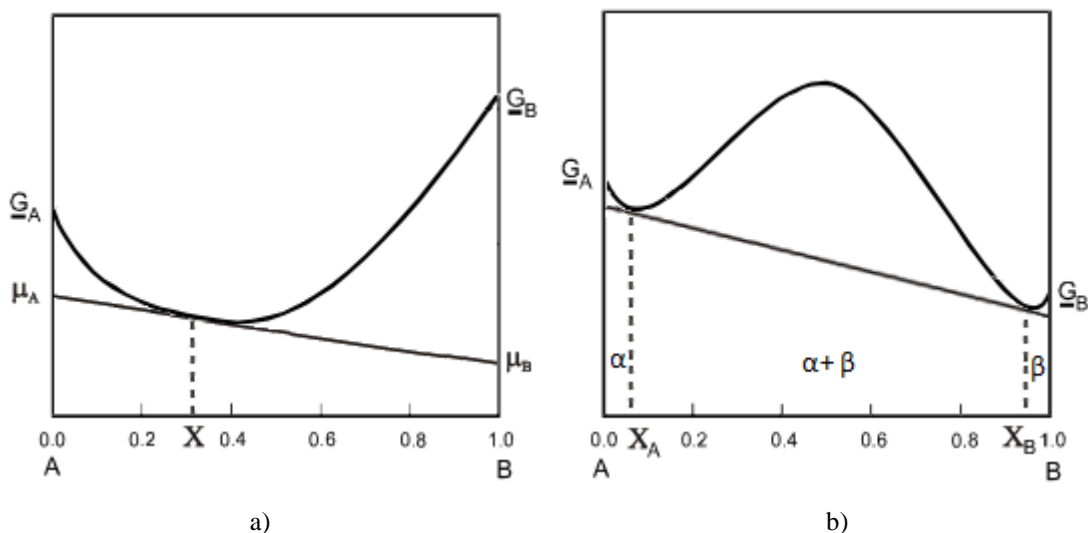
$$G_1 = X_A G_A + X_B G_B \quad (2.5)$$

dok oblik komponente mešanja može biti pozitivan, $\Delta G_m > 0$ ili negativan $\Delta G_m < 0$, što se vidi na Sl. 2.10b.

Ukupan izraz za slobodnu energiju postaje:

$$G_2 = G_1 + \Delta G_m \quad (2.6)$$

Negativna promena Gibbs-ove slobodne energije mešanja ukazuje da postoji termodinamička vučna sila energije i da će se mešanje odvijati i da će sastojci spontano razviti rastvor kada stupe u dodir, što se vidi na Sl. 2.11a. Pozitivna promena slobodne energije ukazuje na to da se sastojci neće spontano mešati i da se neće stvoriti rastvor kada stupe u kontakt. Umesto rastvora, stvara se smeša dve faze, što se vidi na Sl. 2.11b.



Slika 2.11: Ravnotežno stanje legura: a) homogena legura jednofaznog čvrstog rastvora komponenti A i B, b) legura sastavljena od smeše dve faze, α i β .

Za leguru opisanu u Sl. 2.11b, na osnovu informacije o ravnotežnom stanju, moguće je definisati fazni sastav. Između sastava X_A i X_B , legura se sastoji od smese $\alpha+\beta$, gde faze α i β predstavljaju zrna A i B bogate faze sastava X_A i X_B .

Udeo α i β se izračunava uz pomoć „pravila poluge” [19]:

$$\text{udeo } \alpha = \frac{X_B - X}{X_B - X_A}; \quad \text{udeo } \beta = \frac{X - X_A}{X_B - X_A} \quad (2.7)$$

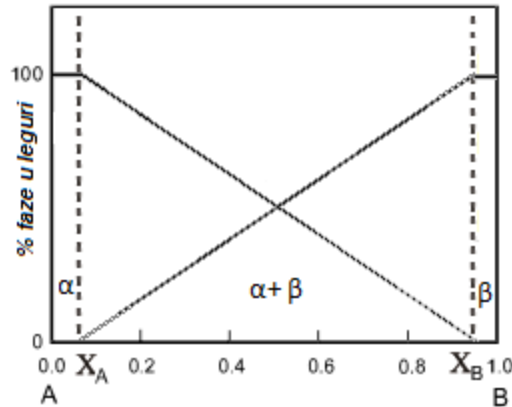
Na Sl. 2.12 se vidi ovaj odnos: sa sastavom legure X, udeo α i β se menja linearno:

Što se tiče strukture legure, od A do X_A i od X_B do B prisutne su homogene faze α i β respektivno. U obe oblasti, A i B su par rastvorak/rastvarač i obratno. Pri rastu koncentracije rastvorka, kada se stigne do X_A i X_B , dolazi do zasićenja rastvarača rastvorkom. U legurama sastava između X_A i X_B nešto atoma A i B se grupišu i formiraju

zrnca α sastava X_A ; a ostatak formira β sastava X_B . Kako X raste od X_B prema X_A udeo β linearno raste na račun α , kroz područje dve faze $\alpha + \beta$, što je ilustrovano na Sl. 2.12.

Kako bi se kvantifikovala promena slobodne energije date faze dodavanjem ili oduzimanjem atoma, primenjuje se sledeći izraz:

$$dG' = \mu_A dn_A \quad (2.8)$$



Slika 2.12: Promena udela faza α i β u sa promenom sastava X .

gde je dn_A dodatak masi faze, μ_A je konstanta proporcionalnosti i naziva se parcijalna molarna slobodna energija komponente A ili alternativno hemijski potencijal A u fazi. μ_A zavisi od sastava faze i prema tome dn_A mora biti dovoljno mali da se sastav faze značajno ne menja. Preradom izraza:

$$\mu_A = \left[\frac{\delta G'}{\delta n_A} \right]_{T,P,n} \quad (2.9)$$

dobija se definicija hemijskog potencijala komponente A. Simbol G' se koristi za Gibbs-ovu slobodnu energiju celog sistema dok se G koristi za označavanje molarne slobodne energije koja je prema tome nezavisna od veličine sistema.

Sl. 2.13.a prikazuje krive stanja slobodne energije vrsta A i B naspram sastava hipotetičnog binarnog sistema. Dijagram je predstavljen na temperaturi gde su krive slobodne energije ukrštene. Ova tačka ukrštanja je preduslov postojanja dve faze u ravnoteženom stanju. Pošto je slobodna energija funkcija temperature, vrlo je moguće da se na nekoj drugoj temperaturi ove krive ne presecaju. U tom slušaju, faza niže slobodne energije bi bila stabilnija i bila bi jedina koja se javlja na toj datoj temperaturi sistema.

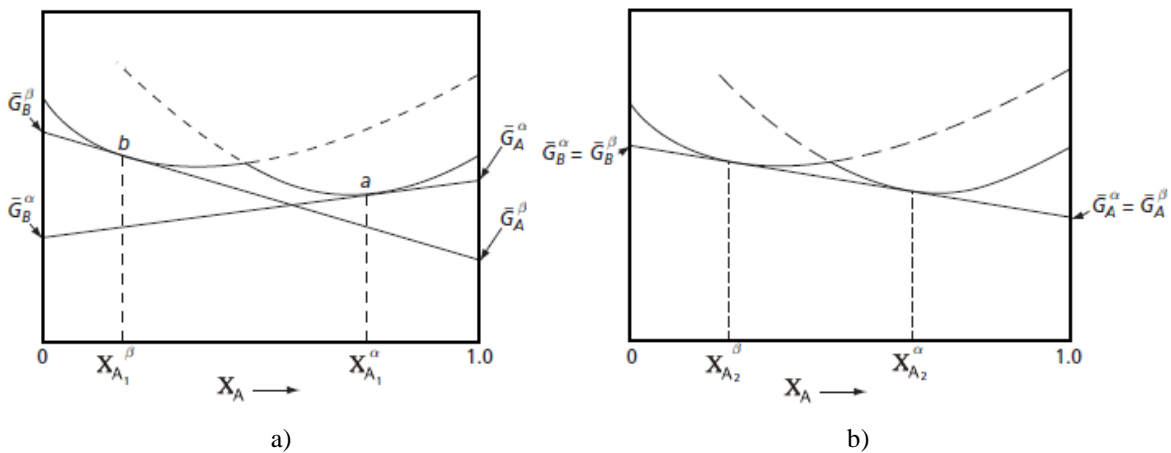
Kako bi se odredio ravnotežni sastav faze, neophodno je primeniti pravilo tangente. Uzmimo leguru datog sastava na Sl. 2.13a, gde je sastav alfa faze $X_{A_1}^\alpha$ i sastav beta faze je $X_{A_1}^\beta$. Primenom pravila tangente u tačkama a i b , dobijaju se slobodne energije alfa i beta faza. Vrednosti parcijalnih molarnih slobodnih energija, $\bar{G}_A^\alpha, \bar{G}_B^\alpha, \bar{G}_A^\beta$ i \bar{G}_B^β se dobijaju pri ukrštanju tangenti faza i osa slobodne energije. Sa ovim vrednostima sastava faza, očigledno je da su vrednosti energija:

$$\bar{G}_A^\alpha \neq \bar{G}_A^\beta \quad \text{i} \quad \bar{G}_B^\alpha \neq \bar{G}_B^\beta \quad (2.10)$$

Po ovome se može zaključiti da za dati sastav, $X_{A_1}^\alpha$ i $X_{A_1}^\beta$, sistem nije u ravnoteži. Jedino u slučaju gde su;

$$\bar{G}_A^\alpha = \bar{G}_A^\beta \quad \text{i} \quad \bar{G}_B^\alpha = \bar{G}_B^\beta \quad (2.11)$$

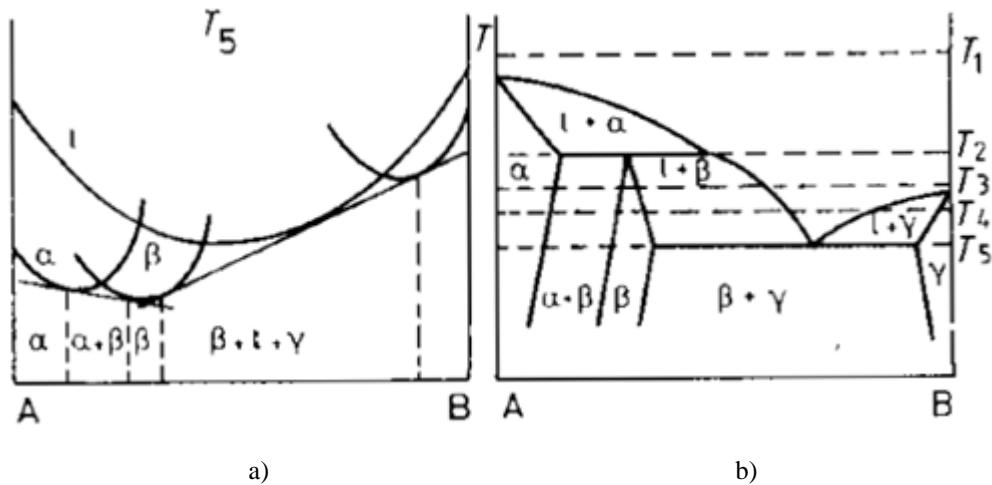
će doći do ravnoteže faza. Sl. 2.13b pokazuje da se u slučaju da se može primeniti zajednička tangenta za obe faze istovremeno, dobijaju vrednosti molarnih energija koje ispunjavaju uslov ravnoteže sistema. Za dati sistem, ravnotežni sastav je $X_{A_2}^\alpha$ i $X_{A_2}^\beta$.



Slika 2.13.: Krive stanja slobodne energije naspram sastava hipotetičnog binarnog sistema: a) dijagram prikazuje slobodnu energiju pojedinačnih faza α i β koje nisu u ravnoteži za dati sastav, $X_{A_1}^\beta, X_{A_1}^\alpha$, b) dijagram faza α i β gde je sistem u ravnoteži za dati sastav $X_{A_2}^\beta, X_{A_2}^\alpha$.

Za pojavu intermedijarnih jedinjenja, neophodniji su komplikovaniji fazni dijagrami. Sl. 2.14b prikazuje primer dijagrama gde se javlja faza β . Sl. 2.14a daje rezultate slobodne energije na datoj temperaturi T_5 . Sa oba dijagrama se može videti da je stabilnost samostalne faze β ograničena na mali raspon koncentracije. Intermedijarne faze, kao što je β , mogu imati nižu slobodnu energiju od nekog čvrstog rastvora istoga sastava, jer je moguće znatno umanjiti entalpiju faze uvećanjem uređenosti kristalne

strukture faze na veće udaljenosti čak i ukoliko je to na račun smanjenja entropije. Kao i u ovom slučaju, intermedijarne faze imaju veoma uski raspon sastava, blizu tačnog stehiometrijskog odnosa A:B i to su intermetalna jedinjenja. Na dijagramima slobodne energije ove strukture bi imale krive slobodne energije koje naglo rastu sa obe strane minimalne vrednosti jer i najmanja promena sastava izaziva velike poremećaje u njihovoj strukturi.



Slika 2.14: Primer faznog dijagrama sa intermedijarnom fazom: a) dijagram slobodne energije faznog dijagrama na temperaturi T_5 , b) fazni dijagram sa intermedijarnom fazom β .

2.2.6 Difuzija u čvrstom stanju

Dok se termodinamika u fizičkoj metalurgiji bavi stabilnim ili ravnotežnim rasporedom atoma u okviru sistema faza, studija faznih transformacija se bavi mehanizmima i vremenom kojim sistem pokušava da dođe do tog stanja. Difuzija atoma je fundamentalni proces koji upravlja brzinom odvijanja mnoštva faznih transformacija [21].

Difuzija je fenomen kretanja čestica (molekula, jona, atoma) koji se javlja usled razlike u koncentraciji, tj. razlike u hemijskom potencijalu tih vrsta unutar njihovih multikomponentnih sistema. Uglavnom, čestice se kreću iz zone veće koncentracije ka zonama gde je koncentracija datih vrsta niža dok se ne dostigne izjednačenje koncentracije. Fluks rastvorka, J , se koristi radi kvantifikovanja brzine difuzije u rastvoru. U ravnotežnom stanju, jednodimenzionalni fluks difuzije je proporcionalan gradijentu koncentracije, C , rastvorka i izražava se prvim Fick-ovim zakonom:

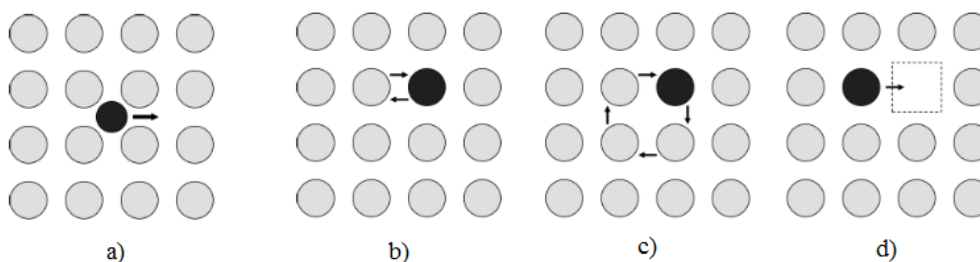
$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (2.12)$$

gde je D koeficijent difuzije (difuzivnost), koji je zavisin od temperature rastvora, izražen jednačinom Arrhenius-ovog oblika:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q_d}{kT}\right) \quad (2.13)$$

gde je D_0 konstanta proporcionalnosti nezavisna od temperature, k je Boltzmann-ova konstanta, T je apsolutna temperatura i Q_d je aktivaciona energija (energija neophodna za jedan skok atoma).

Difuzija može biti intersticijska ili supstitucijska (Sl 2.15).



Slika 2.15: Vidovi difuzije rastvorenih atoma: a) intersticijska b) supstitucijska razmena, c) supstitucijska kružna razmena, d) supstitucijska u vakanciju.

Intersticijska difuzija se odvija kretanjem atoma rastvorka unutar praznog prostora rešetke rastvarača. Ovaj vid difuzije je ograničen na male atome kao što su H, C i N koji difunduju kroz relativno otvorenu strukturu. Da bi se atom pokrenuo iz jedne intersticijske lokacije do druge, on mora da prođe kroz lokaciju gde je njegova potencijalna energija na maksimumu. Razlika između potencijalne energije u ovoj lokaciji i one u intersticijskoj lokaciji je aktivaciona energija neophodna za promenu. Ova energija se stvara termalnim promenama.

Supstitucijska difuzija se može odvijati na tri načina, koji su ilustrovani na Sl. 2.15b, c i d. Kod supstitucijskih legura i kod intermetalnih jedinjenja, difuzija praznog prostora (vakancija, šupljina) je dominantan proces u odnosu na druga dva procesa supstitucijske razmene (dokazano Kirkendall-ovim experimentima sa mesingom 1942-te godine [23]). Ovo je oblik koji je od interesa za studije površinskih legura dobijenih taloženjem.

Atom iz kristalne rešetke može preskočiti u neku lokaciju u istoj rešetki samo ako:

- a) atom ima dovoljno energije da savlada postojeću aktivacionu barijeru,
- b) je to mesto vakancija.

Ukupna aktivaciona energija difuzije atoma, Q_n , bi trebala da bude jednaka zbiru visine aktivacione barijere skoka u vakanciju (slobodno mesto) i energije potrebne da se formira vakancija.

Unutar čistog materijala, svi vakancioni atomi nose istu aktivacionu barijeru i sa time verovatnoća da će neki od atoma učiniti skok u slobodno mesto je jednaka za sve. Ova situacija je drugačija i kompleksnija u jedinjenjima sa više sastojaka. U slučaju binarne legure, atomi rastvorka (A) i rastvarača (B) nose drugačije nivoe energije i sa time njihova brzina kretanja nije ista. Stoga se obema vrstama pripisuje sopstveni difuzioni koeficijent, D_A i D_B . U binarnom slučaju se ukupni interdifuzioni koeficijent može definisati kao:

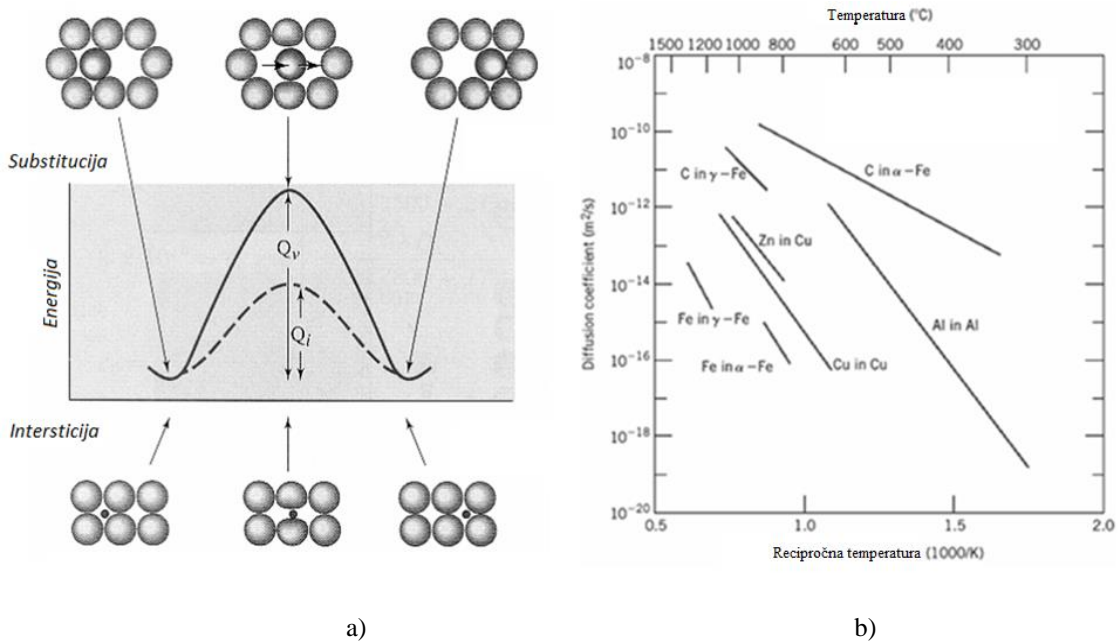
$$D = x_B D_A + x_A D_B \quad (2.14)$$

što je prikazao Darken [22] po kome je i nazvana jednačina, pri čemu su x_A i x_B udeli komponenti A i B u binarnoj leguri.

Ako se maksimizuje udeo komponente B, što bi se izrazilo vrednostima kada je $x_B \approx 0$, a $x_A \approx 1$, jednačina 2.14 postaje:

$$\bar{D} = D_B \quad (2.15)$$

Ova jednačina ukazuje da je brzina difuzije atoma rastvorka proporcijalna manjku njegove koncentracije u rastvoru.



Slika 2.16: a) Skica relativne aktivacione energije supstitucijske i intersticijske difuzije; b) Arrhenius-ov dijagram primera vrednosti koeficijenata difuzije naspram logaritma temperature.

Koeficijent difuzije, D , je mera mobilnosti vrsti koje difunduju i funkcija je temperature i strukture rastvora. Za datu temperaturu, u slučaju intersticijske difuzije, kretanje rastvoraka je tipično brže nego kod supstitucijske, što je rezultat manje deformacije rešetke koja je neophodna da se intersticijski rastvorci kreću – neophodna aktivaciona energija je niža (Sl. 2.16a). Sl. 2.16b prikazuje vrednosti difuzionih koeficijenata rastvoraka u gvožđu i drugim elementima. Intersticijski element C se kreće brže i zahteva manju energiju (temperaturu) za skok za razliku od supstitucijskog Fe.

Opšti oblik prvog Fick-ovog zakona u odsustvu električnog polja se može izraziti sledećom jednačinom [23]:

$$\vec{J} = -\frac{cu}{N}\vec{\nabla}\mu \quad (2.16)$$

Gde su \vec{J} vektor fluksa posmatrane supstance koja difunduje, c - koncentracija posmatrane supstance, u - mobilnost posmatrane čestice supstance koja difunduje; N – Avogardo-v broj, $\vec{\nabla}$ - gradijent vektor operator i μ - hemijski potencijal posmatrane supstance koji je funkcija temperature i aktiviteta a . Aktivitet je istovremeno funkcija koncentracije:

$$a = \gamma c \quad (2.17)$$

Daljom zamenom, dobija se izraz za difuziju u jednoj dimenziji:

$$J = -u k T \frac{dc}{dx} \quad (2.18)$$

koji važi za bilo koji regularan i idealan rastvor i gde se koeficijent difuzije izražava kao $D_0 = ukT$. Za neregularne rastvove, izraz poprima sledeći oblik:

$$J = -D_0 c \frac{d \ln a}{dx} \quad (2.19)$$

Ovaj oblik se uzima kao početni oblik primene u studijama formiranja jedne ili više faza binarnih legura u sistemu ekstremno tankog sloja metala. Primeri dalje razrade i primene taloženja pri potpotencijalima se mogu videti u citiranim radovima [24-28].

2.3 O elektrotaloženju

2.3.1 Elektrotaloženje metala

Istorija elektrohemijskog taloženja metala stara je koliko i istorija elektrohemijske. Elektrohemijsko taloženje metala bilo je predmet teorijskog i eksperimentalnog

istraživanja već 1834 [29]. Ipak, objašnjenja za mnoge fenomene su još uvek nedostupna. To je posebno istina kad je reč o elektrotaloženju metala na stranim podlogama.

Postojeće znanje o elektrotaloženju metala sugerise da taloženje metala na sličnim i različitim podlogama, mada poseduje mnoge zajedničke osobine, ipak pokazuje i vrlo važne razlike. Kako bilo, proces elektrotaloženja se u osnovi može podeliti na dva dela:

- formiranje adatomske;
- formiranje faze i elektrokristalizacija.

Proces formiranja adatomske uključuje:

- a) transport solvativanog katjona iz mase elektrolita u međufaznu granicu elektroda/elektrolit [30-32];
- b) razmena naelektrisanja između elektrode i katjona (redukcija), praćena parcijalnom desolvatacijom jona [30, 30-35]. Ovo proizvodi skoro neutralnu i delimično desolvativovanu česticu adsorbovanu na površini elektrode (adatom ili adjon) koja je sposobna da se kreće lateralno po površini.

Formiranje faze i elektrokristalizacija uključuju ugradnju adatomske (adjona) u već postojeću kristalnu rešetku, ili njihovo okupljanje radi formiranja nukleusa nove kristalne rešetke [33, 34, 36].

U stvarnome svetu, ove dve grupe procesa su toliko međuzavisne i izmešane u vremenu da ih je veoma teško razdvojiti, odrediti i pratiti njihove individualne doprinose ukupnom procesu.

2.3.2 *Elektrokristalizacija*

Teorijski koncept elektrokristalizacije izveden je po analogiji sa „neutralnom kristalizacijom“ iz parne faze. Međutim, treba naglasiti postojanje očiglednih razlika između njih dve koje se moraju uzeti u obzir pri primeni analogije [30-35].

Prirodno nastojanje sistema da dostigne stanje najnižeg sadržaja slobodne energije je osnovni razlog svake fazne transformacije [30]. Tako će se, pri datim uslovima, nova čvrsta faza pojaviti iz njene faze roditelja (gasa, tečnosti ili neke druge čvrste faze) ako njena nova struktura poseduje niži sadržaj slobodne energije. Kada se jednom formira, nova čvrsta faza menjaće svoju strukturu sve dotle dok ne dostigne prostornu strukturu u kojoj njene građevne jedinice (atomi, joni i molekuli) međusobno maksimalno međudejstvuju i zato poseduje minimalnu potencijalnu energiju. Ovaj proces poznat je

kao kristalizacija i njegov krajnji proizvod, prostorno pravilno uređen raspored građevnih jedinica, je kristal.

2.3.3 Elektrotaloženje pri potpotencijalima

Elektrotaloženje metala na stranim podlogama vođeno je principima koji vladaju elektrotaloženjem metala i elektrokristalizacijom na sličnim podlogama. Prirodno, mogu se očekivati neke specifične osobine prvog procesa koje se javljaju kao posledica razlika između dve kristalne strukture (taloga i podloge) koje se susreću i koegzistiraju. Zato se dosta dugo trodimenziona nukleacija smatrala neophodnim početnim korakom započinjanja rešetke nove vrste na stranoj podlozi [34, 41-47].

Vučna sila procesa konvencionalnog elektrotaloženja je natpotencijal (prenapetost). Kako ovakva reakcija uključuje doturanje elektrona, ovaj natpotencijal je u stvari negativan: potencijal radne elektrode mora biti negativniji od reverzibilnog potencijala ravnoteže:



Natpotencijal se lako meri upotrebom parčeta čistoga metala M kao referentne elektrode.

Ne tako davno je ustanovljeno da izvesne količine metala mogu biti elektrotaložene u području potencijala koji je pozitivan u odnosu na njegov Nerst-ov ravnotežni potencijal. Ovaj fenomen je nazvan Underpotential deposition (UPD), odnosno elektrotaloženje pri potpotencijalima (EPP). Potencijal taloženja u ovim procesima može da bude i nekoliko stotina milivolti pozitivniji i različit je za svaki ispitivani sistem [29].

Prema prvim objašnjenjima ovog fenomena [31] mali broj aktivnih mesta rešetke elektrode poseduje tako velike adsorpcione energije za atome taloženog metala da su jednake funkcijama izlaznog rada elektrona podloge, a ostala mesta na rešetki poseduju manje adsorpcione energije. Usled navedenoga, taloženje određenog metala će uvek započeti na istom potencijalu bez obzira na elektrodni materijal podloge.

Međutim, uskoro je otkriveno da je elektrotaloženje malih količina metala veoma zavisno o podlozi i tada se rodio pokušaj da se elektrotaloženje pri potpotencijalima objasni termodinamički [32, 33]. Prihvaćen je prošireni Herzfeld-ov koncept [34] po kome aktivnost čvrste faze područja pod-monosloja nije više konstantna i jednaka jedinici već treba da se menja sa veličinom dela površine koja je pokrivena. Istovremeno je

uveden i dodatni faktor, E_a , koji vodi računa o specifičnom međudejstvu između taloga i površine podloge.

Odrilike u isto vreme, otkrivene su i prvi znakovi jake zavisnosti elektrotaloženja pri potpotencijalima od stanja površine elektrode [35].

Uskoro je elektrotaloženje pri potpotencijalima postalo opšte prihvaćen fenomen od posebnog značaja za elektrotaloženje na stranim podlogama i predmet širokog istraživanja. Dobijeni rezultati naveli su neke autore [36] da poveruju da elektrotaloženje pri potpotencijalima uključuje formiranje metalnog monosloja sagrađenog od neutralnih atoma. Neki autori ipak [37] veruju da je metalni monosloj ili podmonoslojna količina nastala na elektrodi samo delimično razelektrisana. Treća grupa autora [38] predpostavljaju da elektrotaloženje metala pri potpotencijalima uključuje formiranje dvodimenzione kristalne ravni, tj. da je ovaj fenomen povezan sa faznom transformacijom prvog reda. Po njima, velike razlike u parametrima kristalnih rešetaka taloženog metala i metala podloge onemogućavaju EPP u nekim sistemima, dok sličnost kristalnih struktura i parametara kristalne rešetke vode ka EPP.

Kolb i sar. [39, 40] su 1974. godine predložili teoriju koja objašnjava izvore elektrotaloženja pri potpotencijalima (UPD ili EPP). Njihovo ispitivanje EPP fenomena je pokazalo da je pomak potencijala nazvan EPP (razlika potencijala elektrotaloženja između monosloja i mase taloga) usko povezan sa razlikom u izlaznim radovima elektrona podloge i taloga. To ih je dovelo do pretpostavke da je razlika u izlaznim radovima elektrona mera razlike u elektronegativnosti između atoma podloge i istaloženog atoma koji su međusobno vezani. Distorzija elektronske raspodele koja proističe iz ove razlike u elektronegativnostima dodaje energiji veze jonsku komponentu omogućavajući da se prvi sloj istaloži pri potpotencijalu pa bi zato čestice u tom sloju trebale da poseduju mali delimičan naboj. Odnos između EPP (UPD) pomaka i razlike u izlaznim radovima elektrona bio je sasvim dobar, sugerišući da razlika u elektronegativnosti igra glavnu ulogu u određivanju hoće li doći do EPP (UPD). Međutim, ovaj predlog teorije nije uzimao u obzir moguću važnost strukturnih efekata, a nije objašnjavao ni uzroke pojave više atomskih slojeva pri EPP (UPD).

Modifikaciju upravo pomenute teorije predložio je Vijh [41, 42]: on smatra da je potrebno da površinski atomi elektrode podloge poseduju neki procenat d-karaktera i da toplota adsorpcije metalnog atoma na datu podlogu, izračunata na osnovu Pauling-Eley

jednačine [43], mora biti egzotermna da bi došlo do pojave elektrotaloženja pri potpotencijalima. Ovaj Vjih-ov predlog bio je dosta kritikovan [44, 45].

Predlog Kolb-a i saradnika [39, 40] je u međuvremenu opšte prihvaćen kao onaj koji opisuje važne faktore koji kontrolišu pojavu EPP (UPD), ali je opšte prihvaćeno da su i strukturni faktori vezani sa procesom značajni.

I pored toga što je elektrotaloženje pri potpotencijalima vrlo široko istraživano, na mnoga pitanja još nema odgovora. Od početka sedamdesetih godina prošlog veka i teorijski i eksperimentalni rad na EPP (UPD) bio je u osnovi usmeren na nekoliko pitanja:

- Koliki je naboj vrste unutar monosloja?
- Da li se sloj sastoji od adsorbovanih vrsta ili je to dvodimenzionalni kristal?
- Šta je izvor više talasa koji se opažaju pri linernoj promeni potencijala (linear sweep voltammetry-LSV) u području potencijala koji pripadaju EPP-u (UPD)?

Istovremeno, po rezultatima prethodnih studija, jasno je da se elektrotaloženje pri potpotencijalima može upotrebiti da se formira sloj legure kontrolisanog sastava na površini elektrode bez potrebe da se istaloži čisti metal. Prednosti nad konvencionalnim elektrotaloženjem su:

- na kontrolisani način može se obrazovati profil koncentracije kroz sloj, bez istovremenog formiranja debelog sloja elektrotaloženog metala;
- može se kontrolisati potencijal da bi se definisale površinske koncentracije, tako da formiranje faza sa velikim promenama u zapremini budu zaobiđene (velike promene u zapremini mogu dovesti do ljuštenja);
- nečistoće na površini i u rastopu, uopšteno govoreći, ne uključuju se u slojeve koji se formiraju pomoću difuzije ka unutra, a ne rastom ka napolje;
- legure formirane na površini mogu imati osobine (na primer: tvrdoću, eroziju i termičku otpornost) bolju od čistog taloženog metala i od podloge.

Prve tri prednosti vezane su sa mogućnošću veće otpornosti na ljuštenja. Iako je to očigledno važan parametar za sve tipove tretmana površina, ovo je posebno važno za tretmane površina koje su predviđene da olakšaju spajanje bilo metal-metal (zavarivanje) bilo metal-keramika.

2.3.3.1 Stanje naboja monosloja

Parcijalni naboj adsorbovane vrste bio je predmet posebnog interesovanja nekoliko autora [36, 37, 46, 47]. Lorenz [46, 47] je prvi razmatrao mogućnost da adatom

koji su rezultat procesa elektrohemijskog taloženja mogu zadržati delimičan (parcijalan) naboj. Otprilike u isto vreme su Conway i Bockris [50, 51] u svom razmatranju prvog koraka elektrokristalizacije metala raspravljali o istoj ideji. Vetter i Schultze [52] su u razradi te ideje uveli pojam takozvane „elektrosorpcione valencije”, γ , kao veličinu zavisnu od geometrijskih faktora, koeficijenta parcijalnog prenosa naelektrisanja, λ , dipolnog faktora i kapacitivnog člana:

$$\gamma = \frac{1}{F} \left(\frac{\partial q_m}{\partial \Gamma_{ad}} \right)_{\Delta\psi} \quad (2.21)$$

gde je q_m ukupna gustina naelektrisanja površine elektrode, $\Delta\Gamma_{ad}$ je površinska koncentracija specifično adsorbovane substance, a $\Delta\Psi$ je razlika potencijala kompaktnog dvojnog sloja.

Vrednost γ može da se kreće od nule do jonskog naboja y . Vrednost γ manja od y ukazuje na adsorpciju jona sa malim delimičnim prenosom naelektrisanja, dok vrednosti γ koje su veoma bliske y pokazuju da je metalni adsorbovani atom samo malo nabijen i vezan za podlogu kovalentnom vezom koja poseduje parcijalni jonski karakter.

Zbirku γ vrednosti za različite sisteme objavili su Schultze i Kopitz [53, 54].

2.3.3.2 *Struktura monosloja*

Formiranje metalnog monosloja u području elektrotaloženja pri potpotencijalima (EPP ili UPD) opisivano je na osnovu dva modela:

- a) modela adsorpcije;
- b) modela nukleacije i rasta.

„Adsorpcioni model” je široko istraživani u radovima Schmidt-a i sar. [55, 56] i Lorenca i sar [57, 58]. Stvaraoci ovog modela veruju da se monosloj sastoji od neutralnih atoma čije taloženje pri potpotencijalima kontroliše Langmuir-ova izoterma. Nešto kasnije, da bi opisali EPP (odnosno UPD), oni su počeli da upotrebljavaju izraz „adsorpcija katjona” [55, 59] i da je tretiraju na način analogan specifičnoj adsorpciji anjona. Oni su smatrali da je činjenica što izmereni naboj u mnogim EPP (odnosno UPD) sistemima odgovara samo monosloju [57] predstavlja jak dokaz odsustva bilo kog procesa kristalizacije. Kolb i sar. [60], a zatim i Bewick i sar. [61], su ukazali na to da je upotreba termina „adsorpcija katjona” kao opisa EPP (odnosno UPD) ne samo neodgovarajuća nego navodi na pogrešno mišljenje i obično je zbunjujuća.

„Model nukleacije i rasta” prvi je promovisao Astley sa sar. i Kolb i sar. [38] i bazirali ga na mogućnosti da pri EPP (odnosno UPD) metala dolazi do dvodimenzione nukleacije koja vodi formiranju faze. Do istih zaključaka kasnije došli su Adžić sa sar. [62] i Horkans i sar. [63].

Koncept nukleacije u EPP (odnosno UPD) je najjasnije prikazan u radovima Bewick-a i saradnika [61, 64-67]. Njihovi radovi su pokazali koliko je važno izvoditi eksperimente vezane za elektrotaloženje pri potpotencijalima na monokristanim dobro definisanim podlogama i koliko struktura EPP (odnosno UPD) monosloja zavisi i od kristalne orijentacije podloge i od odnosa dimenzija atoma taloga i podloge. Oni su po prvi put prikazali snažne indikacije o dvodimezionoj nukleaciji i kristalnom rastu kristalnog monosloja u obliku veoma oštih talasa linearne cikličke voltometrije [64] sa kristalizacionim potencijalom između talasa taloženja i talasa rastvaranja, rezultata eksperimenata sa potenciostatskim pulsevima, ali i rezultata reflektivne spektroskopije.

Odprilike u isto vreme Schultze i Dikermann [65,66] pružaju dokaze o postojanju dvodimenzionih kristalnih slojeva. Precizne i veoma ubedljive dokaze da dvodimenziona nukleacija zaista postoji u elektrotaloženju metala pri potpotencijalima dali su u svojim radovima Jović i saradnici [67].

Bosco i Rangarajan [68] su ponudili kriterijume analize potenciodinamičkih krivih na osnovu kojih se može zaključiti koji model je realističniji u datom slučaju: površinska adsorpcija ili dvodimenziona nukleacija i rast.

Mehanizam nukleacije i rasta ne isključuje adsorpciju adatomska na površinu, naprotiv, takva adsorpcija je primarni korak u formiranju superzasićenja neophodnog za započinjanje dvodimenzione nukleacije i rasta.

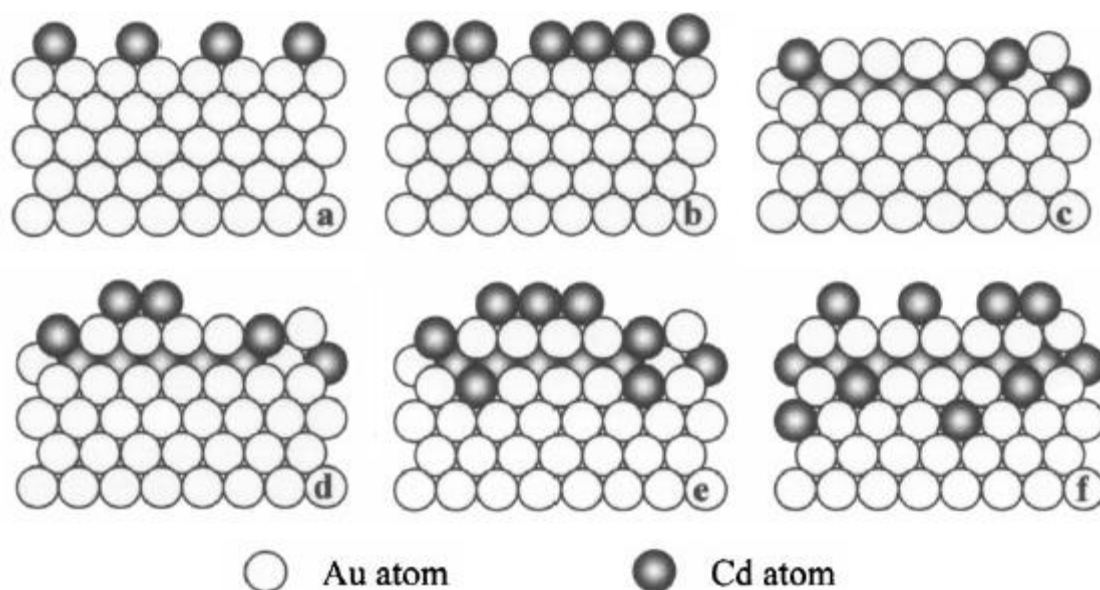
Danas je opšte prihvaćen stav da formiranje stabilne strukture EPP (odnosno UPD) sloja podrazumeva proces adsorpcije praćen procesom fazne transformacije koji uključuje i nukleaciju i rast [35, 36].

2.3.4 Efekti legiranja u elektrotaloženju pri potpotencijalima

U slučajevima kada talog dobijen elektrotaloženjem pri potpotencijalima značajno prevazilazi količinu materijala koja odgovara monosloju [37-39] termodinamika predviđa formiranje legure (površinske ili u masi). U suprotnom, teško je zamisliti višeslojni talog u području potpotencijala koji se sastoji od čistog metala, a da nije pomešan sa podlogom.

Formiranje legure pri potpotencijalima eksperimentalno je ustanovljeno relativno nedavno [40, 41]. U takvom slučaju proces legiranja može smetati formiranju jednostavnog metalnog monosloja. Međutim, kako je reverzibilni potencijal legure pozitivniji od reverzibilnog potencijala taloga, legura se može formirati i može rastvoriti u području potpotencijala. Nije teško razlikovati formiranje legure od formiranja monosloja u području potpotencijala, ako se vodi računa o sledećem:

- a) proces formiranja monosloja je brz proces, a formiranje legure zbog visoke kinetičke barijere je dosta sporiji proces;
- b) kada se metal taloži pri potpotencijalima njegova količina je obično ograničena na jedan monosloj (u nekim slučajevima elektrotaloženje pri potpotencijalima može se proširiti na drugi sloj). Monosloj odgovara količini od oko $200\mu\text{C}/\text{cm}^2$ u slučaju jednovalentnog atoma pri rastvaranju sa površine. Takvih ograničenja nema za leguru i njena količina bi trebalo da raste sporo sa vremenom.



Slika 2.17: Shema procesa legiranja u elektrotaloženju pri potpotencijalima Cd na Au: a) adsorpcija monosloja, b) umnožavanje pokretnih adsorbovanih Cd atoma, c) razmena atoma Au i Cd na površini, d) razmena i istovremena sporo taloženje, e) difuzija Cd u površinu Au, f) formacija površinske AuCd- β faze [27].

Sl. 2.17 prikazuje primer ovog metoda. Monosloj kadmijuma se adsorbuje relativno brzo, međutim, dalje taloženje se odvija sporo i funkcija je primenjenog potencijala i dužine polarizacije. Sa dugim periodom polarizacije, dubina/debljina površinske AuCd- β faze je funkcija supstitucijske difuzije u vakancije koje su prisutne pri površini podloge [27].

2.3.5 Elektrohemija u rastopima

Iako je voda pogodan i dostupan rastvarač za elektrolite, mnoge hemijske i elektrohemijske reakcije ne mogu se odigrati u vodenim rastvorima. Na primer, pod atmosferskim pritiskom vodeni rastvori ne mogu se koristiti na temperaturama iznad 100°C. Nadalje, visokopozitivni metali (alkalni metali) ne mogu se taložiti iz vodenih rastvora jer se vodonik razvija na potencijalima koji su pozitivniji od potencijala elektrotaloženja tih metala. Ove poteškoće mogu se prevazići upotrebom rastopa soli kao elektrolita, ali mora se imati u vidu i određeni broj uočljivih razlika između vodenih rastvora i rastopa.

Uočljiva razlika je u solvataciji. Svaki pozitivni jon (katjon) i negativni jon (anjon) poseduje oko sebe elektrostatičko polje. U vodenim rastvorima, molekule rastvarača (voda) poseduju mali električni dipol; pa su zato privučene od strane nabijenih jona i podešavaju svoj položaj u njihovom električnom polju. Kako je električno polje najjače u blizini jona, molekuli vode teže da u rastvoru stanu što bliže jonu. Prostorni raspored tako dosta jako vezanih molekula vode oko jona naziva se primarnim solvatacionim omotačem jona i kroz rastvarač kreće se zajedno sa jonom. Van tog primarnog omotača električno polje jona je slabije, ali ipak utiče na polarne molekule vode prilikom kretanja kroz rastvor. Molekuli vode u spoljašnjoj zoni, koji se ipak donekle podešavaju prema preostalom delu električnog polja jona, nazivaju se sekundarnim solvatacionim omotačem i oni ne putuju sa jonom pri njegovom kretanju.

U rastopu soli ne može doći do hidratacije. Umesto toga dolazi do solvatacije koja je u obliku asocijacije jona ili formiranja kompleksnog jona: joni rastvarača koji poseduju suprotni naboj jonima rastvorka formiraju usko vezani primarni omotač, ali ceo takav kompleks nema redukovani naboj. Ova činjenica, uzevši u obzir i veću termalnu aktivaciju jona usled više temperature, znači da je van primarnog omotača međudejstvo sa rastvaračem slabije, tako da se o spoljnoj ljusci jedva može govoriti.

Asocijacije jona mogu nastati i u veoma koncentrovanim vodenim rastvorima, ali su mnogo manje važne. U rastopljenim solima elektrostatički doprinos dovodi do velikog smanjenja slobodne energije vezane za asocijaciju jona. To znači da se aktiviteti jona u rastopima soli mogu značajno razlikovati od njihove koncentracije. Nadalje, kompleksirani joni mogu imati naboj suprotan naboju jona rastvorka što ima snažan uticaj na transport jona. Transportni brojevi u rastopljenim solima mogu se takođe mnogo

razlikovati od vrednosti koje bi se mogle očekivati na osnovu jednostavnog razmatranja o jonskom naboju i relativnoj koncentraciji.

U vodenim rastvorima, zbog postojanja zajedničkog jona H^+ , moguće je imati zajedničku referentnu elektrodu koja se koristi da bi se definisala međunarodno prihvaćena skala „standardnih elektrodnih potencijala”, E^0 , [42] za vodene rastvore pri $25^\circ C$. Standardni elektrodni potencijal E^0 , vodonikove elektrode uzima se kao jednak nuli. Standardni elektrodni potencijal svih elektroda definisan je u odnosu na hipotetički, idealan, jednomolarni rastvor jona od interesa. Rastopljene soli nisu pogodna sredina za vodonikovu elektrodu. Nadalje, ova elektroda ne može se upotrebiti da bi se formirala serija potencijala kao u slučaju vodenih rastvora mada je učinjen napor od strane nekih autora [43, 44] da povežu potencijale elektroda u rastopljenim solima sa potencijalom „hipotetičke vodonikove elektrode”. Nešto podrške dato je hlornoj elektrodi kao referentnom standardu [45, 46], ali predloženi su i drugi standardi koji uključuju cesijumove [47] i natrijumove [48-50] elektrode. Najčešće praksa je da se jednostavno izabere prikladno reproduktivna elektroda u sistemu koji se ispituje i njen potencijal proglašeni jednakim nuli za potrebe tih eksperimenata.

Visoka temperatura sistema rastopljenih soli u poređenju sa vodenim sistemima podrazumeva značajan porast u brzinama reakcija i difuzije. Zato je kinetika u rastopljenim solima, opšte uzev, dosta brža. Kao rezultat, termodinamika daje dosta dobra predviđanja uočenih ponašanja.

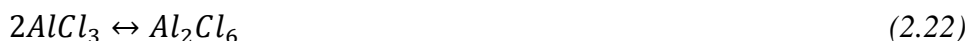
2.3.6 Elektrotaloženje aluminijuma pri potpotencijalima

Usled negativnog potencijala elektrotaloženja aluminijuma iz vodenih rastvora ($-1,66V$ vs. SVE [51]), njegovo elektrotaloženje iz te sredine je nemoguće. Mnoga ispitivanja su bila usmerena u pravcu elektrotaloženja ovog metala iz organskih nevodnih rastvora [52, 53] i iz rastopa aluminijumovih soli [54].

Elektrotaloženje aluminijuma iz sistema binarne rastopljene soli aluminijum-hlorid/natrijum-hlorid je obično proučavan da bi se optimizovali uslovi elektrotaloženja i kvalitet taloga promenom sastava rastopa i materijala podloge [54-56]. Rastopi hlороaluminata (smeša hlorid alkalnog metala i $AlCl_3$) predstavljaju jedinstvenu sredinu za elektrohemijske reakcije, jer se promenom kompleksirajućeg hlorida i molarnog odnosa, mogu pomerati potencijali katodnih i anodnih reakcija. Ove smeše mogu se smatrati niskorastopnima u poređenju sa drugim sistemima rastopa soli.

Pri primeni ovog binarnog sistema mora se voditi računa o izrazitoj tendenciji hloroaluminata da reaguju sa vodom i kiseonikom. Zato se moraju koristiti hemikalije izuzetne čistoće, ali i pored toga se preporučuje predelektroliza rastopa.

Iz literature je poznato da rastop $AlCl_3+NaCl$ sadrži nekoliko različitih vrsta: $AlCl_3$, Al_2Cl_6 , $AlCl_4^-$, $Al_2Cl_7^-$, $Al_3Cl_{10}^-$, Na^+ i Cl^- [57-59]. Boxall i sar. [60] su predložili ravnotežne reakcije:



a za rastope bogatije na $AlCl_3$, Fannin i sar. [61] sugerisali su reakciju:



Dogovorom je prihvaćeno da se ravnoteža kiselina-baza izražava [60]:



jer ova ravnoteža uključuje sve dominantne anjonske vrste koje će postojati u rastopu za raspon koncentracija koje se uobičajeno istražuju.

Rolland i sar. [62] predlažu sledeće reakcije aluminijumske elektrode:



ako je koncentracija $Al_2Cl_7^-$ u rastopu zanemarljiva, kao što je to slučaj u ekvimolarnom rastopu i:



u kiselim rastopima.

Kako se koncentracija prisutnih vrsta u rastopu menja sa sastavom rastopa i referentni potencijal aluminijuma u rastopu se menja. Definisanje referentnog potencijala u takvom sistemu zahteva pažljivu kontrolu stehiometrije sistema pri pripremi rastopa i njegove upotrebe. Zato je u radu vršena veoma stroga kontrola čistoće i startnog sastava smeše rastopa. Sva elektrotaloženja su vršena u zatvorenom sistemu za koji se može smatrati da je gubitak isparljivih komponenti bio minimalan. Odatle se referentni potencijal za sistem elektroda/rastop za sve eksperimente može smatrati reproduktibilnim.

Kinetika elektrotaloženja aluminijuma iz $\text{AlCl}_3+\text{NaCl}$ rastopa istraživana je na elektrodama od aluminijuma, staklastog ugljenika, platine i bakra [54-56].

Procesi elektrotaloženja i rastvaranja aluminijuma pri potpotencijalima na različitim metalnim elektrodama u $\text{AlCl}_3+\text{NaCl}$ rastopima različitog sastava bili su predmet istraživanja [63, 64]. Ustanovljeno je da se na volframu, platini, zlatu, srebru, bakru, gvožđu, cinku i kadmijumu aluminijum elektrotaloži pri potpotencijalima i da kao posledica tog procesa dolazi do formiranja legura.

2.4 Primenjene tehnike analize elektrotaloženja

Analitička primena teorije elektrotaloženja izvodi se razradom elektrohemijskih metoda na uzorcima pod razmatranjem. U zadnjih stotinu godina razvijeno je preko 50 tehnika i mnoge od njih imaju vrlo specifične primene. Za ovaj rad, izabrane tehnike - potenciodinamičke metode kao što su potenciodinamička polarizacija, potenciostatski pulsevi i ciklička voltometrija često se upotrebljavaju u elektrohemijskim istraživanjima jer tipično daju konkretne odgovore na pitanja istraživača. Potenciometrička metoda otvorenog kola je izabrana kao dodatna metoda potvrde procesa na uzorcima.

2.4.1 Tehnika potenciodinamičke polarizacije

Potenciodinamička polarizacija ima široku primenu u studijama korozije u ravnotežnim uslovima kod metala i legura pod funkcijom potencijala u sredinama u kojima su uzorci tipično izloženi. Ovom tehnikom, površina uzorka se drži na promenljivom potencijalu naspram referentne elektrode i onda se meri neophodna gustina struje, koja se razvija kako bi se održao zadati potencijal. Iz ovoga zavisnog odnosa struje i potencijala, moguće je odrediti nekoliko važnih parametara koji određuju koroziono ponašanje uzorka u zadatom medijumu. Primena ove tehnike na uzorcima elektrotaloženja je u tome što je moguće razaznati potencijale rastvaranja vrsta sa površine uzorka.

Polarizaciona metoda uključuje veoma sporu (oko 1 mVs^{-1}) promenu potencijala radne elektrode što dovodi do pojave struje koja se menja sa vremenom i koja se prati u zavisnosti od zadatog potencijala. Pošto je moguće da red veličine merene struje prevaziđe nekoliko redova veličina, tipično se prikazuje u logaritmičkoj skali, naspram

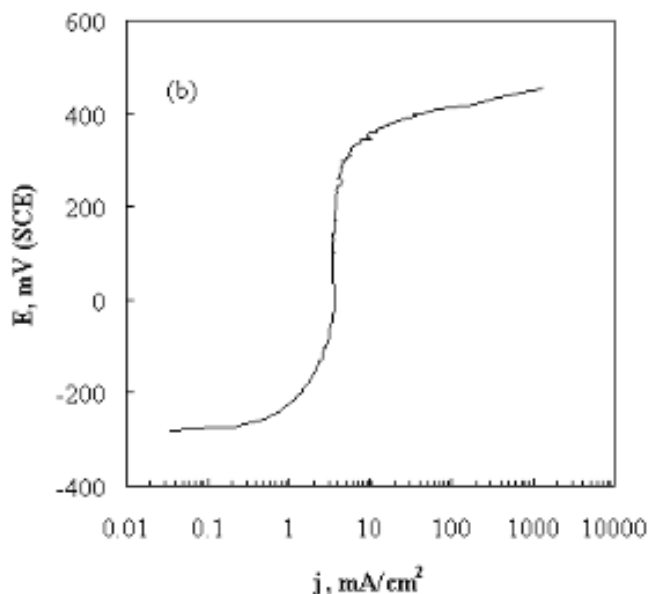
nametnutog potencijala (Evans-ov dijagram). Treba primetiti, da se na taj način gubi indikacija polarnosti struje.

Varijacije potenciodinamičke polarizacije se razlikuju u zavisnosti od smera primene potencijala:

- anodna polarizacija (potencijal radne elektrode se pomera u pozitivnom smeru i od nje čini anodu jer izaziva odliv elektrona)
- katodna polarizacija (potencijal radne elektrode se pomera u negativnom smeru i od nje čini katodu jer izaziva priliv elektrona)
- ciklička polarizacija (anodna i katodna polarizacija primenjuju se ciklički).

Sl. 2.18 prikazuje primer anodne polarizacije. Početni potencijal je korozioni (reverzibilni) potencijal od -300 mV vs. ZKE. Sa promenom potencijala dolazi do promene gustine struje i kretanja jona. Na oko 0 mV vs. ZKE dolazi do pasivacije površine radne elektrode i ograničenja strujnog toka. Daljim rastom potencijala, pasivacioni film se raspada i struja naglo raste.

U slučaju višestrukih faza na površini radne elektrode izloženih anodnoj polarizaciji, očekivale bi se oštre promene u nivou gustine struje na potencijalima koji odgovaraju rastvaranju tih vrsta, dok bi slične promene na krivama katodne polarizacije ukazivale na potencijale taloženja tih faza.

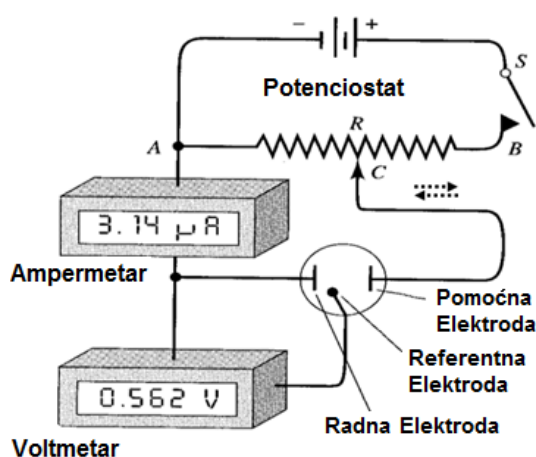


Slika 2.18: Evans-ov dijagram anodne polarizacije nerđajućeg čelika 316L u 3,5% NaCl vodenom rastvoru uz promenu potencijala od 1 mV/s [65].

2.4.2 Tehnika pulsa potencijala (PSV)

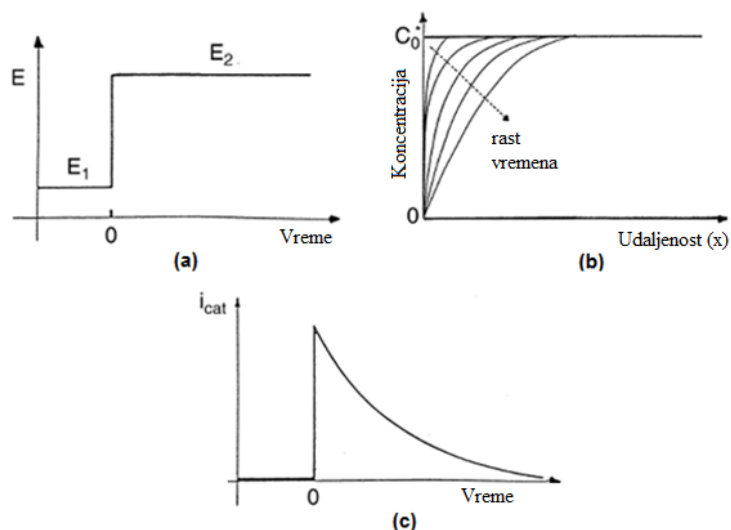
U ovoj metodi, potencijal radne elektrode, se menja skoro trenutno od početne vrednosti E_1 do neke završne vrednosti E_2 . Shema tipičnog sistema je prikazana u Sl. 2.19 primenom ove metode, bilo kakva reakcija koja se odigrava na površini radne elektrode, izazvana primenjenim potencijalom E_f , se snima u vidu promena gustine struje u funkciji vremena trajanja primenjenog potenciostatskog pulsa. Dobijena kriva zavisnosti struje od vremena trajanja primenjenog potencijala beleži se na X-Y pisaču, osciloskopu ili u digitalnom obliku u memoriji računara.

Primenom nametnutog potencijala ove metode jednostrukog pulsa, [66, 67] vrsta koja se nalazi u elektrolitu u oksidovanom obliku i koja je neaktivna na elektrodi u nekom rasponu potencijala, E_1 , dovede u situaciju da reaguje na elektrodi (bude redukovana) tako što će se elektrodi na neko vreme, τ , nametnuti potreban, tačno odgovarajući, potencijal E_2 , (Sl. 2.20a). Ako je nametnuti potencijal, E_2 , negativniji (katodna prenapetost) od reverzibilnog potencijala date vrste, onda će sva količina vrste koja difuzijom dođe do površine elektrode biti redukovana, tj. koncentracija vrste će na površini elektrode pasti na $C_0 = 0$ ukoliko je period primene τ pulsa E_2 trajao dovoljno dugo. Kako je u unutrašnjosti elektrolita na udaljenosti x od površine elektrode koncentracija oksidovanog oblika vrste maksimalna, $C_{0,max}$, za zadato E_2 i zadato vreme trajanja pulsa, τ , formiraće se profil promene koncentracije C_0 u zavisnosti od udaljenosti od elektrode x (Sl. 2.20.b).



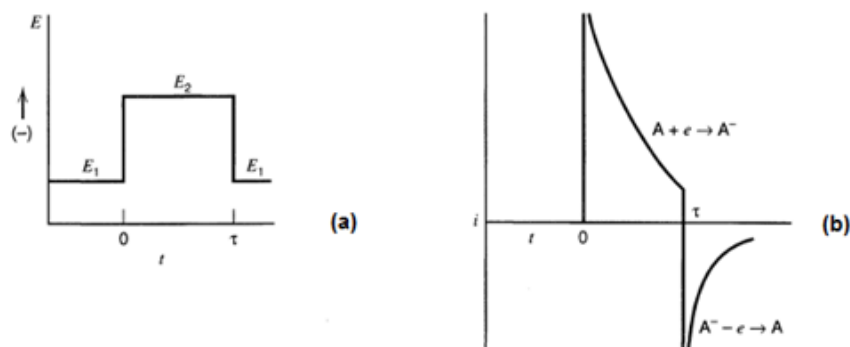
Slika 2.19: Shema eksperimentalnog sistema u kome se radnoj elektrodi kontroliše potencijal (potenciostatske metode) ili jačina struje (galvanostatske metode).

Ovo je direktna posledica prirodne difuzije koja je definisana koeficijentom difuzije za zadata vrstu u datom elektrolitu. Struja koja odražava brzinu redukcije elektrodi dostupnih oksidovanih oblika vrste će zbog toga takođe opadati sa vremenom, τ , trajanja pulsa, E_2 (sl. 2.20.c).



Slika 2.20: a) Oblik pulsa potencijala nametnutog radnoj elektrodi u eksperimentu u kome se oksidovani oblik vrste iz elektrolita, O , koja je neaktivna na elektrodi pri potencijalu E_1 , ali se redukuje brzinom koja je ograničena difuzijom ka elektrodi pri potencijalu E_2 ; b) profil koncentracije vrste O za različita vremena trajanja pulsa potencijala E_2 ; c) promena struje na radnoj elektrodi koja odražava brzinu redukciju vrste O u zavisnosti od vremena trajanja potencijala uz ograničenu difuziju vrste O iz rastvora prema elektrodi [68].

Tehnika dvostrukog potenciostatskog pulsa nastala je iz potrebe da se prate brzine odigravanja i redukcionog procesa, a odmah zatim i oksidacionog procesa prethodno redukovane vrste, (Sl. 2.21a, b). U ovom slučaju, radnoj elektrodi se nameće puls katodne prenapetosti E_2 pri kome će se u toku vremena τ oksidovani oblik izabrane vrste u elektrolitu redukovati, a zatim joj se nameće anodna prenapetost E_1 pri kojoj će se redukovani oblik vrste oksidovati.



Slika 2.21: Metoda potenciostatskog pulsa: a) uobičajeni oblik pulsa potencijala; b) uobičajeni odgovor na dati puls potencijala, [67].

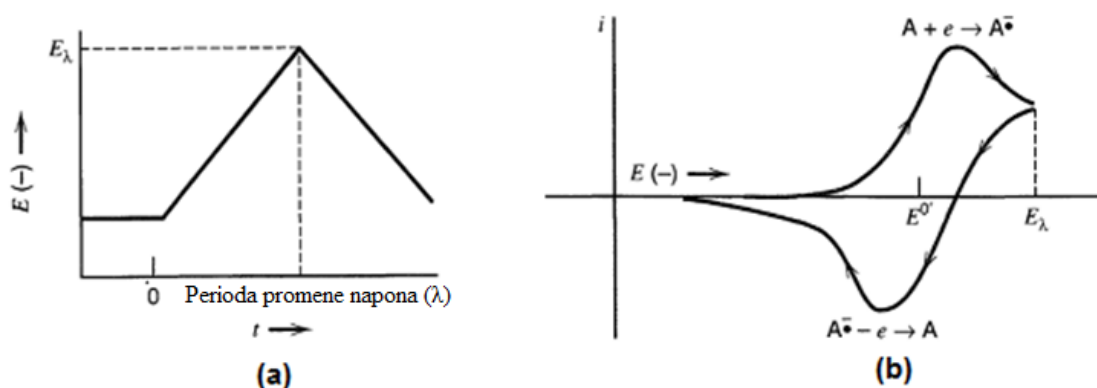
U svakom slučaju, metoda potenciostatskog pulsa koristi se da bi se kinetika odigravanja već identifikovane reakcije bolje upoznala. U istraživanju kod taloženja pri potpotencijalima, tehnika se koristi u pripremi specifičnog taloga na radnoj elektrodi za dalju obradu tehnikom otvorenog kola.

2.4.3 Linearna promena potencijala (LSV)

Matheson i Nichols [69] su 1938. godine prikazali linearnu cikličku voltametriju, a deset godina kasnije Randles [70] i Sevcik [71] su dali teorijske postavke ove tehnike. Od toga doba ova tehnika je naglo napredovala i postajala sve popularnija.

U linearnoj cikličkoj voltametriji potenciostat kontroliše i menja potencijal radne elektrode kontinualno i konstantnom brzinom (dE/dt). Bilo koja reakcija koja se izazove ovom promenom potencijala na površini radne elektrode biće izražena u obliku krive (dijagrama) struje u zavisnosti od potencijala, odnosno vremena (Sl. 2.22 a i b).

Prvenstveni zadatak linearne cikličke voltametrije jeste obezbeđivanje informacije o tome da li se odigrava jedna ili više elektrohemijjskih reakcija u datom rastvoru u zadatom rasponu potencijala. Ako postoje reakcije onda dijagrami struje u funkciji potencijala (tzv. voltamogrami) pokazuju jedan ili više talasa od kojih svaki odgovara nekoj od pomenutih elektrohemijjskih reakcija.



Slika 2.22: Metoda linearne promene potencijala: a) linearna promena potencijala, b) ciklički voltamogram: odgovor koji sistem daje na zadatu promenu potencijala [67].

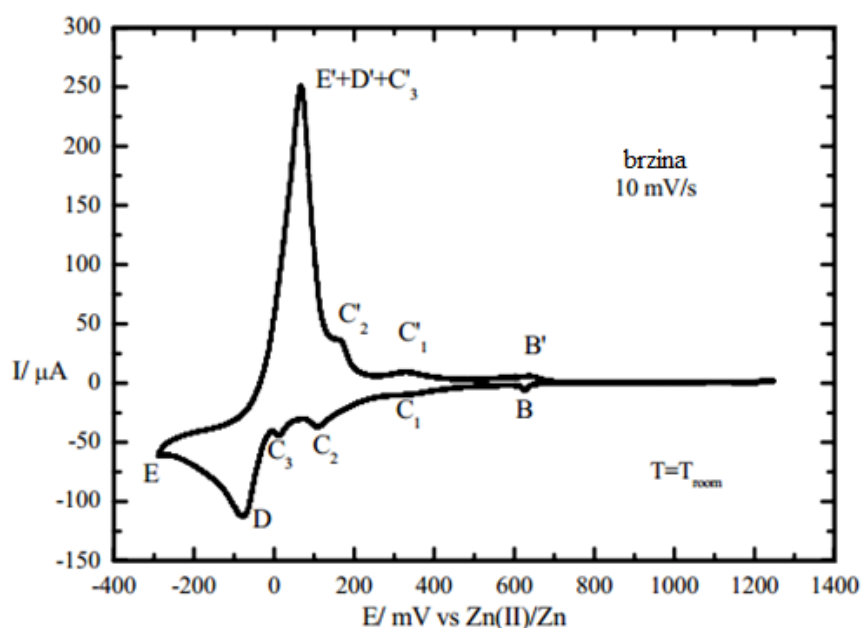
Ukoliko rastvor sadrži samo jednu jonsku vrstu i ako voltamogram pokazuje nekoliko strujnih talasa to predstavlja indicaciju da se neki elektrohemijjski proces odigrava u nekoliko koraka. Kada elektrolit sadrži nekoliko jonskih vrsta, a redukcioni

(ili oksidacioni) potencijali su dovoljno udaljeni jedni od drugih, mogu se očitati karakteristični maksimum za svaku od prisutnih vrsta.

Linearna ciklička voltametrija često se koristi u izučavanju elektrotaloženja pri potpotencijalima (underpotential deposition – UPD). Primer hipotetičkog voltamograma koji odražava legiranje u području potpotencijala prikazan je na Sl. 2.23. Počevši od pozitivnog potencijala vs.Zn, menjanje potencijala radne elektrode u smeru negativnijih potencijala izaziva pojavu redukcionog (katodnog) strujnog talasa koji označava redukciju oksida na površini radne elektrode (B). Dalja promena ka negativnijim potencijalima uzrokuje katodni strujni talas koji odražava redukciju jona cinka pri potencijalima pozitivnijim od njegovog reverzibilnog potencijala u elektrolitu i njihovo taloženje na površinu radne elektrode (C₁, C₂, C₃). Pri potencijalima negativnijim od reverzibilnog potencijala cinka u datom elektrolitu (katodni natpotencijal), katodni strujni talas odražava taloženje trodimenzionog oblika taloga cinka na radnoj elektrodi (D,E). Promena potencijala radne elektrode u pozitivnom (anodnom) smeru, izaziva: prvo pojavu oksidacionog (anodnog) strujnog talasa koji odražava rastvaranje prethodno istaloženog trodimenzionog oblika metala (E', D'). Daljom promenom potencijala, javlja se više anodnih strujnih talasa koji odražavaju rastvaranje jedne ili više legura nastalih formiranjem adatomska taloženog metala (i njihovom difuzijom u podlogu) na potencijalima slične vrednosti onima na kojima se odvijalo taloženje tokom prethodnog menjanja potencijala u negativnom smeru (C₁', C₂', C₃'). Poslednji strujni talas koji se javlja na voltamogramu odgovara anodnom strujnom talasu koji odražava formiranje oksida na površini radne elektrode na sličnoj vrednosti potencijala gde se odvijala redukcija (B').

Različita intermetalna jedinjenja koja se formiraju tokom kretanja potencijala u negativnom (katodnom) smeru rastvaraće se pri različitim potencijalima koji su posledice njihovih ravnotežnih i kinetičkih osobina. Generalno, gustina katodne (redukcione) struje taloženja počće da raste kada se u negativnom smeru prevaziđe ravnotežni potencijal (katodni nadnapon) određene faze (metala ili legure) i početi da opada kada površinski aktivitet njenih jona dostigne ravnotežnu vrednost. Nasuprot tome, gustina anodne (oksidacione) struje rastvaranja počće da raste kada se u pozitivnom smeru prevaziđe ravnotežni potencijal (anodni nadnapon) određene faze (metala ili legure) i početi da opada sa padom koncentracije rastvorene faze na površini elektrode. Pri tome nije uvek jednostavno razlikovati eventualno postojeće strujne talase, što je posebno vidljivo kada

su brzine promene potencijala velike, pa nema vremena da se površinske koncentracije aktualnih vrsta promene pre nego što se postigne naredni ravnotežni potencijal.



Slika 2.23: Izgled voltamograma procesa taloženja/rastvaranja Zn na (111) Au iz MBIC-AlCl₃ koji predstavlja reverzibilne procese: oksidacije/redukcije na površini elektrode (B/B'); elektrotaloženje metala iz rastvora i formiranje površinske legure (C₁, C₂, C₃) rastvaranje legure (C'₁, C'₂, C'₃) u području potpotencijala; taloženje (D/E) i rastvaranje trodimenzionog oblika taloženog metala (E', D') [72].

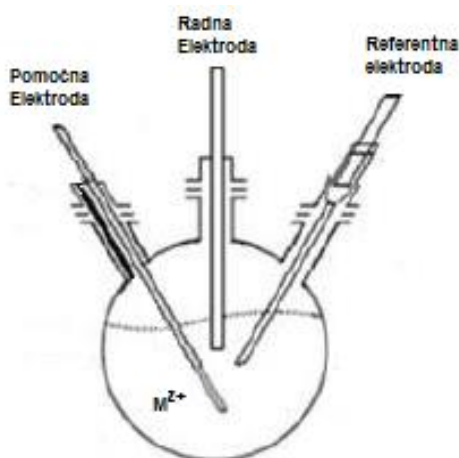
Elektrotaloženje pri potpotencijalima i odgovarajući proces rastvaranja na mnogim polikristalnim podlogama ne odigrava se samo na jednom uskom rasponu potencijala i zato se na voltamogramima javlja više strujnih talasa. Ustanovljeno je da različiti strujni talasi odražavaju formiranje različitih legura između metala podloge i taloženog metala [73, 74, 107, 108]. Kada se nisu formirale legure, voltamogrami sa više strujnih talasa objašnjavani su ili kao posledica različitih stanja adsorbata [75, 107] ili kao strujni talasi rastvaranja mase taloga, kao manji delovi tankog adsorbovanog sloja EPP (odnosno UPD) materijala [76], ili kao strujni talasi rastvaranja različitih kristalnih ravni [47, 112], ili kao procesi nukleacije prvog ili višeg reda transformacije [37, 77-79].

Moć metoda linearne cikličke voltametrije leži u mogućnosti da se celo područje željenih potencijala može pregledati u jednom jedinom eksperimentu.

2.4.4 Metoda „otvorenog kola“ (OC)

Ova metoda se koristi sa ciljem merenja razlike u potencijalu između radne i referentne elektrode unutar elektrohemijskog sistema, nastalih usled provibitnih operacija

taloženja. Promena razlike potencijala može da ukaže na postojanje različitih faza na radnoj elektrodi nastalih prethodnim taloženjem.



Slika 2.24: Shematski prikaz ćelije - radna elektroda od metala S, referentna elektroda od metala M i pomoćna elektroda u elektrolit jona metala M^{z+} .

Kao primer neka posluži elektrohemijska ćelija u kojoj su: radna elektroda od metala S, referentna elektroda od metala M i pomoćna elektroda; uronjene u elektrolit u kome se nalaze joni metala M^{z+} različitog od S, povezane u sistemu prikazanom na Sl. 2.24. Kada je potencijal elektrode S nešto drugačiji od potencijala referentne elektrode M, elektroda S menja svoj karakter:

- a) ako je u operaciji taloženja zadat potencijal koji je i malo negativniji u odnosu na referentnu elektrodu M ($-x,xxx$ V vs. M/M^{z+}), joni M^{z+} iz elektrolita će se redukovati i metal M^0 će se taložiti na radnu elektrodu:



i trodimenzioni talog M metala na elektrodi S uspostaviće sa jonima u rastvoru reverzibilni potencijal:



a izmeren odnosu na referentnu elektrodu od metala M pokazivaće 0,000 vs. M/M^{z+} . Posle uklanjanja nametnutog potencijala, ovaj potencijal će se zadržati sve dotle dok postoji trodimenzioni talog, M^0_{3D} , na radnoj elektrodi.

- b) ako je radnoj elektrodi S zadat potencijal nešto malo pozitivniji od potencijala referentne elektrode M ($+x,xxx$ V vs. M), može doći do toga da se joni M^{z+} iz

elektrolita elektrotalože na radnu elektrodu pri potpotencijalima (underpotential deposition – UPD):



Po ukljanjanju nametnutog potencijala, potencijal radne elektrode nakon jednog izuzetno kratkog vremena (potrebnog da se površinska koncentracija M svede na nulu) zbog reakcije:



se vraća na svoju početnu vrednost bez zadržavanja.

Međutim, ukoliko atomi M iz istaloženog monosloja difunduju u podlogu S (ili obratno), može nastati nekoliko M-S intermetalnih faza ili čvrstih rastvora. U tom slučaju, nakon isključenja potenciostata, sastav površine radne elektrode određuje reverzibilni potencijal M prema izrazu:



Sa vremenom, površinska koncentracija M opada pa se i izmereni potencijal radne elektrode menja. Međutim, za parove koegzistirajućih faza potencijal bi trebao da bude konstantan sve dok obe postoje, dakle da se formira plato potencijalan karakterističan za određenu fazu.

2.5 Metode karakterizacije uzoraka

Posle metoda analize elektrotaloženja na uzorcima će se primeniti mikrostrukturne metode analize radi utvrđivanja nalaza dobijenih predhodnim metodama. Izabrane su standardne metode korišćene u analizi uzoraka ovog tipa, sa ciljem identifikovanja i vizuelnog prikaza mikrostrukture, kristalografskog i elementarnog sadržaja uzoraka pod ispitivanjem.

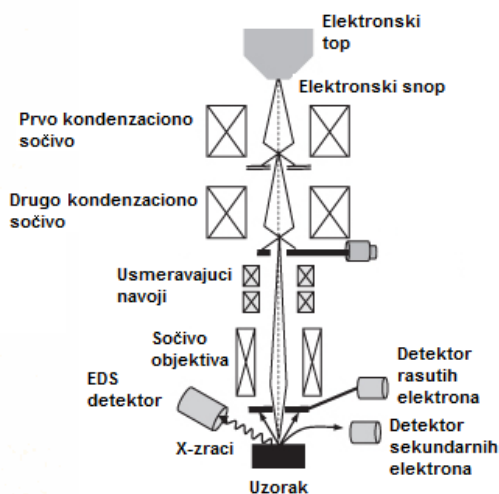
2.5.1 Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

SEM je osnovna metoda ispitivanja i analize karakteristika mikrostrukture čvrstih uzoraka. Zbog njegove relativno niske cene, jednostavnog rukovanja, jednostavne pripreme uzoraka i nedestruktivne analize, upotreba elektronskog mikroskopa je skoro

uvek početna tačka strukturne analize čvrstih predmeta. Prvi rezultati snimanja mikroskopom koji je iskoristio principe elektronskog skeniranja su se pojavili 1935., dok se prvi primerak industrijskog aparata pojavio polovinom 60-tih godina prošlog veka proizvodnje „Cambridge Instruments Company” [80, 81].

Ovaj tip mikroskopa je baziran na osobinama i ponašanju elektrona visoke energije pri sudarima sa čvrstim supstancama u vakumu. Skenirajući elektronski mikroskop koristi skoncentrisan snop elektrona visoke energije koji je planski usmeren ka uzorku po prethodno isplaniranoj matrici (snop „skenira” površinu). Pri sudarima sa uzorkom u vakuumu, istiskuju se sekundarni elektroni, rasejani elektroni, upadni elektroni, Auger elektroni, vidljivo zračenje X-zranci i indukuje se nizak nivo električne energije. Pojedinačni SEM uređaji tipično nemaju detektore za sve navedene signale. Shematski prikaz SEM-a dat je na Sl. 2.25.

Uobičajeni SEM ima detektore za sekundarne elektrone i rasejane elektrone. Sekundarni elektroni su elektroni niskih energija (0-50 eV). Njihove energije doprinose formiranju slike morfologije i topografije uzorka jer su izbijeni iz tankog, površnog sloja uzorka, od 1-5nm. Zahvaljujući veoma uskom elektronskom snopu, SEM mikrofotografije imaju duboko vidno polje pa time i trodimenzionalnu predstavu površine uzorka. Rasejani elektroni su elektroni više energije i usko su povezani sa atomskim brojem uzorka. Oni daju kontrast između faza u višefaznim uzorcima, a ako postoji i odgovarajući detektor za rasejane elektrone može se dobiti i difrakciona slika ovih elektrona.



Slika 2.25: Shematski dijagram skenirajućeg elektronskog mikroskopa sa EDS sistemom.

Elektronski top se uobičajeno sastoji ili od katode punjene volframom ili katode punjene lantan heksaboridom (LaB₆). U oba slučaja, elektronski snop se termojonski emituje električnim grejanjem katode. Volfram se koristi zato što ima najvišu tačku topljenja i najmanji parcijalni pritisak para od svih metala, ali i kratak vek trajanja. LaB₆ traje duže i izdaje 5-10 puta sjajniji odraz, ali zahteva precizniju kontrolu vakuuma (reaktivan na povišenoj temperaturi).

Elektronski snop koji se izsijava iz katode, obično poseduje energiju od 0,5 keV do 40 keV. Njegovo fokusiranje se postiže uz pomoć jednog ili dva kondenzaciona sočiva i u zavisnosti od kvaliteta sistema, dostiže se rezolucija reda veličine od 0,4 nm do 5 nm. Usmeravajući navoji ili reflektivne ploče (što zavisi od primenjenog sistema), upravljaju snopom kroz završno sočivo, što omogućava kretanje snopa po X i Y osi u skladu sa unapred određenom matricom za skeniranje pravougaone površine uzorka. Sekundarni elektroni izbijeni neelastičnim rasipanjem su prikupljeni za to namenjenim detektorom. Rasuti elektroni, proizvedeni elastičnim sudarima snopa sa nukleusima uzoraka i elektromagnetno zračenje rasutih elektrona se prihvata od strane specijalizovanih detektora i formira potrebna slika.

Uzorak za SEM mora ispunjavati nekoliko uslova. On mora imati dovoljnu stabilnosti da izdrži vakuum reda veličine 10^{-5} do 10^{-6} torr-a, mora biti manje veličine da bi stao u komoru i tipično mora biti elektroprovodan. Neki moderni SEM uređaji pružaju mogućnost rada i pri uslovima okoline i pri niskim vakuumima, tako da je moguća i analiza uzoraka koji sadrže isparljive komponente. Uzorci koji su neprovodni se mogu analizirati ako se njihova kontakt površina sa provodnom osnovom pokrije tankim i uniformnim provodnim filmom (10 nm) ugljenika, ili zlata [82]. Zato su za SEM najpogodniji metalni uzorci.

2.5.2 Energetsko disperzivna spektroskopija (EDS/EDX)

Analitička metoda EDS (energy dispersive spectrometry - EDS ili EDX ili EDXA) upotrebljava se u kombinaciji sa skenirajućim elektronskim mikroskopom (Sl 3.4) kako bi se ustanovio elementarni hemijski sastav i prikazale hemijske karakteristike površinskog sloja uzorka.

Operacija uređaja se bazira na usmeravanjem X-zraka proizvedenih kao posledica upadnog elektronskog snopa (energija obično od 0,5 keV do 40 keV) na površinu uzorka [82]. Naime, upadni snop elektrona može da pobudi elektron u unutrašnjim energetskim

nivoima uzorka izbacujući ga iz njegove osnovne ljuske, stvarajući u njoj elektronsku prazninu. Tada je moguće da se elektron iz više elektronske ljuske (sa višeg energetskeg nivoa) nastani u toj praznini. Promena sa višeg ka nižem energetskom nivou se manifestuje u obliku otpuštanja X-zraka. Broj i energija tako emitovanih X-zraka sa posmatranog uzorka može se meriti EDS detektorom i koristi se za formiranje spektra uzorka u vidu dijagrama. Ovaj dijagram pokazuje talase različitih amplituda koje odgovaraju energijama detektovanih X-zraka. Energije X-zraka su specifične za svaki element i za njihove energetske nivoe. Sa tom informacijom, moguće je identifikovati prisutne elemente. Svaki deo uzorka može se hemijski identifikovati poređenjem dobijenih X-zraka sa poznatim atomskim strukturama, jer svaki element ima jedinstvenu strukturu atoma pa time i spektar X-zraka.

EDS ima ograničenja preciznosti. U kombinaciji sa SEM sistemom, ovaj sistem može identifikovati X-zrake elemenata višeg broja od berilijuma, njegova preciznost kvalitativnih analiza je 1-2 mas.% u slučaju preklapanja pikova, dok su rezultati kvantitativnih analiza precizni do najviše 5 mas.%, ali i to u zavisnosti o kvalitetu površine uzorka.

2.5.3 Difrakcija X- zraka (XRD)

XRD je metoda primenjena za istraživanje kristalne strukture uzoraka sa ciljem određivanja prisustva, zastupljenosti i kristalne strukture pojedinačnih faza u površini uzorka. Princip operacije je merenje difrakcije upadnih elektromagnetnih talasa tokom njihove interakcije sa strukturom posmatranog uzorka.

Primenom Fourier-ove analize [67] podataka dobijenih putem difrakcije upadnih X-talasa na posmatranom uzorku moguće je odrediti srednje rastojanje između niza atoma i atomskih površina u kristalu uzorka, uglove između atomskih slojeva, lokaciju individualnih atoma.

Tipična interatomska udaljenja su reda veličine 0.15–0.4 nm. Ako se na atom usmere X-zraci talasne dužine ekvivalentne energiji od 3 do 8 keV, dolazi do njihovog rasijavanja na elektronima koji okružuju jezgro atoma uzorka. Jedino još metoda difrakcije neutrona daje slične rezultate, međutim, za nju je tipično neophodan nuklearni reaktor kao izvor neutrona, tako da je metoda difrakcije X-zraka najpogodnija za izučavanje raspodele kristalnih struktura. Metoda se zasniva na poznatom Bragg-ovom zakonu o difrakciji:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.34)$$

gde su: d - međuravansko rastojanje za jednu od porodica kristalografskih ravni u ispitivanom uzorku; θ - upadni ugao X-zraka u odnosu na refleksnu ravan; n - ceo broj, a λ - talasna dužina upadnih X-zraka.

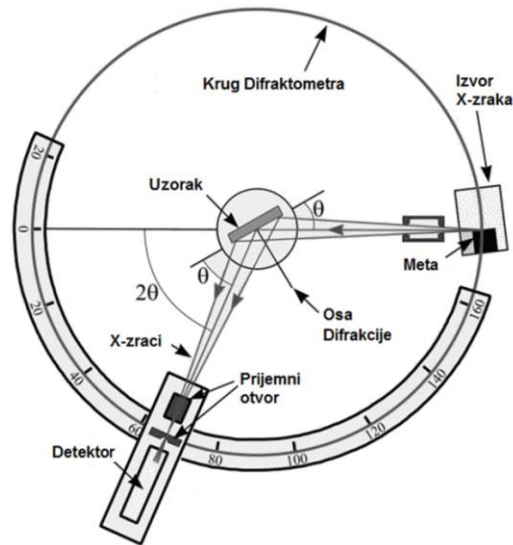
Po ovom matematičkom izrazu, u slučaju totalne refleksije, upadni X-zraci talasne dužine λ odbijaju se od kristalne površine na koju su usmereni pod uglom θ . Na osnovu preciznog merenja ovih parametara, moguće je izračunati odgovarajuću udaljenost paralelnih kristalnih površina uzorka, d . Ove udaljenosti su specifične za svaku pojedinačnu kristalnu strukturu i stoga ostavljaju specifične spektre, kojima se mogu identifikovati.

Sl. 2.26 prikazuje princip funkcije XRD uređaja. X-zraci unapred određene talasne dužine se usmeravaju ka uzorku, koji je orijentisan pod uglom θ . Detektor X-zraka zatim prelazi izabrani raspon upadnih uglova (tipično od 10-80°) i sakuplja od uzorka reflektovane X-zrake. Ti podaci se snimaju u odnosu na ugaonu poziciju detektora. Od 1920-tih godina, od kada se ova metoda koristi za identifikaciju, spektri kristala su skupljani i katalogizirani u bazama podataka koje trenutno prevazilaze 100000 vrsta.

Identifikacija faza zahteva poređenje spektra uzorka sa rezultatima baze podataka. Porede se intenziteti X-zraka i uglovi na kojima se pojavljuju. U slučaju jednostavnih polikristala, poređenja su ponekad trivijalna. Međutim, u slučaju kada se uzorci sastoje od više nepoznatih ali hemijski bliskih vrsta, vrlo često dolazi do preklapanja ili konvolucije intenziteta difrakcionih slika pojedinih faza učesnika. Tada se odgovarajućim razdvajanjem (dekonvolucijom) na osnovu baza podataka može uraditi kvalitativna fazna analiza.

Vizuelno, rezultati se prikazuju grafički, putem difraktograma, koji prikazuje pikove ili linije intenziteta po 2θ uglu orijentacije. Poređenjem intenziteta difrakcionih maksimuma može se utvrditi udeo pojedinih kristalnih faza u uzorku, tj. obaviti i kvazi-kvantitativna analiza. Iako nelinearan, intenzitet difraktograma je indikator prisustva faza: povećan intenzitet je indikacija povećanog prisustva.

Kvantitativna analiza zahteva specifičnu pripremu uzoraka i u većini slučajeva kod uzoraka se ne može pouzdano izvesti.



Slika 2.26: Shema uređaja za analizu difrakcijom X-zraka.

2.5.4 Mikroskopija atomskih (međuatomskih) sila (AFM)

Mikroskopija atomskih (međuatomskih) sila (eng. Atomic Force Microscopy, AFM) je jedna iz grupe metoda skenirajuće sondne mikroskopije (eng. Scanning Probe Microscopy) i koristi se za vizuelnu karakterizaciju nanomaterijala, nanočestica, nanokomponenti, kao i za izgradnju nanosistema. Princip operacije se zasniva na snimanju površine materijala upotrebom fizičke sonde koja vrši skeniranje [83].

Kako bi se prevazišla ograničenja STM (eng. Scanning Tunelling Microscopy) uređaja grupa naučnika G.Binnig, K. Quate i K.Gerber iz IBM laboratorije u Cirihi, je 1984. godine stvorila mikroskop atomskih sila (eng. AFM), a već 1989. godine počinje njegova proizvodnja za komercijalnu upotrebu. Mikroskop koristi posebno dizajnirane sonde koje se sastoje od šiljka (vrha) postavljenog na mikronosač (kantilever). Skeniranje površine zasniva se na prevlačenju sonde po površini uzorka, a slika se formira na bazi promene položaja vrha kantilevera. Promena položaja vrha kantilever uslovljena je silama interakcija između atoma materijala vrha i materijala uzorka. Snimak površine materijala dobija se skeniranjem interesne regije od tačke do tačke, na osnovu koga se konačna slika rekonstruiše spajanjem tačaka u red (liniju), a potom susednih redova (linija) u dvodimenzionalni prikaz (površinu).

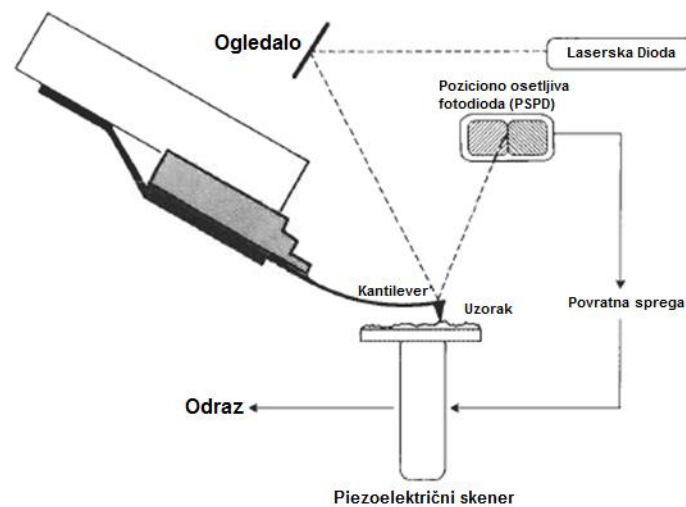
Na Sl. 2.27 su predstavljeni osnovni delovi tipičnog AFM-a: laserski izvor; kantilever sa vrhom (šiljkom); sistem ogledala; fotodiodni senzor; A/D konvertor;

upravljačka jedinica (računar); korekcionni element (električno kolo sa povratnom spregom); piezoelektrični senzor (skener) sa nosačem uzorka.

AFM omogućava dobijanje slike i 3D profila posmatrane površine na nanometarskom nivou, tako što meri sile interakcije između šiljka (vrha kantilevera) i površine uzorka, na veoma maloj udaljenosti (0.2-10 nm udaljenost šiljak-uzorak). Kako je šiljak postavljen na slobodan kraj fleksibilnog kantilevera, pri interakciji šiljka i uzorka dolazi do ugiba, deformacije, kantilevera, tako da kantilever možemo posmatrati kao oprugu određenog koeficijenta krutosti. Sila interakcije između šiljka i uzorka zavisice od krutosti kantilevera i od njihove međusobne udaljenosti. Za opisivanje sile kantilevera koristi se Hook-ov zakon:

$$F = -k \cdot x \quad (2.35)$$

gde su F - sila interakcije; k - koeficijent opruge, kantilevera; x - deformacija, ugib kantilevera.



Slika 2.27: Shematski prikaz AFM mikroskopa.

Uzorak koji se ispituje nalazi se na postolju koje pokreće piezoelektrični element, senzor. Piezoelektrični senzor zasniva svoj rad na piezoelektričnom efektu ili piezoelektricitetu. Piezoelektrični efekat ili piezoelektricitet je sposobnost nekih materijala (kristala keramike itd.) da dovođenjem napona određene vrednosti menjaju svoje dimenzije tj. svoju zapreminu. Dovođenjem pozitivnog napona zapremina piezoelektričnog elementa će se povećati, a dovođenjem negativnog napona smanjiti. Takođe je moguć i obrnut proces, da materijal generiše električni napon kao odgovor na

primenjenu mehaničku silu. Piezosenzor, kod AFM-a, ostvaruje kretanje uzorka u 3 dimenzije: 2 dimenzije predstavljaju ravansko skenirajuće kretanje (raster tehnika-linija po linija), a treće, visinsko kretanje, generiše kantilever na osnovu sila interakcija između njegovog vrha i površine uzorka.

Princip rada AFM-a zasniva se na merenju skretanja odbijenog laserskog zraka, kako bi smo odredili ugib kantilevera, a samim tim i topografiju posmatranog uzorka. Privlačne i odbojne sile zavise od topografije površine uzorka i usled promene visine neke konture na površini uzorka one savijaju kantilever. AFM-om se mogu meriti vertikalna pomeranja kantilevera sa pikometarskom rezolucijom. Laserski zrak se, iz laserskog izvora, usmerava na zadnju stranu kantilevera (koja je često premazana tankim reflektujućim slojem aluminijuma ili zlata). Odbijeni laserski zrak (odbijen od kantilevera) se dalje, pomoću ogledala, usmerava na fotodiodni senzor koji svetlost laserskog snopa pretvara u izlazni električni signal. Izlazni signal se šalje u korekcionni organ koji grešku nastalu odstupanjem trenutne vrednosti ugiba kantilevera od ravnoteže, koja je zabeležena na početku snimanja, koriguje i šalje izlazni signal piezoelektričnom senzoru. Piezoelektrični element dalje vrši pomeranje nosača uzorka i omogućava održavanje ugiba kantilevera na konstantnoj vrednosti. Sva pomeranja piezoelektričnog elementa uzrokovana su promenama u konturi površine uzorka tako da zapis vertikalnog pomeranja uzorka (piezosenzora) predstavlja zapis topografije uzorka.

Kako je udaljenost kantilevera i fotodetektora oko tri reda veličine veća od dužine kantilevera (milimetri u poređenju sa mikrometrima), svako i najmanje pomeranje vrha je višestruko uvećano što omogućava veliku osetljivost uređaja. Postojanje povratne sprege predstavlja ključnu razliku između AFM-a i starijih instrumenata za ispitivanje površina. Upravo zbog povratne sprege, AFM ne samo da meri sile interakcija između vrha i uzorka, već omogućava njihovu kontrolu, dozvoljavajući akviziciju slike pri silama interakcije veoma malog intenziteta.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1 Eksperimenti

3.1.1 Oprema za elektrohemijske eksperimente

Elektrohemijske tehnike, dobijanje polarizacionih krivih, ciklička voltometrija i potenciostatski puls, ostvarivane su kontrolom sistema (elektrohemijska ćelija sa rastopom) pomoću potenciostata/galvanostata EG&G, „Princeton Applied Research”, Model 273A, SAD. Ovaj potenciostat ima ugrađen generator pulsa sposoban da radnoj elektrodi nametne pojedinačne ili ciklički ponavljane testeraste, pravougaone i sinusne pulseve potencijala raspona od $-2,000\text{ V}$ do $+2,000\text{ V}$. Brzina promene potencijala u cikličkoj voltometriji može da bude od $0,001\text{ V s}^{-1}$ do $1,000\text{ V s}^{-1}$, a kod potenciostatskog pulsa $10\text{ V } \mu\text{s}^{-1}$. Potenciostatom se upravljalo manuelno ili je bio kontrolisan originalnim softverom proizvođača. Akvizicija podataka rada potenciostata je ostvarena standardnom PC opremom i softverom proizvođača „Princeton Applied Research”, PowerSuite.



Slika 3.1: Sistem na kome su rađeni elektrohemijski eksperimenti argon boca, potenciostat 273A sa kompjuterom za kontrolu i peč sa ćelijom.

Elektrohemijska tehnika „otvoreno kolo“ izvođena je uz pomoć potenciostata/galvanostata EG&G, „Princeton Applied Research”, Model 362, SAD.

Rezultati dobijani u analognom obliku snimani su na X-Y-t pisaču (X-Y Recorder VP-6415 S, „Soltec”, SAD), potom digitalizovani uz pomoć softvera Origin pro 9.2.

Oprema za postizanje i održavanje temperature u elektrohemijском sistemu sastojala se od elektropeći („Elektron” Banja Koviljača, Tip LP-05) kojom se upravljalo preko elektronskog temperaturnog regulatora (model „TET-612”, SAD) i termopara (K-thermocouple, temperaturni raspon 173 do 1573 K, „TET”, SAD).

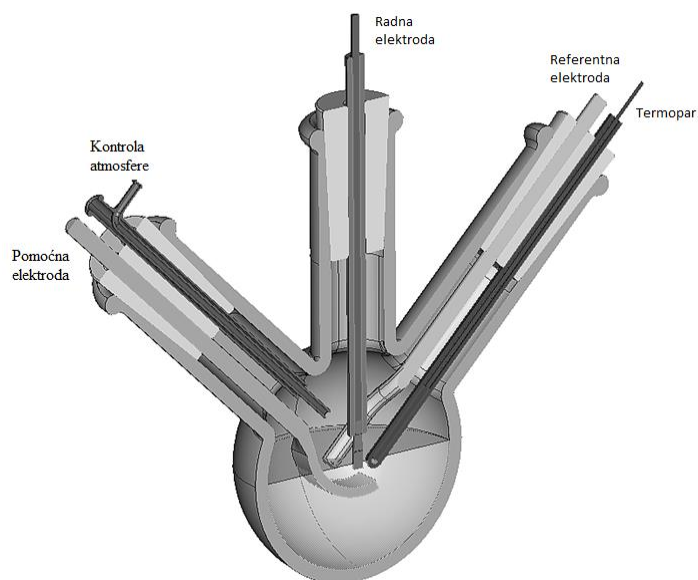
Svi elektrohemijski eksperimenti urađeni su u elektrohemijском sistemu prikazanom na Sl. 3.1, pripremljenog za rad sa rastopima.

3.1.2 Elektrohemijska ćelija i elektrode

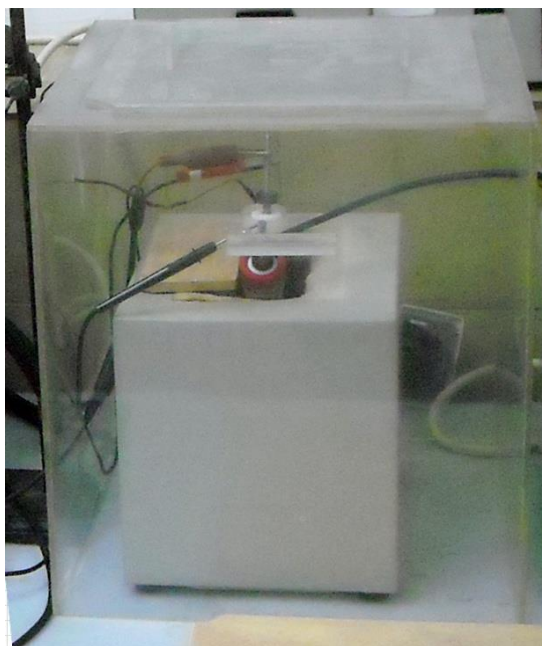
Radni prostor elektrohemijske ćelije je predstavljao balon od Pyrex stakla (staklo termički stabilno do 620 K, „Duran glass”, SAD) sa okruglim dnom (zapremine 50 cm³) i tri grla (brušeno NS 24/29) zatvorenih čepovima (termostabilni PTFE, „Aldrich”, SAD), (Sl.3.2). Kroz teflonski čep centralnog grla prolazi aluminiјumski nosač radne elektrode kojim se (pomoću navoja) ostvaruje vertikalno pomeranje radne elektrode. Fizički i električni kontakt između nosača i elektrode ostvaruje se preko dva bočna zavrtnja koja fiksiraju elektrodu u cilindričnoј šupljini na donjem kraju nosača. Električni kontakt između nosača elektrode i potencijostata ostvaruje se „krokodilom” koji je smešten na vrhu nosača van ćelije. Kroz levi čep u ćeliju se uvodi i iz nje izvodi argon (99,99%, „Messer”, Srbija) kojim se obezbeđuje inertna atmosfera u radnom prostoru. Izlazni argon i eventualni gasovi koji se razvijaju tokom rada prolaze kroz dve ispiralice: u prvoj je vodeni rastvor blago bazan, a u drugoj blago kiseo. Kroz ovaj čep u ćeliju se unosi i pomoćna elektroda od aluminiјuma (99,999%, „LTS Chemical Inc.”, SAD) u obliku savijene lopatice aktivne površine 14 cm².

Kroz desni teflonski čep unosi se staklena epruveta od tankog Pyrex stakla u koju je smešten termopar (K-thermocouple, temperaturni raspon 173 do 1573 K, „TET”, SAD) povezan sa elektronskim termostatom (model „TET-612”, SAD) kojim se zadaje i održava željena temperatura rastopa (od 453 do 573 K) u elektropeći („Elektron” Banja Koviljača, Tip LP-05). Takođe kroz isti čep unosi se Luggin-ova kapilara sa aluminiјumskom (99,999%, „LTS Chemical Inc.”, SAD) šipkom (ϕ3,5 mm) koja služi kao referentna elektroda. Električni kontakt referentne elektrode i potencijostata ostvaruje se pomoću „krokodila” koji je smešten na vrhu referentne elektrode van ćelije. Luggin-ova kapilara može se pomerati vertikalno i/ili rotirati oko svoje ose kako bi se njen vrh

primakao površini radne elektrode na optimalnu udaljenost i time minimizirao pseudoomski pad napona.



Slika 3.2: Presek primenjene elektrohemijske ćelije.



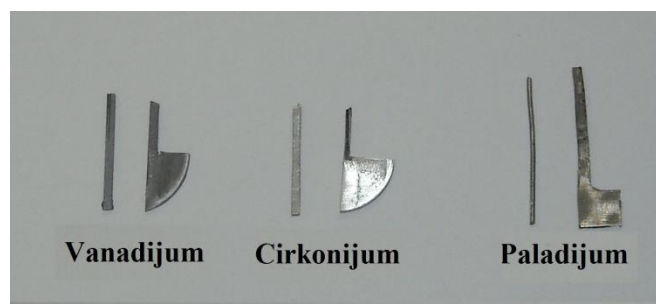
Slika 3.3: Ćelija u peći i kutiji od pleksiglasa.

Ćelija je unošena u elektropeć izolovanu od okoline kutijom od pleksiglasa (debljina zidova 6 mm) i obezbeđivan kontakt sa kontrolnim instrumentima i uređajem za prikupljanje podataka (Sl. 3.3). Kutija od pleksiglasa omogućavala je termičku izolaciju od okoline da bi se temperaturna razlika, između manjih delova nosača

elektrode i elektroda koji su van radne ćelije i onih većih koji su u ćeliji, svela na minimum. Ova kutija je takođe ostvarivala i inertnu atmosferu u neposrednoj okolini radne ćelije, koja je po sastavu bila veoma slična onoj u ćeliji.

Kao radne elektrode korišćeni su, (Sl. 3.4):

- a. paladijum (99,99%) u obliku žice prečnika ≈ 1 mm (za elektrohemijaska merenja) ili pločice dimenzija 4x5 mm, debljine 1 mm (za SEM AFM, EDS i XRD analize);
- b. vanadijum (99,99%) u obliku žice kvadratnog preseka $\approx 1 \times 1$ mm (za elektrohemijaska merenja), ili u obliku pločice dimenzija 6x5 mm i debljine ≈ 1 mm (za SEM AFM, EDS i XRD analize);
- c. cirkonijum (99,99%) u obliku žice kvadratnog preseka $\approx 1 \times 1$ mm (za elektrohemijaska merenja) ili u obliku pločice dimenzija 5x5 mm i debljine ≈ 1 mm (SEM, AFM, EDS i XRD analize).



Slika 3.4: Izgled upotrebljenih radnih elektroda, oblik žice i pločice.

3.1.3 Priprema ćelije i rastopa

Stakleni i teflonski delovi ćelije pre svakog eksperimenta prvo su oprani u toplom rastvoru deterdženta uz upotrebu laboratorijskih četkica i isprani većim količinama česmenske vode. Zatim su stakleni i teflonski delovi ćelije prani hromsumpornom kiselinom i ispirani većim količinama česmenske vode. Nakon toga su stakleni i teflonski delovi ćelije prani mešavinom cc. HNO_3 : cc. $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1 : 1$ i ispirani većom količinom česmenske vode, destilovane vode i dejonizovane vode. Stakleni i teflonski delovi nakon toga sušeni su u sušnici na 105°C .

Elektrohemijaska ćelija je nakon unošenja aluminijum-hlorida i natrijum-hlorida (bilo pojedinačno, bilo njihove ekvimolarne smeše) zatvarana čepovima koji su

istovremeno omogućavali potreban položaj elektroda, termopara i dovoda i odvoda argona. Deo elektroda, nosača elektroda i termopara, koji vire iznad čepova, dodatno su termički izolovani silikonskim cevima odgovarajućeg prečnika i debljine zidova od 2mm.

Kao rastop korišćena je istopljena ekvimolarna smeša aluminijum(III)-hlorida i natrijum-hlorida. Za pripremu rastopa upotrebljavani su NaCl p.a., „Merck“ i 99,99% čisti AlCl₃, „Aldrich Chemical Company Inc.“.

Aluminijum(III)-hlorid veoma je osetljiv na vlagu i kiseonik, pa je poklanjana velika pažnja čuvanju hemikalija i pripremi rastopa. Iz originalnog pakovanja, čuvanog u eksikatoru sa većom količinom silikagela, potrebna količina aluminijum-hlorida unošena je u čistu (i na oko 30⁰C zagrejanu) staklenu elektrohemijsku ćeliju, odmah prepokrivana potrebnom količinom „osušenog“ natrijum-hlorida. Natrijum-hlorid je mleven do praha u avanu pa sušen u peći na 500⁰C najmanje 5 sati i nakon toga čuvan u staklenim posudama sa šlifom pohranjenih u eksikatoru sa velikom količinom silikagela.

Proces pripreme rastopa – elektrolita obavljao se postepenim zagrevanjem elektrohemijske ćelije u koju su po predhodno opisanom postupku bili uneti AlCl₃ i NaCl, radna elektroda, kontraelektroda i referentna elektroda, do temperature od 200, 250 ili 300⁰C pod neprestanim dotokom argona. Tokom ovog postupka AlCl₃ je sublimisao formirajući homogeni ekvimolarni rastop AlCl₃ + NaCl u reakciji sa NaCl.

3.1.4 Priprema elektroda

Referentna i kontraelektroda od aluminijuma bile su prvo mehanički polirane pomoću brusnog papira (FEPA P-4000, „Struers“) a zatim na tkanini za poliranje („Beuhler Ltd.“) impregnisanom aluminijum-oksidom („Banner Scientific Ltd“) granulacije of 1 μm , 0,3 μm and 0,05μm. Nakon mehaničkog poliranja referentna i kontraelektroda su nagrızane u rastvoru 50 vol.% HF + 15 vol.% H₂O, a zatim u rastvoru conc. NH₄OH + 5 vol.% H₂O₂ pre nego što su ispirane većim količinama destilovane vode, dejonizovane vode i apsolutnog etanola.

Radne elektrode: paladijum, vanadijum i cirkonijum prolazile su istu proceduru mehaničke pripreme pred svaki eksperiment uz razliku u rastvorima u kojima je svaki pojedinačni metal bio hemijski nagrızan. Paladijum je nagrızan u vrućem rastvoru aqua regia; vanadijum u rastvoru H₂O : HNO₃ = 1 : 1; a cirkonijum u rastvoru H₂O : HF : HNO₃ = 50 : 1 : 1.

Kontrola površine mehanički poliranih i zatim hemijski nagriženih elektroda pod mikroskopom i XRD nije pokazivala prisustvo kontaminirajućih elemenata.

3.1.5 Tehnike izvođenja eksperimenata

Elektrohemijski eksperimenti rađeni su u rastopu ekvimolarne smeše 50 mol% AlCl_3 + 50 mol.% NaCl na radnim elektrodama od paladijuma, vanadijuma i cirkonijuma na tri različite temperature (200° , 250° i 300°C). Radne elektrode bile su u obliku žica (radne površine oko $0,2\text{ cm}^2$) ili u obliku pločica (radne površine oko $0,5\text{ cm}^2$) (Sl.3.4).

Istraživanje sa radnom elektrodom određenog metala na izabranoj temperaturi započinjano je snimanjem polarizacionih krivih brzinom promene potencijala od 1 mV/s startujući sa potencijalom radne elektrode (paladijuma, vanadijuma, cirkonijuma) u datom rastopu, u smeru negativnijih potencijala sve do vrednosti ravnotežnog potencijala aluminijuma, merenog u odnosu na Al referentnu elektrodu. Odmah zatim snimala se polarizaciona kriva u suprotnom smeru.

Eksperimenti su izvođeni tehnikom jednog ciklusa ili serije ciklusa linearne promene potencijala i podrazumevali su promenu potencijala radne elektrode izabranom brzinom (od 5 mV s^{-1} do 100 mV s^{-1}) od početnog potencijala $E_{\text{poč}}$, koji je bio najčešće 50 mV negativniji od potencijala radne elektrode (paladijuma, vanadijuma, cirkonijuma) u datom rastopu, do nekog potencijala E_{kraj} koji je bio pozitivniji ili negativniji od reverzibilnog potencijala aluminijuma u datom rastopu, a zatim nazad do $E_{\text{poč}}$. Dobijeni ciklički voltamogrami beleženi su na X-Y pisaču u analognom obliku, odnosno, u računaru u digitalnom obliku.

Eksperimenti izvođeni tehnikom jednog potenciostatskog pulsa podrazumevali su naglu promenu potencijala (brzinom od $10\text{ V } \mu\text{s}^{-1}$) radne elektrode od početnog, $E_{\text{poč}}$, koji je najčešće bio bar 50 mV negativniji od reverzibilnog potencijala radne elektrode u datom rastopu, do krajnjeg potencijala, E_{kraj} , koji je u jednoj grupi slučajeva obično bio određeni broj milivolti pozitivniji, a u drugoj grupi slučajeva više milivolti negativniji od reverzibilnog potencijala aluminijuma u datom rastopu. E_{kraj} je trajao 120 (ili više) minuta, nakon čega su radne elektrode vađene iz ćelije pod naponom, kako bi se eventualno deponovani materijal u potpunosti očuvao. Ovakve elektrode su posle odgovarajuće pripreme analizirane tehnikama SEM, EDS, XRD i AFM.

U eksperimentima izvođenim tehnikom „otvorenog kola“, tj. jednog potenciostatskog pulsa praćenog kvazi-galvanostatskim rastvaranjem deponovanog

materijala, nakon potenciostatskog pulsa primenjenog na gore opisani način, električno kolo se „otvaralo” prekidanjem dejstva potenciozata, maksimalnom strujom od 2×10^{-5} A, koliko dopušta unutrašnji otpor potenciozata, radna elektroda ostavljena da se vrati na svoj početni reverzibilni potencijal u datom rastopu. Tokom ovih eksperimenata praćena je promena potencijala radne elektrode pri „otvorenom kolu” sa vremenom, što je registrovano na X-Y-t pisaču ili snimljeno putem PC programa.

3.2 Karakterizacija uzoraka

3.2.1 Oprema za karakterizaciju morfologije, sastava i kristalne strukture uzoraka

Za snimanje površine radnih elektroda nakon obavljenih elektrohemijskih eksperimenata upotrebljavan je skenirajući elektronski mikroskop Scanning electron microscop „JEOL”, model JSM-5800, Japan.

Sastav i hemijske karakteristike površine radnih elektroda posle elektrohemijskih eksperimenata određivane su energetsom disperzivnom spektrometrijom na uređaju EDS „Oxford INCA 3.2”, V. Britanija, koji je bio spregnut sa gore pomenutim skenirajućim elektronskim mikroskopom.

Za određivanje kristalne strukture upotrebljena je difrakcija X-zraka ostvarena na uređaju „Enraf Nonius powder diffractometer”, Nemačka, primenjujući Ni filtraciju $\text{CuK}\alpha$ zračenja (talasna dužina $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) i scintilirajući detektor u rasponu vrednosti za 2θ od $20\text{-}70^\circ$ i koracima od $0,05^\circ$ (vreme skeniranja 5s po koraku).

Morfologija površine radnih elektroda pre i posle elektrohemijskih eksperimenata ispitivana je mikroskopijom atomskih sila pomoću NanoScope 3D (Veeco, SAD) mikroskopa pod sobnim uslovima. Upotrebljavane su probe od silikon nitrida čija je konstanta opruge bila 20-80 N/m.

3.2.2 Postupanje sa uzorcima za karakterizaciju

Radne elektrode podvrgnute tehnici jednostrukog potenciostatskog pulsa, nakon vađenja iz elektrohemijske ćelije pod naponom, bile su brzo ispirane naizmenično apsolutnim etanolom i dejonizovanom vodom do potpunog uklanjanja vidljivih ostataka rastopa sa površine. Suve elektrode su unošene u plastične kesice (uvek dve kesice jedna u drugoj), iz kojih je istiskivan vazduh, kesice zavarivane i stavljane u eksikator sa većom

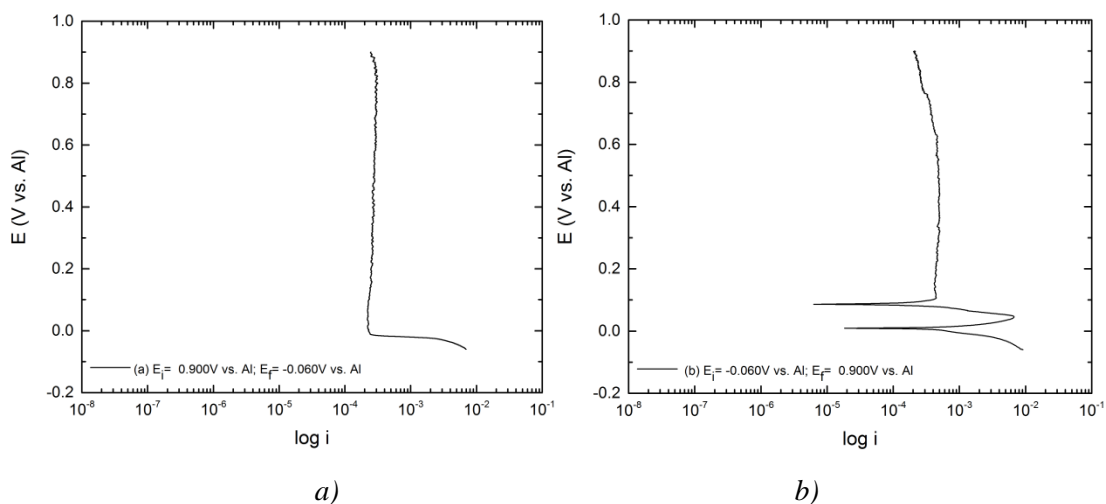
količinom silikagela do odnošenja na SEM, EDS, XRD ili AFM analizu. Uzorci za navedene analize su odnošeni uvek u eksikatoru. Prvo su obavljane SEM i EDS analize, a zatim su uzorci analizirani XRD i AFM tehnikom.

Napomena: Numerički rezultati dobijeni elektronskim putem navedeni su sa decimalnom tačkom, a naši rezultati sa decimalnom zapetom.

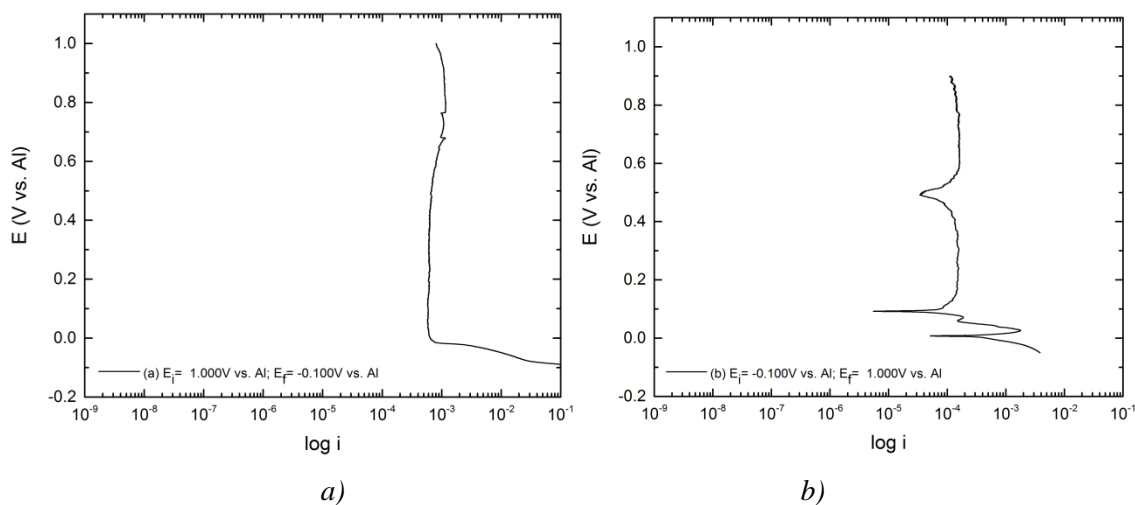
4. REZULTATI

4.1 Sistem Al-Pd

Elektrohemijski eksperimenti sa paladijumom vršeni su u sistemu u kome je paladijum bio radna elektroda – katoda, aluminijum anoda i referentna elektroda aluminijum, elektrolit rastop ekvimolarne smeše aluminijum(III)-hlorida i natrijum-hlorida pod atmosferom argona, nakon obavljene predelektrolize. Radne temperature rastopa bile su (200⁰, 250⁰ i 300⁰C).

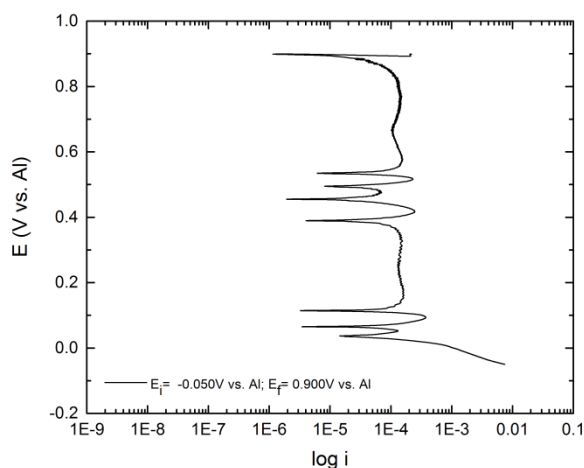


Slika 4.1.1: Polarizaciona kriva paladijumove elektrode u ekvimolarnom rastopu $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$; $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$; $T = 200^\circ\text{C}$; režim promene potencijala: a) $E_i = 0,900 \text{ V} \rightarrow E_f = -0,060 \text{ V vs. Al}$; b) $E_i = -0,060 \text{ V} \rightarrow E_f = 0,900 \text{ V vs. Al}$.



Slika 4.1.2: Polarizaciona kriva paladijumove elektrode u ekvimolarnom rastopu $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$; $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$; $T = 250^\circ\text{C}$; režim promene potencijala: a) $E_i = 1,000 \text{ V} \rightarrow E_f = -0,100 \text{ V vs. Al}$; b) $E_i = -0,050 \text{ V} \rightarrow E_f = 0,900 \text{ V vs. Al}$.

Polarizacione krive paladijuma u rasponu od njegovog reverzibilnog potencijala do katodnih prenapetosti u odnosu na referentnu elektrodu (ravnotežni potencijal aluminijuma u datom rastopu) snimljene pri temperaturama od 200⁰, 250⁰ i 300⁰C prikazane su na Sl. 4.1.1, 4.1.2 i 4.1.3.

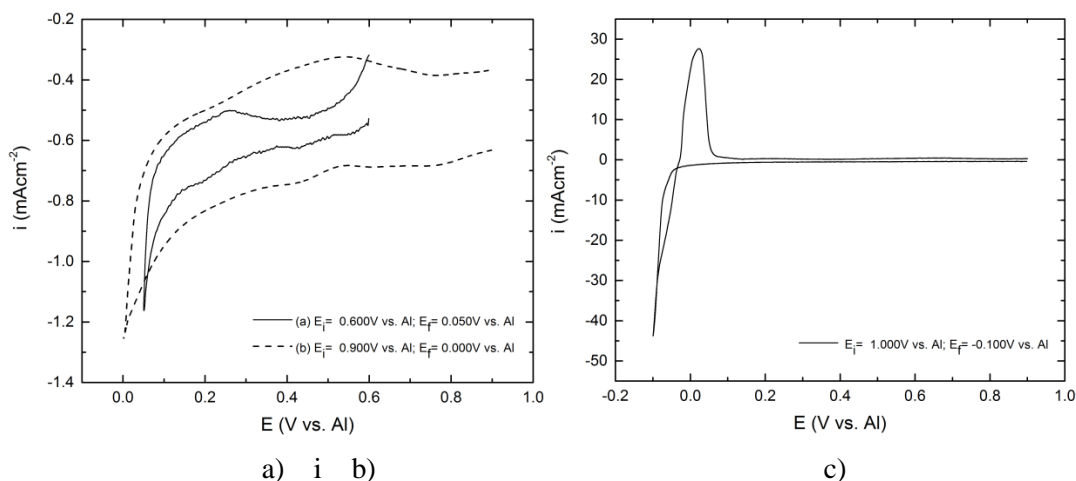


Slika 4.1.3: Polarizaciona kriva paladijumove elektrode u ekvimolarnom rastopu $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$; $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$; $T = 300^\circ\text{C}$; režim promene potencijala $E_i = -0,050 \text{ V} \rightarrow E_f = 0,900 \text{ V vs. Al}$.

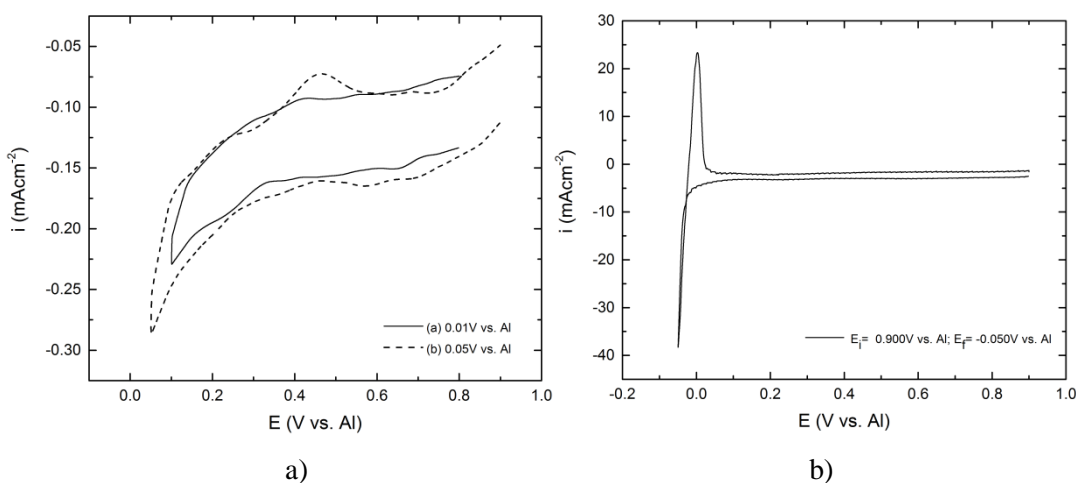
Uočljiva je razlika između polarizacionih krivih nastalih pri promeni potencijala radne elektrode od pozitivnih ka negativnim vrednostima i onih nastalih pri promeni potencijala u suprotnom smeru. Kod prvih se eventualno postojeća promena gustine struje u području aluminijumovog potpotencijala ne primećuje (najverovatnije zbog neosetljivosti logaritamske skale na veoma male promene vrednosti), a očekivana i nagla promena vrednosti gustine struje započinje praktično odmah pošto se pređe u područje nadnapona i ostvari katodna prenapetost. Polarizacione krive u suprotnom smeru (od manjih katodnih prenapetosti u odnosu na ravnotežni potencijal aluminijuma u datom rastopu) mnogo su interesantnije, jer pored ravnotežnog potencijala aluminijuma pokazuju: na uzorku dobijenom pri 200⁰C jedan dodatni reverzibilni potencijal u području potpotencijala aluminijuma; na uzorku dobijenom pri 250⁰C bar dva dodatna reverzibilna potencijala u području potpotencijala aluminijuma; na uzorku dobijenom pri 300⁰C više dodatnih reverzibilnih potencijala u području potpotencijala aluminijuma. Dok se prvi par kvazilinearnih promena logaritma struje sa potencijalom („Tafelove prave”) na potencijalu $0,000 \pm 0,005 \text{ V vs. Al}$ mora pripisati potencijalu elektrotaloženja i rastvaranja aluminijuma, dotle se slične promene logaritma struje pri zabeleženim anodnim

potencijalima mogu pripisati legurama formiranim za vreme elektrotaloženja aluminijuma na paladijumu i pri potpotencijalima i pri natpotencijalima.

Tipični predstavnici cikličkih voltamograma dobijenih sa paladijumom u istom rastopu i pri istim temperaturnim uslovima prikazani su na Sl. 4.1.4., 4.1.5. i 4.1.6. Ovi dijagrami pokazuju da u području potpotencijala katodne gustine struje ne formiraju izrazite talase, dok su anodni dobro izraženi. Izrazitost i katodnih i anodnih strujnih talasa na paladijumu u području aluminijumovog potpotencijala je to uočljivija što je primenjena temperatura rastopa viša. Na temperaturi od 300°C i katodni i anodni talasi su vrlo dobro definisani ukazujući na to da se pri potpotencijalima aluminijuma na paladijumu u datom elektrolitu odigravaju procesi elektrotaloženja i rastvaranja.

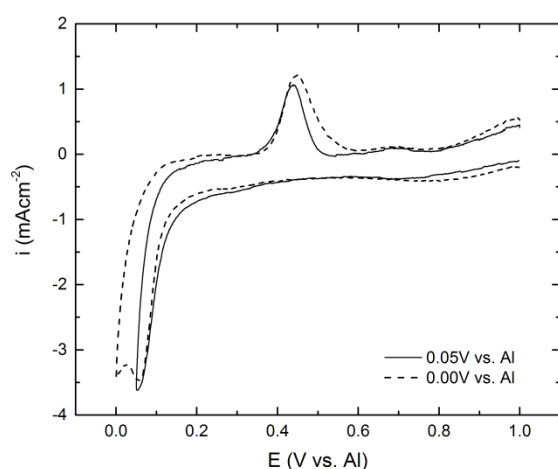


Slika 4.1.4: Voltamogrami dobijeni pomoću paladijumove elektrode u ekvimolarnom rastopu $AlCl_3 + NaCl$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; $T = 200^\circ\text{C}$; redosled promene potencijala: a) $E_i = 0,600 \text{ V} \rightarrow E_f = 0,050 \text{ V}$ vs. Al; b) $E_i = 0,900 \text{ V} \rightarrow E_f = 0,050 \text{ V}$ vs. Al; c) $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$; $T = 200^\circ\text{C}$; redosled promene potencijala: a) $E_i = 1,000 \text{ V} \rightarrow E_f = -0,100 \text{ V}$ vs. Al.

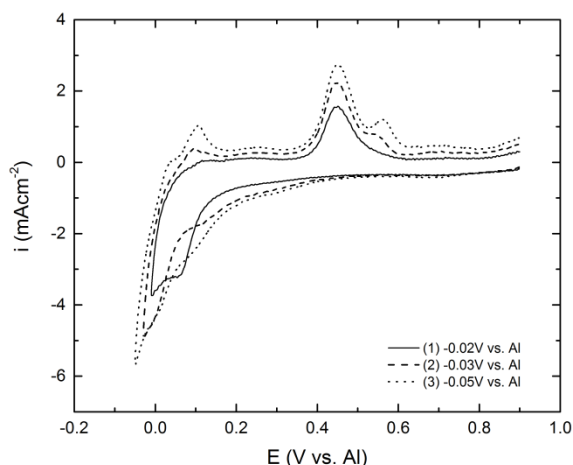


Slika 4.1.5: Voltamogrami dobijeni pomoću paladijumove elektrode u ekvimolarnom rastopu $AlCl_3 + NaCl$; $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$; $T = 250^\circ\text{C}$; redosled promene potencijala: a) $E_i = 1,000 \text{ V} \rightarrow E_f = 0,100 \text{ V}$ vs. Al i $E_i = 1,000 \text{ V} \rightarrow E_f = 0,000 \text{ V}$ vs. Al; b) $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$; $T = 250^\circ\text{C}$, $E_i = 0,900 \text{ V} \rightarrow E_f = -0,050 \text{ V}$ vs. Al.

Na Sl. 4.1.4c, 4.1.5b i 4.1.7 predstavljeni su voltamogrami koji svojom negativnom granicom potencijala zalaze u područje nadnapona (katodne prenapetosti) u odnosu na reverzibilni potencijal aluminijuma u datom rastopu. Može se uočiti da povećanje katodne prenapetosti u odnosu na aluminijum i povećanje temperature elektrolita ne povećavaju broj redukcionih strujnih talasa (u području potpotencijala jedan, a u području napotencijala jedan), ali povećavaju broj oksidacionih (anodnih) strujnih talasa. Ovakvi rezultati, dobijeni linearnom cikličkom promenom potencijala, su u veoma dobroj saglasnosti sa polarizacionim krivama istog sistema dobijenih pod istim uslovima.

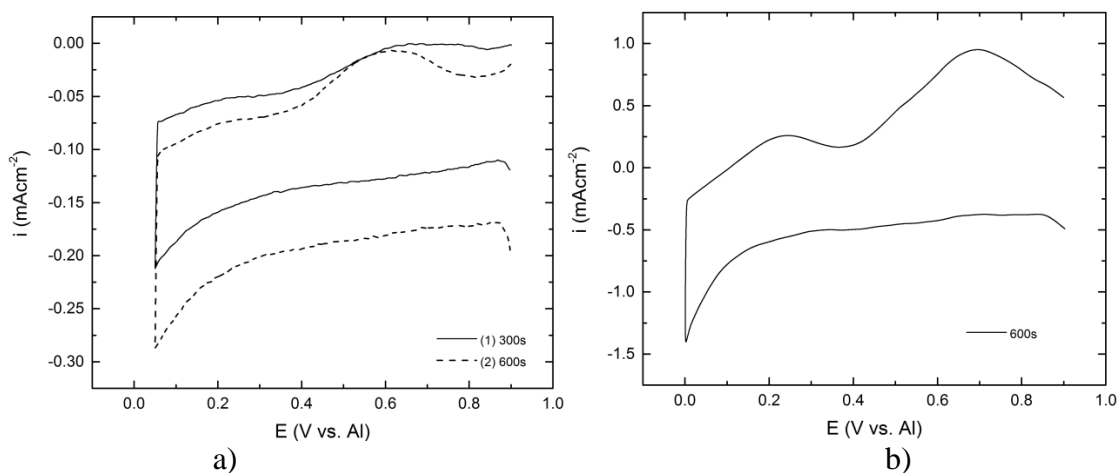


Slika 4.1.6: Voltamogrami dobijeni pomoću paladijumove elektrode u ekvimolarnom rastopu $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$; $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$; $T = 300^\circ\text{C}$; redosled promene potencijala: a) $E_i = 1,000 \text{ V} \rightarrow E_f = 0,050 \text{ V vs. Al}$; b) $E_i = 1,000 \text{ V} \rightarrow E_f = 0,000 \text{ V vs. Al}$.

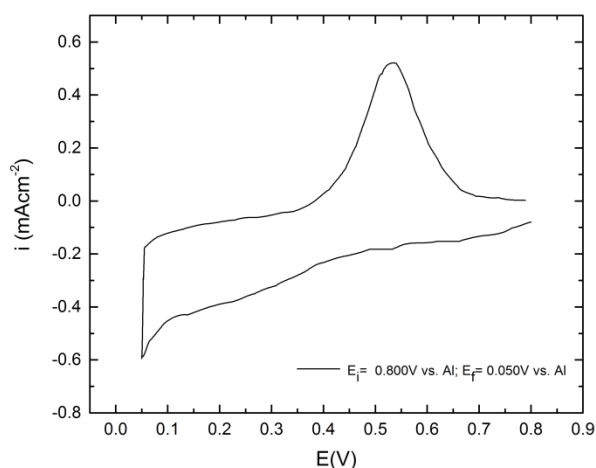


Slika 4.1.7: Voltamogrami dobijeni pomoću paladijumove elektrode u ekvimolarnom rastopu $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$; $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$; $T = 300^\circ\text{C}$; redosled promene potencijala: 1) $E_i = 1,000 \text{ V} \rightarrow E_f = -0,020 \text{ V vs. Al}$; 2) $E_i = 1,000 \text{ V} \rightarrow E_f = -0,030 \text{ V vs. Al}$; 3) $E_i = 1,000 \text{ V} \rightarrow E_f = -0,050 \text{ V vs. Al}$.

To podržavaju i rezultati dobijeni primenom cikličke linearne promene potencijala pri čemu se granični negativni potencijal zadrži konstantnim neko vreme pre nego se vrati na početnu vrednost (granični pozitivni potencijal obično reverzibilni potencijal radne elektrode u odnosu na reverzibilni potencijal aluminijuma u istom rastopu pod istim uslovima). Sa porastom vremena zadržavanja katodnog (negativnog) graničnog potencijala na izabranoj temperaturi, uz iste ostale uslove i u području aluminijumovog potpotencijala dolazi do bolje definisanih katodnih, a posebno anodnih strujnih talasa i

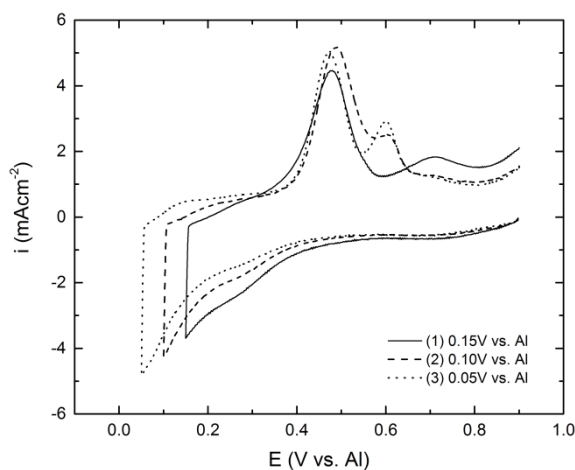


Slika 4.1.8.: Voltamogrami dobijeni pomoću paladijumove elektrode u ekvimolarnom rastopu $AlCl_3 + NaCl$; $T = 200^\circ C$; a) redosled promene potencijala $E_i = 1,000 V \rightarrow E_f = 0,050 V$ vs. Al; $v = 10 mV s^{-1}$ sa zadržavanjem na potencijalu $0,050 V$ vs. Al u trajanju od 300 s i 600 s; b) redosled promene potencijala $E_i = 1,000 V \rightarrow E_f = 0,000 V$ vs. Al; $v = 10 mV s^{-1}$ sa zadržavanjem na potencijalu $0,000 V$ vs. Al u trajanju od 600 s.

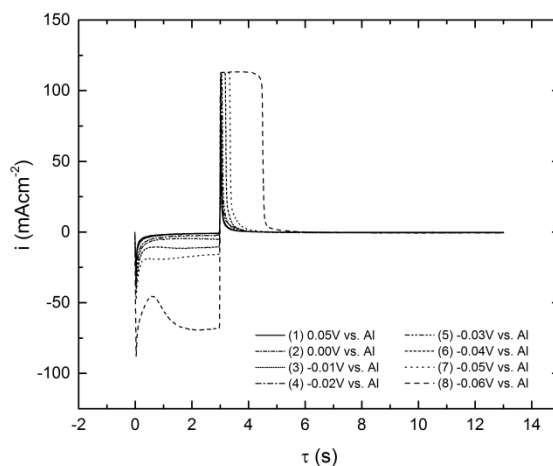


Slika 4.1.9: Voltamogram dobijen pomoću paladijumove elektrode u ekvimolarnom rastopu $AlCl_3 + NaCl$; $T = 250^\circ C$; redosled promene potencijala $E_i = 0,800 V \rightarrow E_f = 0,050 V$ vs. Al; $v = 10 mV s^{-1}$ sa zadržavanjem na potencijalu $0,050 V$ vs. Al u trajanju od 10 minuta.

njihovog broja; do povećanja gustine struje za iste vrednosti potencijala pa time i povećanja količine naboja ograničenog pojedinačnim talasima. Povećanje količine naboja znači i povećanje količine elektrotaloženog aluminijuma. Ovakvi podaci nedvosmisleno potvrđuju mogućnost elektrotaloženja aluminijuma na paladijumu pri potpotencijalima i formiranje legura sa podlogom.



Slika 4.1.10: Voltamogrami dobijeni pomoću paladijumove elektrode u ekvimolarnom rastopu $AlCl_3 + NaCl$; $T = 300^\circ C$; redosled promene potencijala $E_i = 1,000 V \rightarrow E_f = 0,050 V$ vs. Al; $v = 10 mV s^{-1}$ sa zadržavanjem na potencijalu: a) $E_f = 0,150 V$; b) $E_f = 0,100 V$ i c) $E_f = 0,050 V$ vs. Al u trajanju od 600 s.

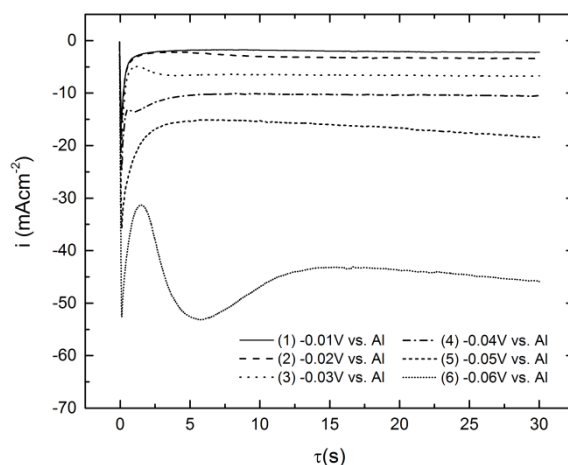


Slika 4.1.11: Promena, gustina struje sa vremenom - odziv na dvostruki, potenciostatski puls (početni potencijal $E_i = 0,900 V$ vs. Al; potencijal prvog pulsa $E_f = 0,050 V$ vs. Al do $E_f = -0,060 V$ vs. Al; trajanje prvog pulsa $\tau = 3 s$; potencijal drugog pulsa $E_i = 0,900 V$ vs. Al trajanje drugog pulsa $\tau = 3 s$) primenjen na paladijumovu elektrodu u ekvimolarnom rastopu $AlCl_3 + NaCl$; $T = 250^\circ C$.

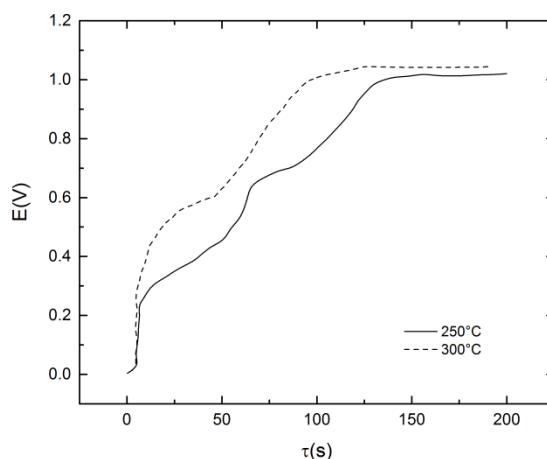
Potenciostatski dupli pulsevi čije amplitude su se kretale od reverzibilnog potencijala paladijuma do potencijala bliskih reverzibilnom potencijalu aluminijuma pa

nazad na početni potencijal (područje aluminijumovog potpotencijala) nisu pokazivali rastuće profile strujnih odgovora sa vremenom na primenu i redukcionih i oksidacionih pulseva, Sl. 4.1.11. Rastuće profile, (i katodni i anodni) strujni odgovori počeli su da pokazuju kada je prvi (katodni, redukcionni) puls počeo da poprima vrednosti u području natpotencijala (katodne prenapetosti) u odnosu na aluminijum, Sl. 4.1.12.

Dobijeni profili podsećaju na profile uobičajene za formiranje nove faze (ovde najverovatnije aluminijuma) i njen rast tokom elektrotaloženja.



Slika 4.1.12: Promena gustine struje sa vremenom - odziv na potenciostatski puls (početni potencijal $E_i = 0,900V$ vs. Al; potencijal prvog pulsa $E_f = -0,010V$ vs. Al do $E_f = -0,060V$ vs. Al; trajanje prvog pulsa $\tau = 30s$; potencijal drugog pulsa $E_i = 0,900V$ vs. Al) primenjen na paladijumovu elektrodu u ekvimolarnom rastopu $AlCl_3 + NaCl$; $T = 250^\circ C$.

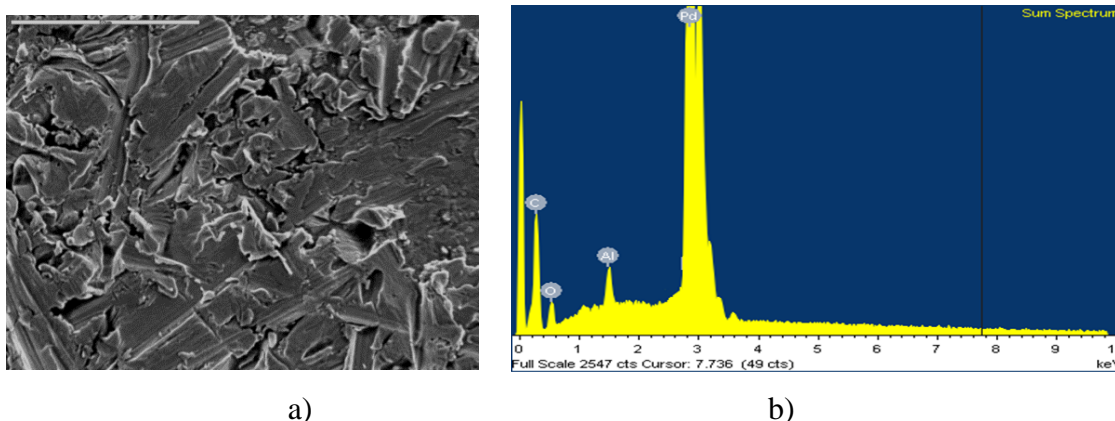


Slika 4.1.13: Promena potencijala elektrode od paladijuma pri „otvorenom kolu“ nakon 60 minuta potencijala $E = 0,020V$ vs. Al nametnutog jediničnim potenciostatskim pulsom sa početnog potencijala $E = 1,000V$ vs. Al; a) $T = 250^\circ C$; b) $T = 300^\circ C$.

Dijagrami zavisnosti potencijala radne elektrode od vremena tokom rastvaranja aluminijuma sa paladijumove elektrode istaloženog potenciostatskim pulsom u trajanju

od 60 minuta, dobijeni sprovođenjem merenja pri „otvorenom kolu” za dve različite temperature (250°C i 300°C) prikazani su na Sl. 4.1.13. U oba slučaja mogu se identifikovati po dva „kolena“ (promena smera kretanja potencijala) pored onoga koji pripada samom aluminijumu. Uzimajući u obzir predhodne rezultate dobijene drugim elektrohemijskim metodama u istim sistemima i pod istim uslovima, nije teško ustanoviti značajnu saglasnost indikatora koji ukazuju na to da se pri elektrotaloženju aluminijuma na paladijumu formiraju legure.

Na Sl. 4.1.14 i u Tabeli 4.1 prikazani su rezultati dobijeni skenirajućim elektronskim mikroskopom i analizom energetske disperzivne spektroskopije (EDS) na paladijumovoj elektrodi na kojoj je primenjen potenciostatski puls u području aluminijumovog potpotencijala u trajanju od 5 sati. Ovi rezultati veoma snažno podržavaju pretpostavku da je aluminijum elektrotaložen pri potpotencijalima na paladijumu iz upotrebljenih rastopa. Kvazi-kvantitativna EDS analiza konstatuje nešto više od 4 atomska procenta aluminijuma u odnosu na oko 44 at.% paladijumove podloge i oko 52 at.% kiseonika. Raspodelu ovih elemenata u površini paladijumove elektrode, dobijene pod navedenim uslovima, pokazuje EDX mapa na Sl.4.1.15. Izgledi



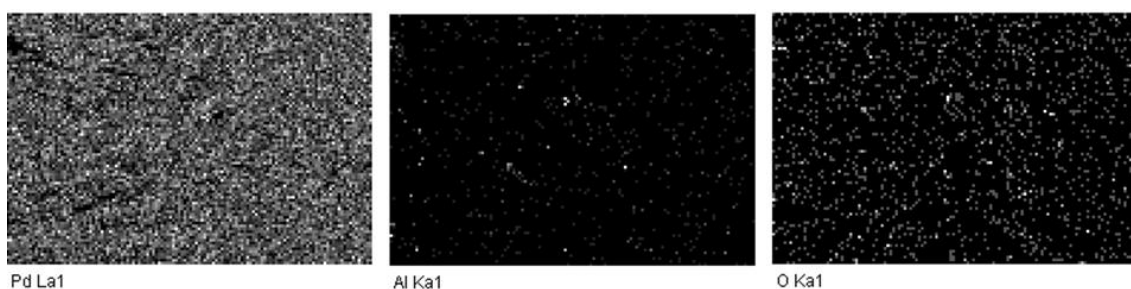
Slika 4.1.14: SEM fotografija površine radne Pd elektrode snimljena nakon 5 sati delovanja potencijala $E = 0,100$ V vs. Al ostvarenog jediničnim potenciostatskim pulsom u ekvimolarnom rastopu $AlCl_3 + NaCl$; $T = 250^\circ C$; a) uvećanje 1000x; b) EDS analiza uzorka površine prikazanog pod a).

Tabela 4.1.1: EDS analiza taloga prikazanog na Sl.4.1.14.

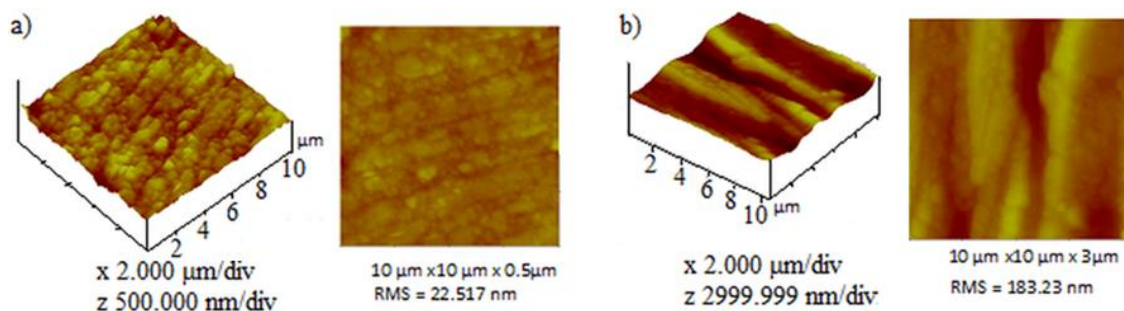
Element	Spektra	Element(%)	Atomski(%)
O	ED	15	52,36
Al K	ED	1,97	4,07
Pd K	ED	83,03	43,57
Ukupno		100	100

paladijumove površine (dvodimenzionalni i trodimenzionalni) pre i posle dejstva potenciostatskog pulsa sa istom vrednošću amplitude u oblasti potpotencijala aluminijuma, kao i porast hrapavosti površine usled navedenog pulsa dobijeni metodom mikroskopije atomskih sila (AFM) prikazani su na Sl. 4.1.16.

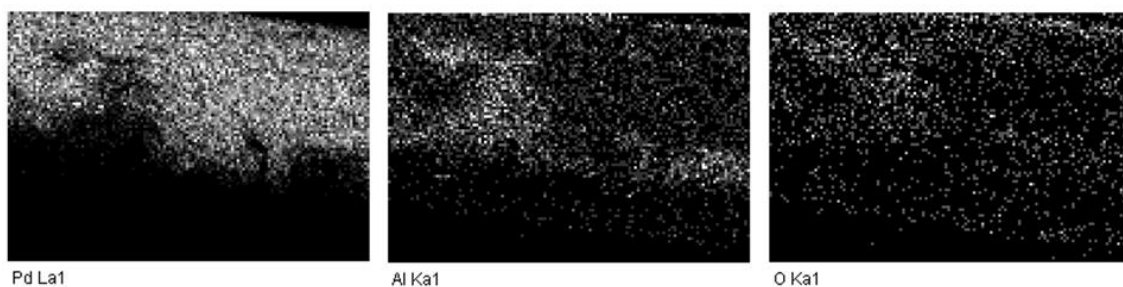
Negativiranje vrednosti amplitude potenciostatskog pulsa (na primer na 0,020 V vs. Al) kojim se pri ostalim istim uslovima vrši elektrotaloženje aluminijuma pri potpotencijalima na paladijumu, Sl.4.1.17, vodi uvećanju količine aluminijuma u površini paladijuma, čak i kada je trajanje elektrotaloženja kraće (uporedi sa Sl. 4.1.15).



Slika 4.1.15: EDX mape površine radne Pd elektrode snimljena nakon 5 sati delovanja potencijala $E = 0,100$ V vs. Al ostvarenog jediničnim potenciostatskim pulsom u ekvimolarnom rastopu $AlCl_3 + NaCl$; $T = 250^\circ C$.

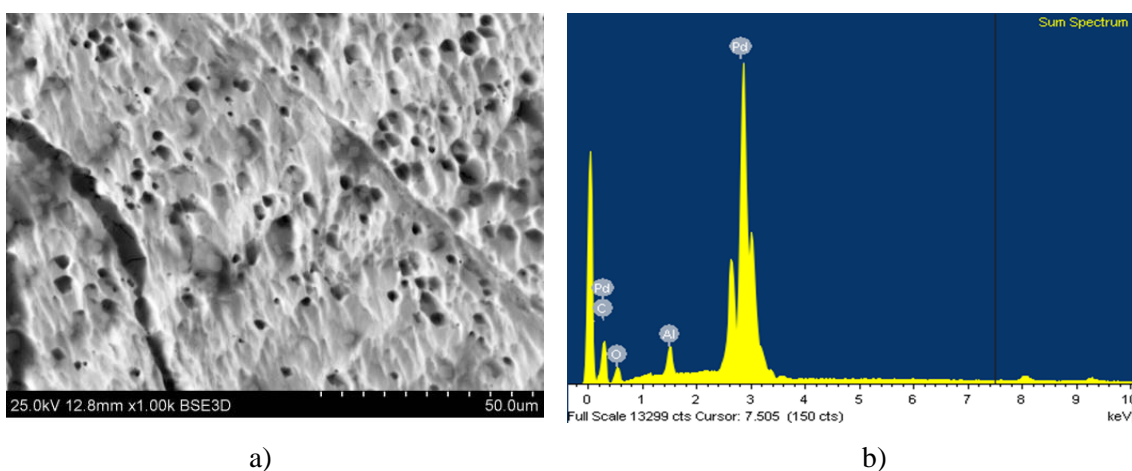


Slika 4.1.16: Površine radne elektrode od paladijuma snimljene metodom mikroskopije atomskih sila (AFM): a) pre pulsa; b) posle potenciostatskog pulsa ($E = 0,100$ V vs. Al) u trajanju od 5 sati; $T = 250^\circ C$.

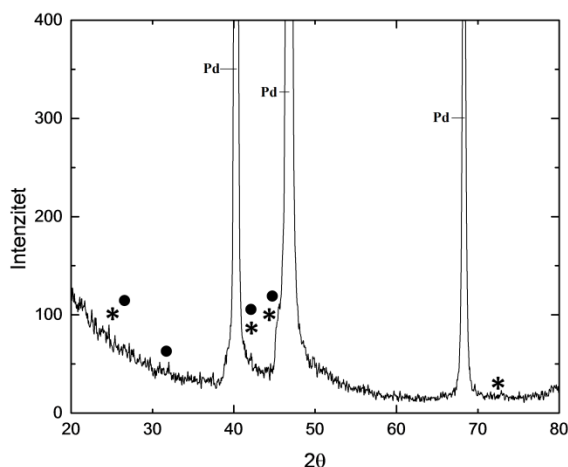


Slika 4.1.17: EDX mapa površine radne Pd elektrode snimljena nakon 2 sata delovanja potencijala $E = 0,020$ V vs. Al ostvarenog jediničnim potenciostatskim pulsom; $T = 250^\circ C$.

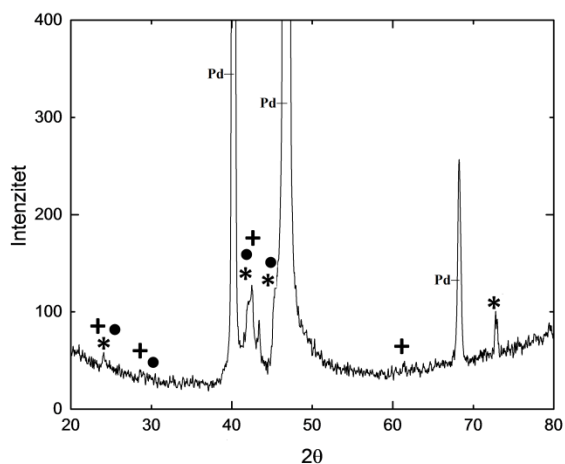
Povećanje temperature elektrolita (na 300°C) i pomeranje potencijala-amplitude potenciostatskog pulsa prema reverzibilnom potencijalu aluminijuma (na potpotencijal 0.040V vs. Al) naizgled ne menja mnogo sliku koja se dobija SEM i EDS analizom, Sl.4.1.18. Treba, međutim, uzeti u obzir da je osetljivost ordinate u ovom slučaju manja, nego u slučaju Sl.4.1.14. što znači da isti broj milimetara po vertikali predstavlja veću vrednost. Dakle, povećanje temperature i negativiranje potencijala ubrzava elektrotaloženje aluminijuma pri potpotencijalima i uvećava količinu istoga u površini paladijuma.



Slika 4.1.18: SEM fotografija površine radne Pd elektrode snimljena nakon 4 sata delovanja potencijala $E = 0,040$ V vs. Al ostvarenog jediničnim potenciostatskim pulsom; $T = 300^{\circ}\text{C}$; a) uvećanje 1000x; b) EDS analiza uzorka površine prikazanog pod a).

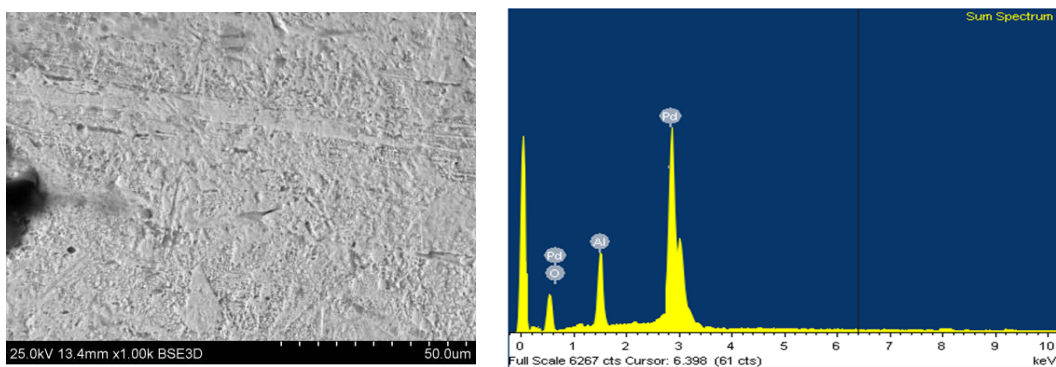


Slika 4.1.19a: XRD analiza površine radne Pd elektrode snimljena nakon 5 sati delovanja potencijala $E = 0,100$ V vs. Al ostvarenog jediničnim potenciostatskim pulsom; $T = 250^{\circ}\text{C}$; (Pd) – Pd; (*) AlPd – $25,89^{\circ}$, $41,48^{\circ}$, $45,65^{\circ}$, $72,68^{\circ}$; (●) Al₃Pd₄ – $26,15^{\circ}$, $32,16^{\circ}$, $41,9^{\circ}$, $46,13^{\circ}$.



Slika 4.1.19b: XRD analiza površine radne Pd elektrode snimljena nakon 2 sata delovanja potencijala $E = 0,200$ V vs. Al ostvarenog jediničnim potenciostatskim pulsom u ekvimolarnom rastopu $AlCl_3 + NaCl$; $T = 250^\circ C$; (Pd) Pd; (*) AlPd – $25,89^\circ, 41,48^\circ, 45,65^\circ, 72,68^\circ, 26,15^\circ, 32,16^\circ, 41,9^\circ, 46,13^\circ$; (●) Al_3Pd_4 – $24,32^\circ, 29,91^\circ, 42,78^\circ, 62,12^\circ$.

Prisustvo aluminijuma u površini paladijumove radne elektrode nakon elektrotaloženja pri potpotencijalu (na primer, $0,100$ V vs. Al), uglavnom u obliku legura, dokazuje analiza difrakcijom X-zraka (XRD), Sl.4.1.19. na kojima se mogu uočiti vrhovi i kolena koji odgovaraju pojedinim Al-Pd legurama.



a)

b)

Slika 4.1.20: SEM fotografija površine radne Pd elektrode snimljena nakon 45 minuta katodne prenapetosti $\eta = -0,015$ V vs. Al nametnute jediničnim potenciostatskim pulsom sa početnog potencijala $E = 1,000$ V vs. Al; $T = 250^\circ C$. a) uvećanje 1000x; b) EDS analiza uzorka površine prikazanog pod a).

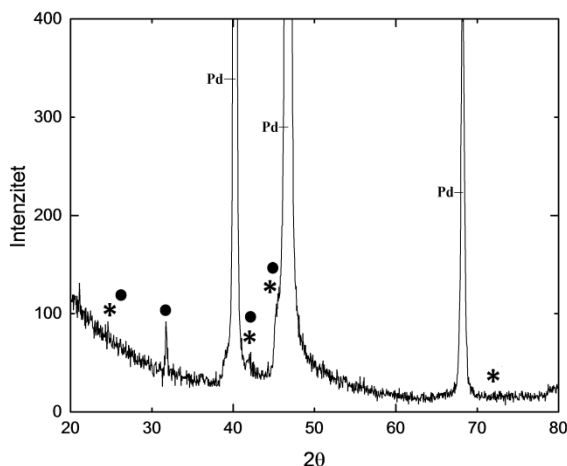
Elektrotaloženje aluminijuma na paladijumu u području natpotencijala, uz sve ostale nepromenjene uslove, u odnosu na aluminijum taložen pri potpotencijalima razlikuje se po povećanoj količini aluminijuma na i u površini radne elektrode, Sl.4.1.20, 4.1.21 i 4.1.22. EDS (Sl.4.1.20b) u odnosu na Sl. 4.1.14.b) i EDX (Sl. 4.1.21 u odnosu na Sl.4.1.15) analize paladijumovih elektroda izloženih elektrotaloženju aluminijuma pri

potpotencijalu i natpotencijalu to rečito pokazuju. Broj formiranih legura ne raste, ali raste njihova količina.

Ovde valja navesti da je ispiranje površine uzorka nakon elektrohemijskog eksperimenta, a u pripremi za fizičke analize od velikog značaja. Nedovoljno uklonjeni rastop javlja se u obliku zrna NaCl veličine od par mikrometara i aluminijum-oksida koji nastaje prilikom stajanja uzorka u čekanju na analizu, bez obzira na sve preduzete mere izolacije od spoljnog sveta u vidu vakumiranih plastičnih kesica pohranjanih u eksikator sa velikom količinom silikagela.



Slika 4.1.21: Površine radne Pd elektrode snimljena nakon 45 minuta katodne prenapetosti $\eta = -0,015$ V vs. Al nametnute jediničnim potenciostatskim pulsom sa početnog potencijala $E = 1,000$ V vs. Al; $T = 250^\circ\text{C}$.



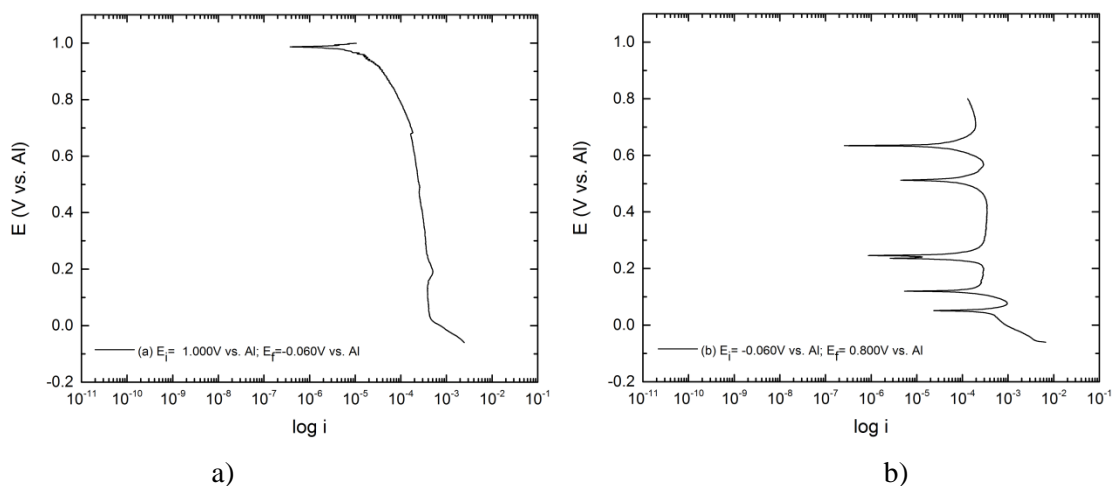
Slika 4.1.22: XRD analiza površine radne Pd elektrode snimljena nakon 120 minuta katodne prenapetosti $\eta = -0,015$ V vs. Al nametnute jediničnim potenciostatskim pulsom sa početnog potencijala $E = 1,000$ V vs. Al; $T = 250^\circ\text{C}$; (Pd) Pd; (*) AlPd $-25,89^\circ, 41,48^\circ, 45,65^\circ, 72,68^\circ$; (●) $\text{Al}_3\text{Pd}_4 - 26,15^\circ, 32,16^\circ, 41,9^\circ, 46,13^\circ$.

4.2 Sistem Al-V

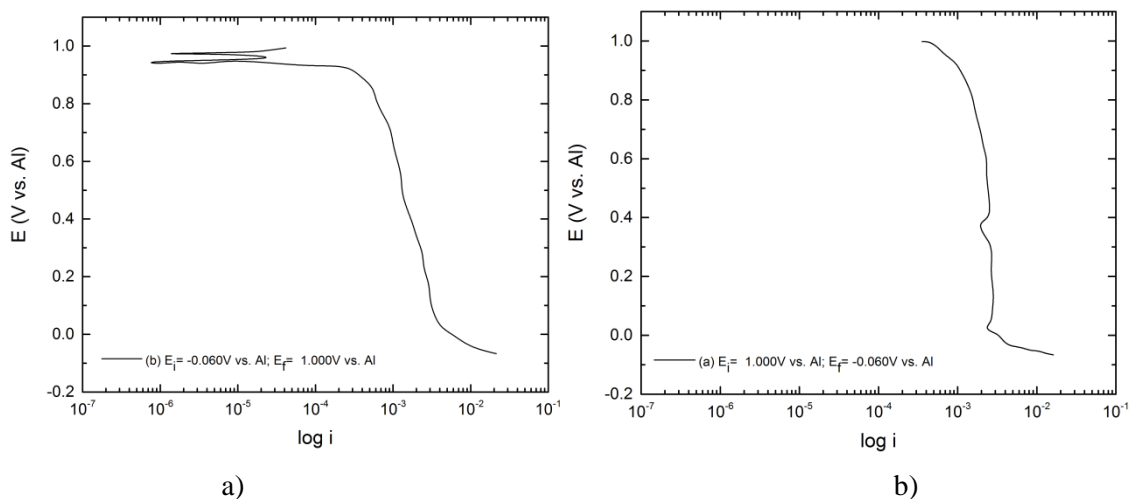
U sistemu u kome je radna elektroda (katoda) bila vanadijum, anoda i referentna elektroda aluminijum, vršeni su elektrohemijski eksperimenti sa vanadijumom u

elektrolitu od rastopa ekvimolarne smeše aluminijum(III)-hlorida i natrijum-hlorida pod atmosferom argona, nakon obavljene predelektrolize pri tri temperature (200⁰, 250⁰ i 300⁰C).

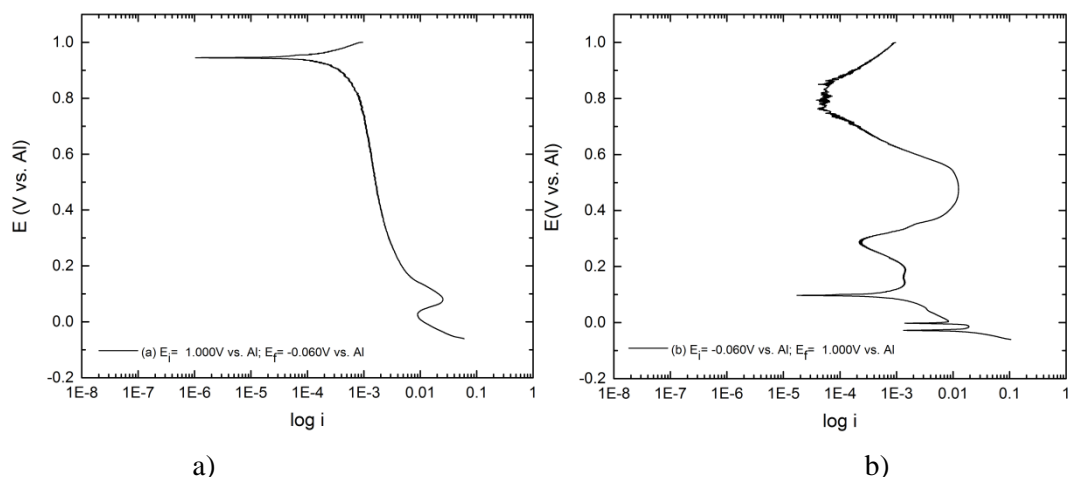
Polarizacione krive vanadijuma snimane od njegovog reverzibilnog potencijala do katodnih prenapetosti u odnosu na referentnu elektrodu (ravnotežni potencijal aluminijuma u datom rastopu), kao i one u suprotnom smeru, snimljene pri temperaturama od 200⁰, 250⁰ i 300⁰C prikazane su na Sl. 4.2.1., 4.2.2. i 4.2.3.



Slika 4.2.1: Polarizaciona kriva vanadijumove elektrode u ekvimolarnom rastopu $AlCl_3 + NaCl$; $v = 1 mVs^{-1}$; $T = 200^{\circ}C$; režim promene potencijala: a) $E_i = 1,000 V \rightarrow E_f = -0,060 V$ vs. Al; b) $E_i = -0,060 V \rightarrow E_f = 0,800 V$ vs. Al.



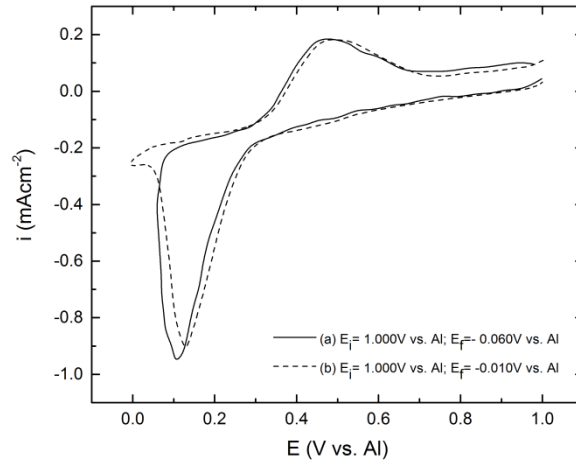
Slika 4.2.2: Polarizaciona kriva vanadijumove elektrode u ekvimolarnom rastopu $AlCl_3 + NaCl$; $v = 1 mVs^{-1}$; $T = 250^{\circ}C$; režim promene potencijala: a) $E_i = 1,000 V \rightarrow E_f = -0,060 V$ vs. Al, b) $E_i = -0,060 V \rightarrow E_f = 1,000 V$ vs. Al.



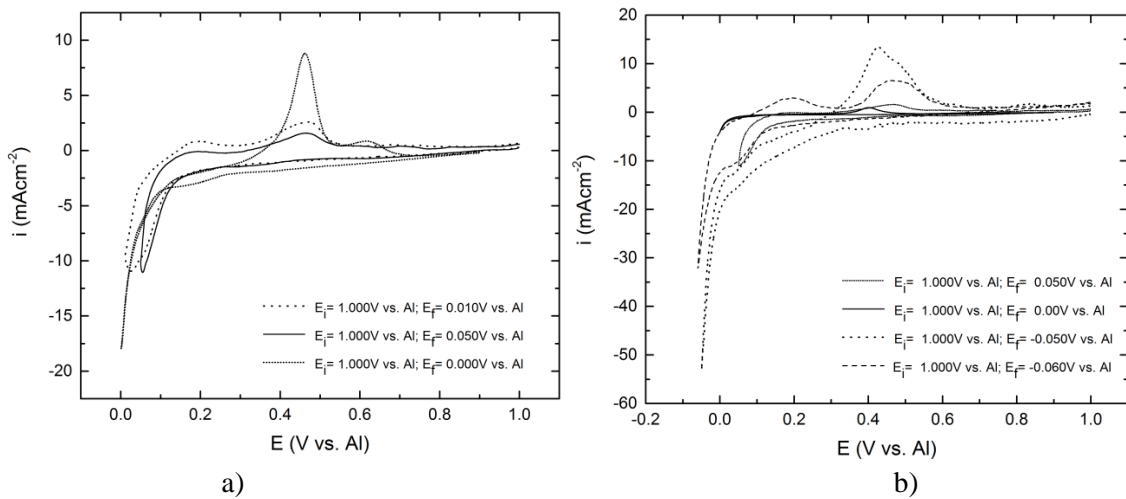
Slika 4.2.3: Polarizaciona kriva vanadijumove elektrode u ekvimolarnom rastopu $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$; $v = 3 \text{ mVs}^{-1}$; $T = 300^\circ\text{C}$; režim promene potencijala: a) $E_i = 1,000 \text{ V} \rightarrow E_f = -0,060 \text{ V vs. Al}$; b) $E_i = -0,060 \text{ V} \rightarrow E_f = 1,000 \text{ V vs. Al}$.

Na polarizacionim krivama dobijenim promenom potencijala radne elektrode od pozitivnih ka negativnim vrednostima, u području aluminijumovog potpotencijala na vanadijumu, pri sve tri primenjene temperature nisu uočljive velike promene logaritma struje. Očekivane nagle promene logaritma struje javljaju se jednom pre i nakon dostizanja katodne prenapetosti iz opisanog smera promene potencijala i vrlo uočljivo nakon promene smera promene potencijala vanadijumove elektrode ka reverzibilnom potencijalu vanadijuma u datom sistemu. Pri promeni potencijala iz područja natpotencijala u područje potpotencijala i dalje u pozitivnom smeru pri sve tri primenjene temperature javlja se više promena smera krive. Prvi par kvazilinearnih promena logaritma struje sa potencijalom („Tafelove prave”) na potencijalu $0,000 \pm 0,005 \text{ V vs. Al}$ mora se pripisati potencijalu elektrotaloženja i rastvaranja aluminijuma, a slične promene logaritma struje pri zabeleženim potencijalima mogu se pripisati legurama formiranim za vreme elektrotaloženja aluminijuma na vanadijumu i pri potpotencijalima i pri natpotencijalima.

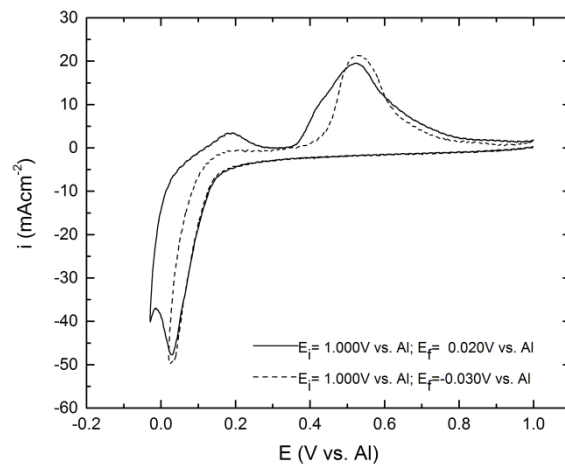
Tipični ciklički voltamogrami dobijeni sa vanadijumom u izabranom rastopu, a pri tri različite temperature prikazani su na Sl. 4.2.4., 4.2.5. i 4.2.6. Ovi dijagrami pokazuju da u području potpotencijala katodne gustine struje formiraju uočljive talase i vrlo dobro izražene anodne odgovore. Izrazitost katodnih i anodnih strujnih talasa na vanadijumu u području aluminijumovog potpotencijala je uočljivija sa povećanjem temperature rastopa. Pojava ovakvih redukcionih i oksidacionih strujnih talasa na voltamogramima dobijenim u području potencijala pozitivnijih od reverzibilnog potencijala aluminijuma na vanadijumu u datom elektrolitu odražavaju procese



Slika 4.2.4: Voltamogrami dobijeni pomoću vanadijumove elektrode u ekvimolarnom rastopu $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$; $T = 200^\circ\text{C}$; $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$; redosled promene potencijala: $E_i = 1,000 \text{ V} \rightarrow E_f = -0,060 \text{ V vs. Al}$; $E_i = 1,000 \text{ V} \rightarrow E_f = -0,010 \text{ V vs. Al}$.

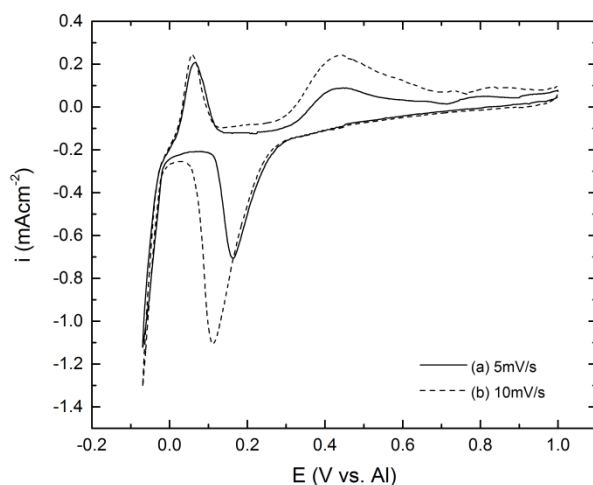


Slika 4.2.5: Voltamogrami dobijeni pomoću vanadijumove elektrode u ekvimolarnom rastopu $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$; $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$; $T = 250^\circ\text{C}$; redosled promene potencijala: a) $E_i = 1,000 \text{ V} \rightarrow E_f = 0,050 \text{ V vs. Al}$; $E_i = 1,000 \text{ V} \rightarrow E_f = 0,010 \text{ V vs. Al}$; $E_i = 1,000 \text{ V} \rightarrow E_f = 0,000 \text{ V vs. Al}$; b) $E_i = 1,000 \text{ V} \rightarrow E_f = 0,050 \text{ V vs. Al}$; $E_i = 1,000 \text{ V} \rightarrow E_f = 0,000 \text{ V vs. Al}$; $E_i = 1,000 \text{ V} \rightarrow E_f = -0,050 \text{ V vs. Al}$; $E_i = 1,000 \text{ V} \rightarrow E_f = -0,060 \text{ V vs. Al}$.

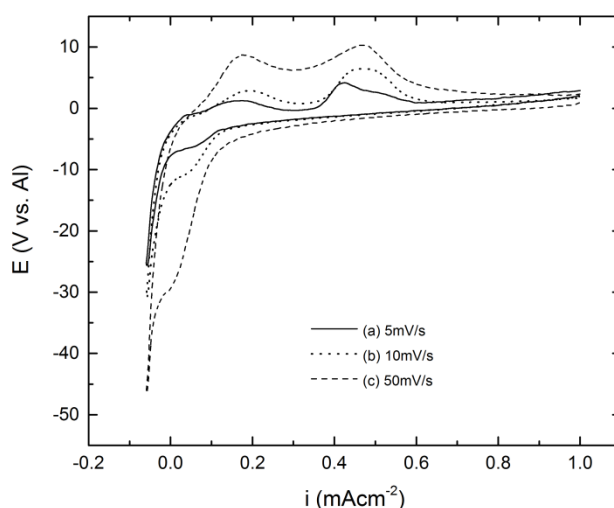


Slika 4.2.6: Voltamogrami dobijeni pomoću vanadijumove elektrode u ekvimolarnom rastopu $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$; $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$; $T = 300^\circ\text{C}$; redosled promene potencijala $E_i = 1,000 \text{ V} \rightarrow E_f = 0,020 \text{ V vs. Al}$; $E_i = 1,000 \text{ V} \rightarrow E_f = -0,030 \text{ V vs. Al}$.

elektrotaloženja i rastvaranja pri potpotencijalima aluminijuma.



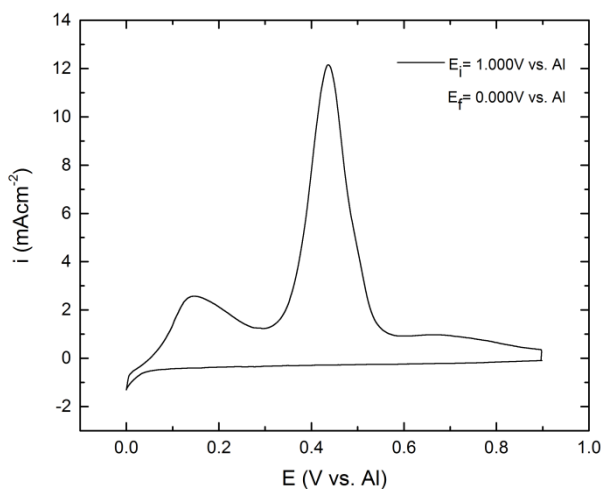
Slika 4.2.7: Voltamogrami dobijeni pomoću vanadijumove elektrode u ekvimolarnom rastopu $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$; $T = 200^\circ\text{C}$; redosled promene potencijala $E_i = 1,000 \text{ V} \rightarrow E_f = -0,070 \text{ V vs. Al}$; a) $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ i b) $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.



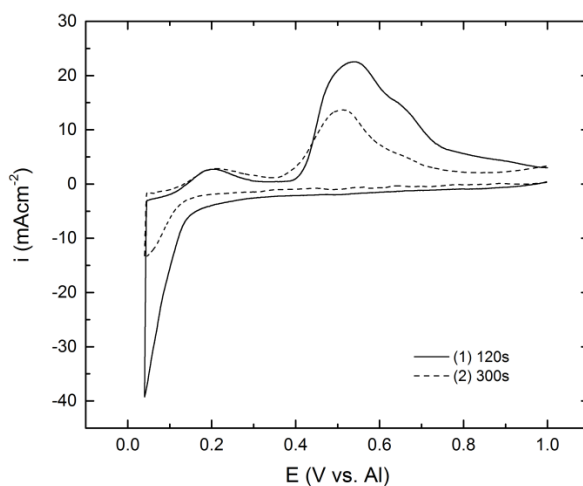
Slika 4.2.8: Voltamogrami dobijeni pomoću vanadijumove elektrode u ekvimolarnom rastopu $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$, $T = 250^\circ\text{C}$; redosled promene potencijala: $E_i = 1,000 \text{ V} \rightarrow E_f = -0,060 \text{ V vs. Al}$; $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$; $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Na Sl. 4.2.4.b), 4.2.5.b), 4.2.6.b), 4.2.7 i 4.2.8 predstavljeni su i voltamogrami koji svojom negativnom granicom potencijala zalaze i u područje nadnapona (katodne prenapetosti) u odnosu na reverzibilni potencijal aluminijuma u datom rastopu. Može se uočiti da povećanje katodne prenapetosti u odnosu na aluminijum i povećanje temperature elektrolita ne povećavaju broj redukcionih strujnih talasa (po jedan u području potpotencijala i u području napotencijala), ali povećavaju broj oksidacionih (anodnih) strujnih talasa. Ovakvi rezultati, dobijeni linearnom cikličkom promenom potencijala u veoma dobroj saglasnosti su sa polarizacionim krivama istog sistema dobijenih pod istim

uslovima i sugerišu formiranje legura tokom elektrohemijskog taloženja aluminijuma na vanadijumu i pri potpotencijalima i pri natpotencijalima.

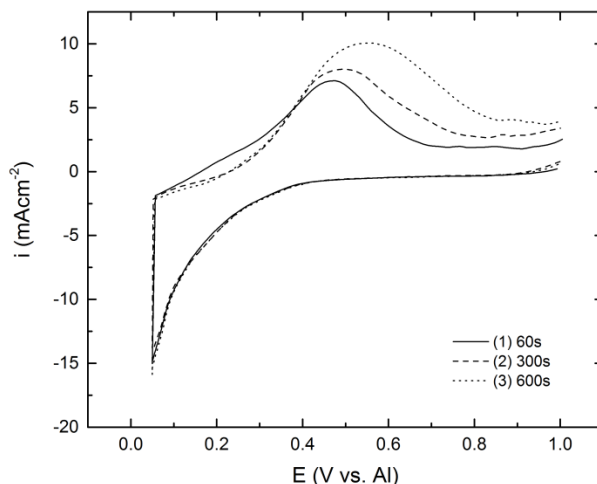


Slika 4.2.9: Voltamogram dobijen pomoću vanadijumove elektrode u ekvimolarnom rastopu $AlCl_3 + NaCl$; $T = 200^\circ C$; redosled promene potencijala $E_i = 1,000 V \rightarrow E_f = 0,000 V$ vs. Al; $v = 10 mV s^{-1}$ sa zadržavanjem na potencijalu 0,000 V vs. Al u trajanju od 5 minuta.



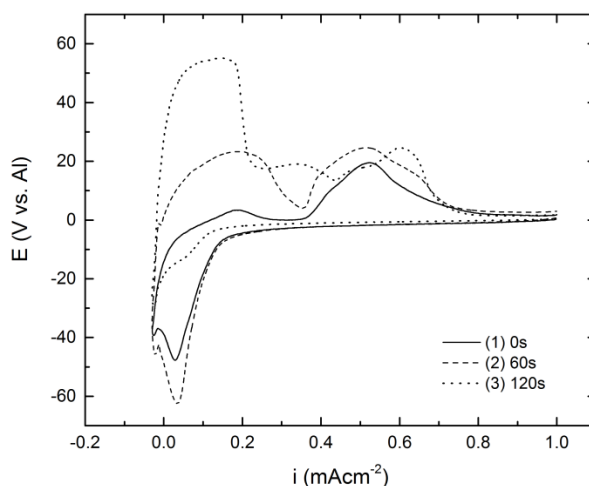
Slika 4.2.10: Voltamogram dobijen pomoću vanadijumove elektrode u ekvimolarnom rastopu $AlCl_3 + NaCl$; 1) $T = 300^\circ C$, zadržavanje 120 s; 2) $T = 250^\circ C$, zadržavanje 300 s; redosled promene potencijala $E_i = 1,000 V \rightarrow E_f = 0,040 V$ vs. Al; $v = 10 mV s^{-1}$ sa zadržavanjem na potencijalu 0,040 V vs. Al.

Ovakve pretpostavke podržavaju i rezultati dobijeni primenom cikličke linearne promene potencijala pri čemu se granični negativni potencijal zadrži konstantnim neko vreme pre nego se vrati na početnu vrednost (granični pozitivni potencijal, obično reverzibilni potencijal radne elektrode u odnosu na reverzibilni potencijal aluminijuma u istom rastopu pod istim uslovima), Sl.4.2.9., Sl.4.2.10. i Sl.4.2.11. Sa porastom vremena zadržavanja katodnog (negativnog) graničnog potencijala na izabranoj temperaturi, uz sve ostale uslove iste i u području aluminijumovog potpotencijala dolazi do: bolje



Slika 4.2.11: Voltamogram dobijen pomoću vanadijumove elektrode u ekvimolarnom rastopu $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$; $T = 300^\circ\text{C}$; redosled promene potencijala $E_i = 1,000 \text{ V} \rightarrow E_f = 0,050 \text{ V vs. Al}$; $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ sa zadržavanjem na potencijalu $0,050 \text{ V vs. Al}$ u trajanju od 60 s , 300 s i 600 s .

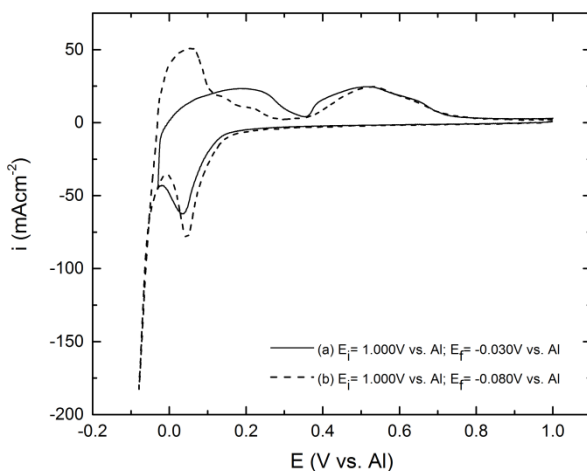
definisanih katodnih, a posebno anodnih strujnih talasa i njihovog broja; do povećanja gustine struje za iste vrednosti potencijala pa time povećanja količine naboja ograničenog pojedinačnim talasima. Povećanje količine naboja predstavlja povećanje količine istaloženog aluminijuma. Ovakvi podaci nedvosmisleno potvrđuju mogućnost elektrotaloženja aluminijuma na paladijumu pri potpotencijalima i formiranje legura sa podlogom.



Slika 4.2.12: Voltamogram dobijen pomoću vanadijumove elektrode u ekvimolarnom rastopu $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$; $T = 250^\circ\text{C}$; redosled promene potencijala $E_i = 1,000 \text{ V} \rightarrow E_f = -0,030 \text{ V vs. Al}$; $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ sa zadržavanjem na potencijalu $-0,030 \text{ V vs. Al}$ u trajanju od 0 s , 60 s i 120 s .

Na Sl.4.2.12 i Sl.4.2.13. predstavljeni su voltamogrami dobijeni cikličkom linearnom promenom potencijala čija katodna granica se završava u području natpotencijala u odnosu na aluminijumov reverzibilni pootencijal i na kojoj se taj

potencijal zadržava pre nego se vrati na početnu vrednost (obično vrednost veoma bliska reverzibilnom potencijalu vanadijuma).

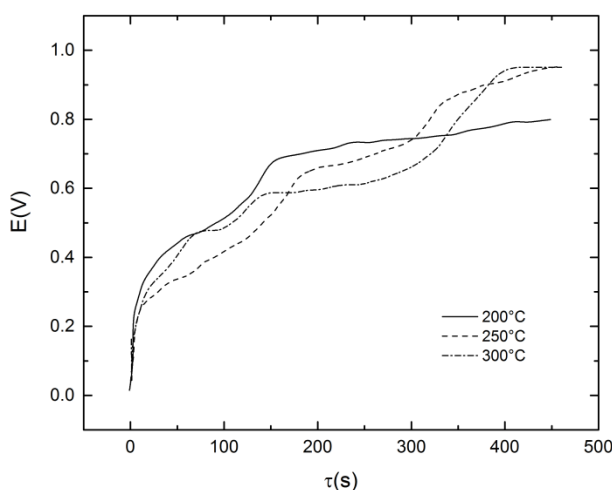


Slika 4.2.13: Voltamogram dobijen pomoću vanadijumove elektrode u ekvimolarnom rastopu $AlCl_3 + NaCl$; $T = 300^\circ C$; $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, redosled promene potencijala: a) $E_i = 1,000 \text{ V} \rightarrow E_f = -0,030 \text{ V vs. Al}$; sa zadržavanjem na potencijalu $-0,030 \text{ V vs. Al}$ u trajanju od 60 s; b) $E_i = 1,000 \text{ V} \rightarrow E_f = -0,080 \text{ V vs. Al}$.

Kod ovih rezultata veoma je uočljiva izuzetna definicija jednog redukcionog strujnog talasa u području potpotencijala aluminijuma i nekoliko oksidacionih strujnih talasa kao odgovora na elektrotaloženje aluminijuma ostvareno pri potpotencijalima i natpotencijalima. Prvi oksidacioni talas, koji započinje još pri natpotencijalima, predstavlja rastvaranje aluminijuma istaloženog pri katodnom natpotencijalu. Preostala dva anodna strujna talasa su odrazi rastvaranja legura formiranih tokom elektrotaloženja aluminijuma pri potpotencijalima. Povećanje vremena zadržavanja, pri svim ostalim istim uslovima, dovodi do povećanja amplituda i broja anodnih (oksidacionih) strujnih talasa. Uz sve ostale uslove konstantne, iste posledice izaziva i povećanje radne temperature. Nadalje, povećanje vremena zadržavanja na granici negativnog potencijala i povećanje radne temperature uvećavaju količinu naelektrisanja ograničenu anodnim strujnim talasima. Ovakve karakteristike pokazuju sistemi u kojima na radnoj elektrodi dolazi do elektrotaloženja pri potpotencijalima i natpotencijalima i formiranja legura sa podlogom.

Dijagrami zavisnosti potencijala radne elektrode od vremena tokom rastvaranja aluminijuma sa vanadijumove elektrode istaloženog potenciostatskim pulsem u trajanju od 60 minuta, dobijeni sprovođenjem merenja pri „otvorenom kolu” za tri različite temperature ($200^\circ C$, $250^\circ C$ i $300^\circ C$) prikazani su na Sl. 4.1.14. U sva tri slučaja mogu se identifikovati dodatna „kolena“ (promena smera kretanja potencijala) onome koje

odražava reverzibilni potencijal aluminijuma u datom sistemu. Uzimajući u obzir predhodne rezultate dobijene drugim elektrohemijskim metodama u istim sistemima i pod istim uslovima, nije teško ustanoviti značajnu saglasnost indikatora koji ukazuju na to da se pri elektrotaloženju aluminijuma pri potpotencijalima na vanadijumu formiraju legure čije ravnotežne potencijale u datim sistemima odražavaju primećena „kolena“.



Slika 4.2.14: Promena potencijala elektrode od vanadijuma pri „otvorenom kolu“ nakon 60 minuta potencijala $E = 0,020$ V vs. Al nametnutog jediničnim potenciostatskim pulsom sa početnog potencijala $E = 1,000$ V vs. Al; a) $T = 200^{\circ}\text{C}$; b) $T = 250^{\circ}\text{C}$; c) $T = 300^{\circ}\text{C}$.

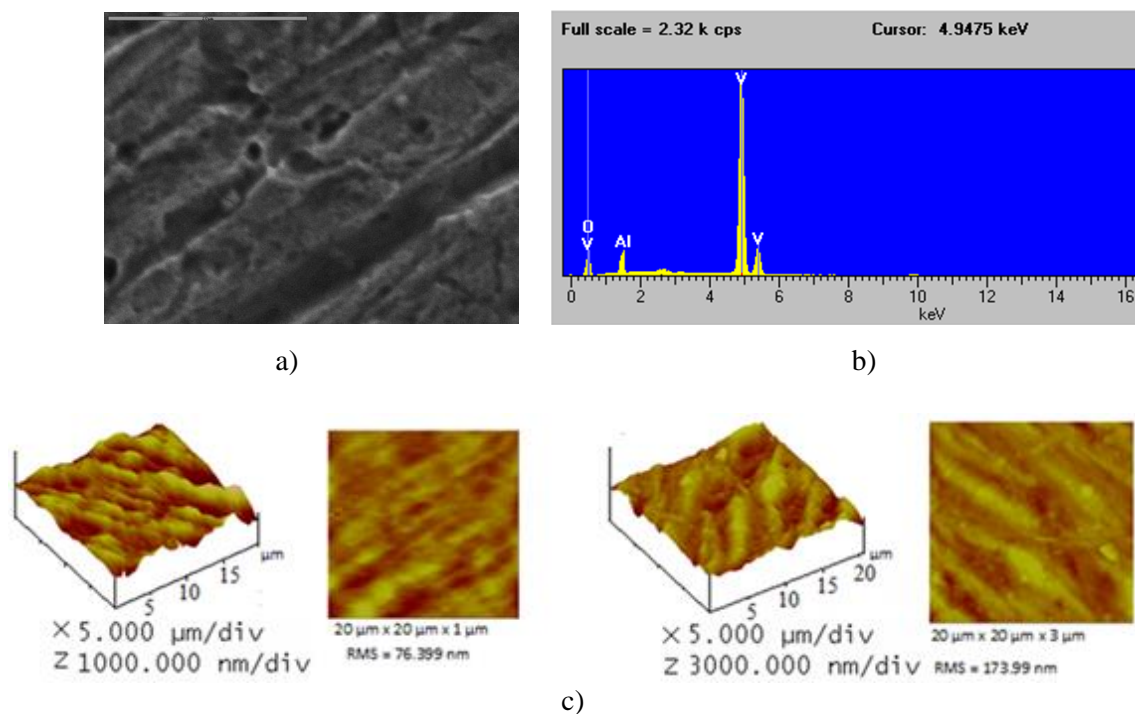
Na Sl. 4.2.15. i u Tabeli 4.2.1. prikazani su rezultati dobijeni skenirajućim elektronskim mikroskopom, analizom energetske disperzivne spektroskopije (EDS) i mikroskopijom atomskih sila (AFM) na vanadijumovoj elektrodi na kojoj je primenjen potenciostatski puls u području aluminijumovog potpotencijala u trajanju od 5 sati. Ovi rezultati veoma snažno podržavaju pretpostavku da se aluminijum elektrotaloži pri potpotencijalima na vanadijumu iz upotrebljenih rastopa. Kvazi-kvantitativna EDS

Tabela 4.2.1: EDS analiza površine uzorka prikazanog na Sl. 4.2.15.

<i>Element</i>	<i>Spektra</i>	<i>Element(%)</i>	<i>Atomski(%)</i>
O	ED	43,6	69,17
Al K	ED	2,69	2,57
V K	ED	53,71	28,26
Ukupno		100	100

analiza konstatuje oko 3 atomska procenta aluminijuma u odnosu na oko 28 at.% vanadijumove podloge i oko 69 at.% kiseonika. Izgledi vanadijumove površine (dvodimenzionalni i trodimenzionalni) pre i posle dejstva potenciostatskog pulsa sa istom

vrednošću amplitude u oblasti potpotencijala aluminijuma, kao i porast hrapavosti površine usled transformacije izazvane navedenim potenciostatskim pulsom dobijeni metodom mikroskopije atomskih sila (AFM) prikazani su na Sl. 4.1.15.c).

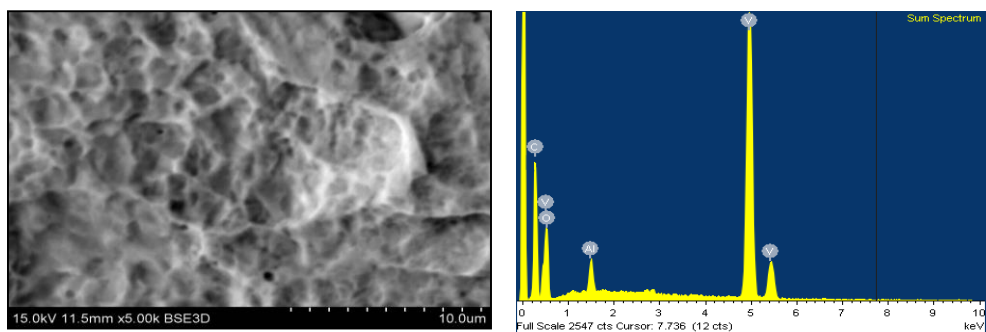


Slika 4.2.15: a) SEM fotografija površine radne V elektrode snimljena nakon 5 sati delovanja potencijala $E = 0,100$ V vs. Al ostvarenog jediničnim potenciostatskim pulsom u ekvimolarnom rastopu $AlCl_3 + NaCl$; $T = 250^\circ C$; a) uvećanje 2000x; b) EDS analiza uzorka površine pod a); c) AFM analiza uzorka površine pod a).

Sl.4.2.16. i Tabela 4.2.2. pokazuju rezultate dobijene pri nešto kraćem, ali negativnijem potenciostatskom pulsu, pri istim ostalim uslovima. Kao što se moglo očekivati negativiranje potpotencijala i pored skraćenja vremena elektrotaloženja, dovodi do povećane količine istaloženog aluminijuma. Kvizikvantitativna EDS analiza, Tabela 4.2.2., pokazuje odnos atomskih procenata aluminijuma i vanadijuma kao 4 at.% : 30 at.%. EDX mapa ravnomerne raspodele aluminijuma u površini vanadijuma predstavljena je na Sl.4.2.16.c).

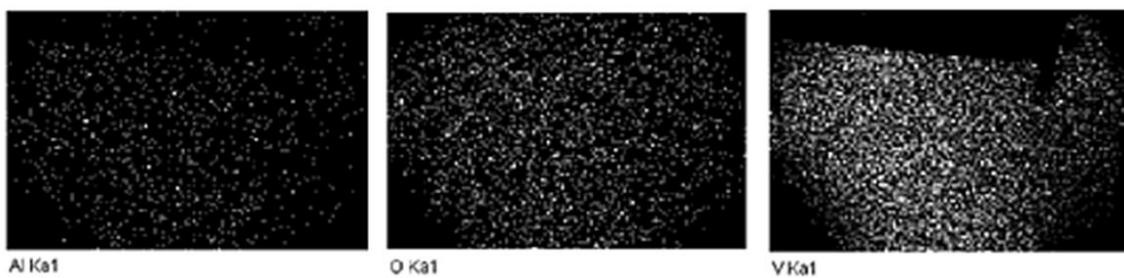
Tabela 4.2.2. EDS analiza taloga prikazanog na Sl. 4.2.16.

Element	Spektra	Element(%)	Atomski(%)
O	ED	39,61	66,52
Al K	ED	4,35	3,92
V K	ED	56,05	29,56
Ukupno		100	100



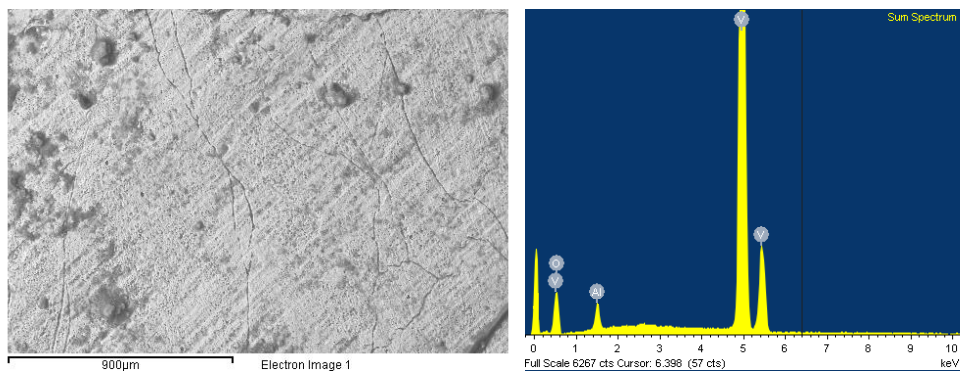
a)

b)



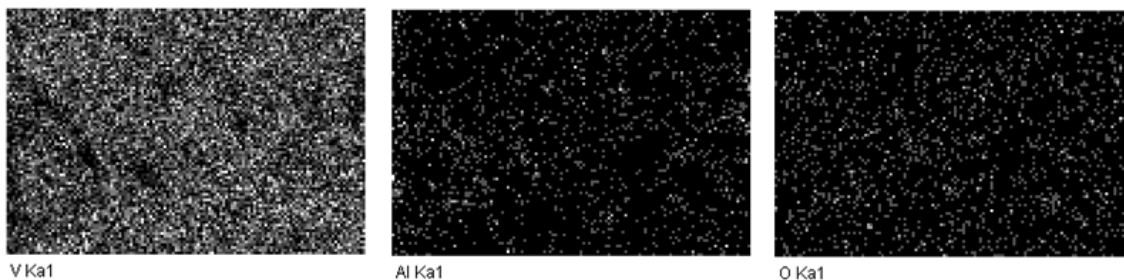
c)

Slika 4.2.16: SEM fotografija površine radne vanadijumove elektrode snimljena nakon 3,3 sata delovanja potencijala $E = 0,020$ V vs. Al ostvarenog jediničnim potenciostatskim pulsom u ekvimolarnom rastopu $AlCl_3 + NaCl$; $T = 250^\circ C$; a) uvećanje 5000x; b) EDS analiza uzorka površine prikazanog pod a) ; c) EDX mape uzorka pod a).

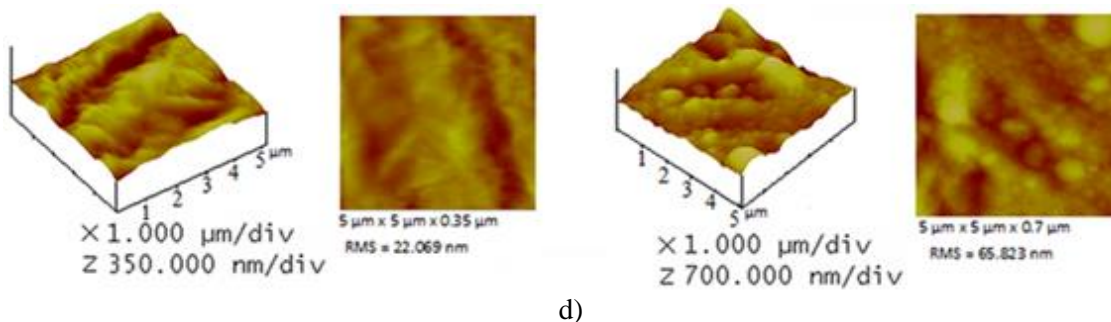


a)

b)



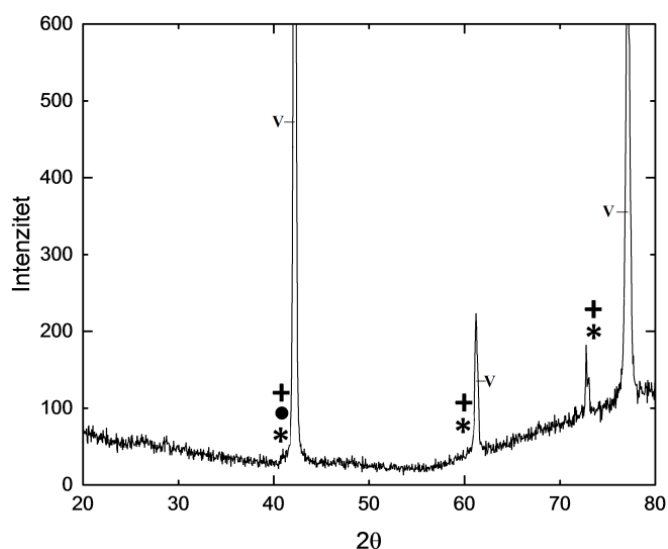
c)



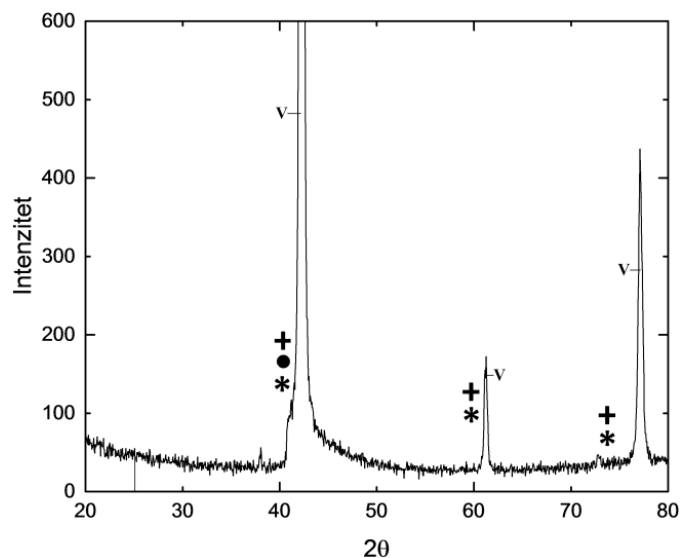
Slika 4.2.17: SEM fotografija površine radne V elektrode snimljena nakon jednog sata delovanja potencijala $E = -0,010$ V vs. Al ostvarenog jediničnim potenciostatskim pulsom u ekvimolarnom rastopu $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$; $T = 250^\circ\text{C}$; a) uvećanje 100x; b) EDS analiza uzorka a); c) EDX mape uzorka d); AFM analize uzorka a).

Sve vrednosti veličina prikazanih na Sl. 4.2.15. i Sl.4.2.16. koje su posledice elektrotaloženja aluminijuma pri potpotencijalima na vanadijumu iz izabranog rastopa na temperaturi od 250°C bivaju uvećane u istom sistemu i pod istim uslovima, ako se elektrotaloženje odigra uz katodnu prenapetost u području natpotencijala, Sl.4.2.17.

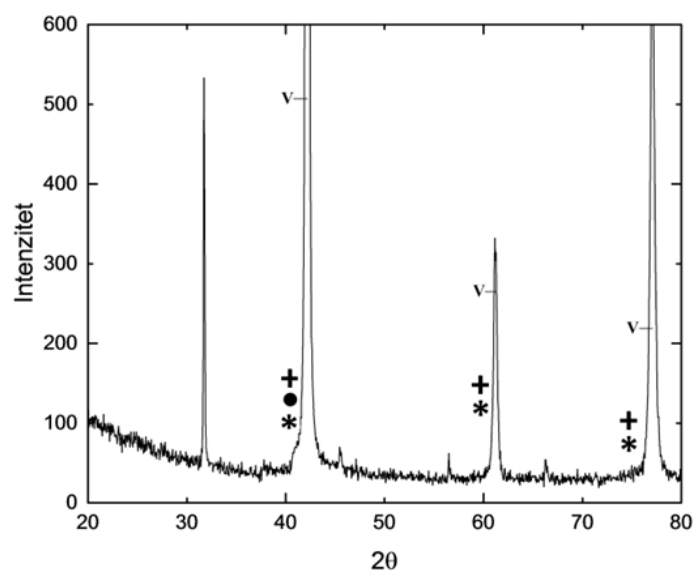
Prisustvo aluminijuma u površini vanadijumove radne elektrode nakon elektrotaloženja pri potpotencijalu (na primer, $0,050$ V vs. Al), uglavnom u obliku legura, dokazuje analiza difrakcijom X-zraka (XRD), Sl.4.2.18., Sl.4.2.19a,b i Sl.4.2.20 na kojima se mogu uočiti vrhovi i kolena koji odgovaraju pojedinim Al-V legurama.



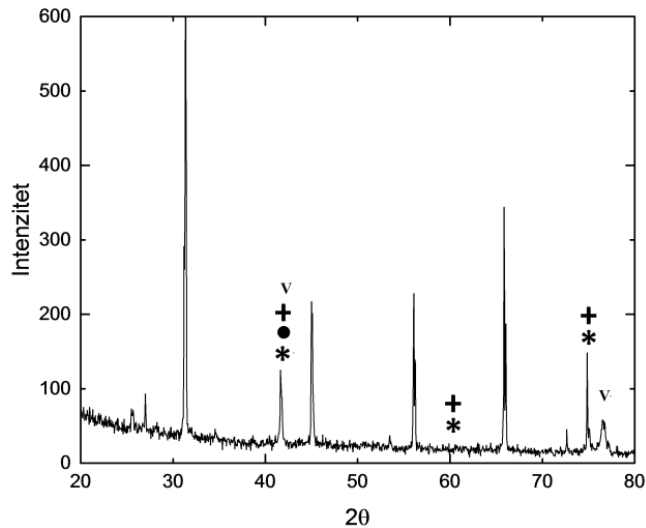
Slika 4.2.18: XRD analiza vanadijuma snimljene nakon 2 sata delovanja potencijala $E = 0,050$ V vs. Al u rastopu ekvimolarne smeše $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ i $T = 200^\circ\text{C}$: (V) V; (*) $\text{AlV}_3 - 41,65^\circ, 60,55^\circ, 76,45^\circ$ AlV_3 ; (●) $\text{Al}_{23}\text{V}_4 - 41,63^\circ, 41,76^\circ, 43,73^\circ$; (+) $\text{Al}_8\text{V}_5 - 41,77^\circ, 60,42^\circ, 76,01^\circ$.



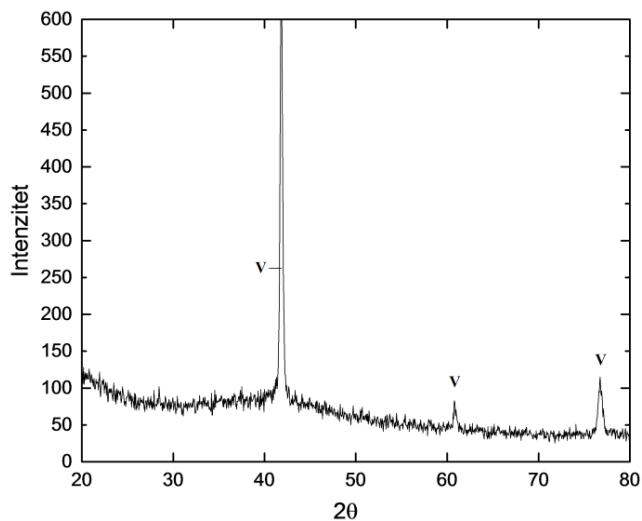
Slika 4.2.19a: XRD analiza vanadijuma snimljene nakon 2 sata delovanja potencijala $E = 0,050$ V vs. Al u rastopu ekvimolarne smeše $AlCl_3 + NaCl$ i $T = 250^\circ C$: (V)-V; (*) $AlV_3 - 41,65^\circ, 60,55^\circ, 76,45^\circ$; (●) $Al_{23}V_4 - 41,63^\circ, 41,76^\circ, 43,73^\circ$; (+) $Al_8V_5 - 41,77^\circ, 60,42^\circ, 76,01^\circ$.



Slika 4.2.19b: XRD analiza vanadijuma snimljene nakon 5 sati delovanja potencijala $E = 0,100$ V vs. Al u rastopu ekvimolarne smeše $AlCl_3 + NaCl$ i $T = 250^\circ C$: (V)-V; (*) $AlV_3 - 41,65^\circ, 60,55^\circ, 76,45^\circ$; (●) $Al_{23}V_4 - 41,63^\circ, 41,76^\circ, 43,73^\circ$; (+) $Al_8V_5 - 41,77^\circ, 60,42^\circ, 76,01^\circ$.



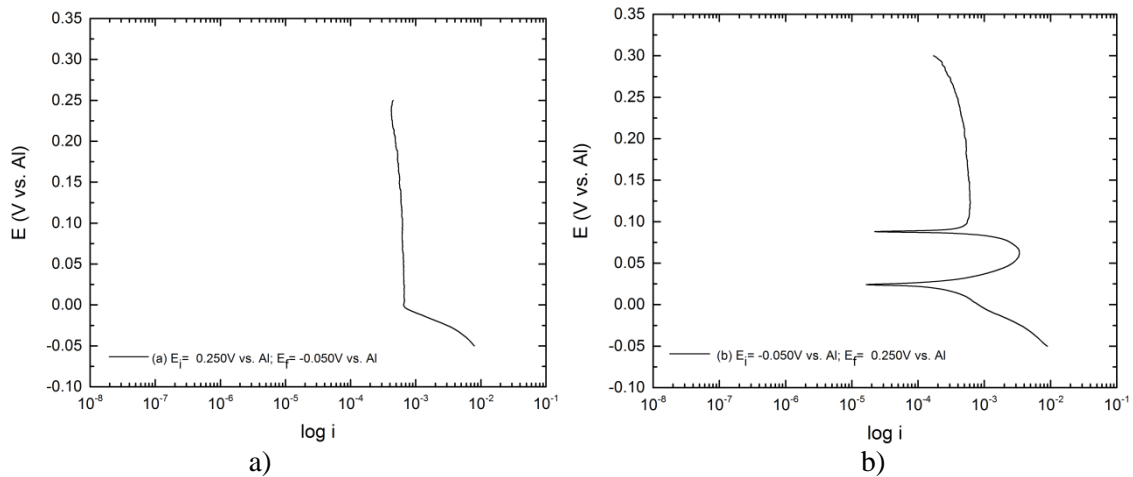
Slika 4.2.20: XRD analiza vanadijuma nakon 5 sati delovanja potencijala $E = 0,030$ V vs. Al u rastopu ekvimolarne smeše $AlCl_3 + NaCl$ i $T = 300^\circ$: (V)- V; (*) $AlV_3 - 41,65^\circ, 60,55^\circ, 76,45^\circ$ AlV_3 ; (●) $Al_{23}V_4 - 41,63^\circ, 41,76^\circ, 43,73^\circ$; (+) $Al_8V_5 - 41,77^\circ, 60,42^\circ, 76,01^\circ$, ostali vrhovi odnose se na AlO i Al_2O_3 okside).



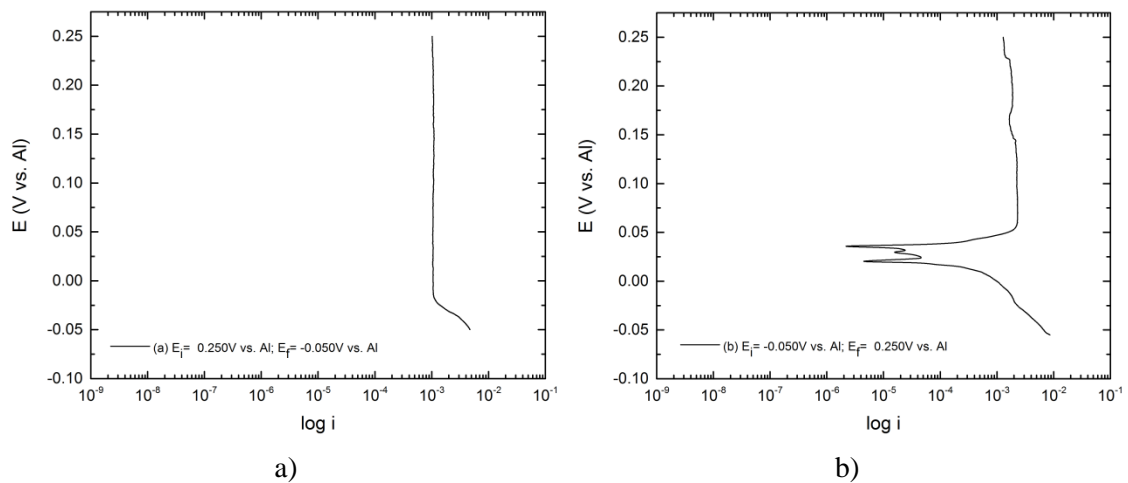
Slika 4.2.21: XRD analiza čistog vanadijuma: (V) je vanadijum.

4.3 Sistem Al-Zr

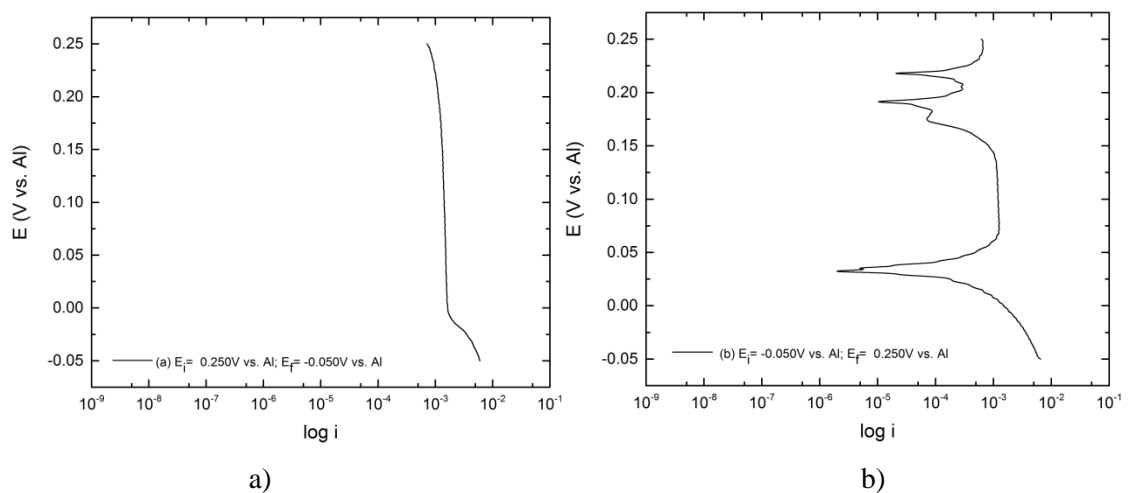
Elektrohemijski eksperimenti sa cirkonijumom vršeni su u sistemu u kome je: radna elektroda (katoda) bila cirkonijum; anoda i referentna elektroda aluminijum; elektrolit rastop ekvimolarne smeše aluminijum(III)-hlorida i natrijum-hlorida pod atmosferom argona, nakon obavljene predelektrolize; a radne temperature su bile $200^\circ C$, $250^\circ C$ i $300^\circ C$.



Slika 4.3.1: Polarizaciona kriva cirkonijumove elektrode u ekvimolarnom rastopu $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$; $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$; $T = 200^\circ\text{C}$; režim promene potencijala: a) $E_i = 0,250 \text{ V} \rightarrow E_f = -0,050 \text{ V vs. Al}$; b) $E_i = -0,050 \text{ V} \rightarrow E_f = 0,250 \text{ V vs. Al}$.



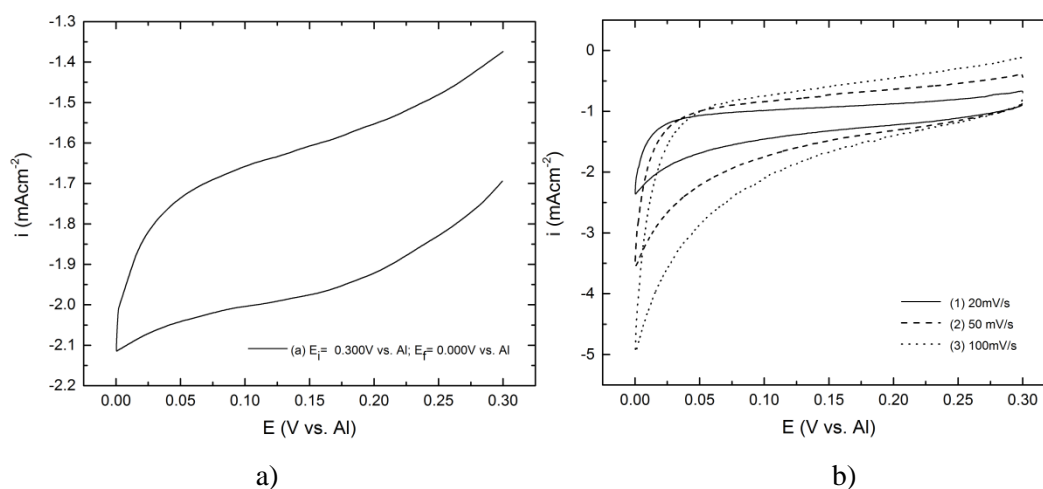
Slika 4.3.2: Polarizaciona kriva cirkonijumove elektrode u ekvimolarnom rastopu $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$; $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$; $T = 250^\circ\text{C}$; režim promene potencijala: a) $E_i = 0,250 \text{ V} \rightarrow E_f = -0,050 \text{ V vs. Al}$; b) $E_i = -0,050 \text{ V} \rightarrow E_f = 0,250 \text{ V vs. Al}$.



Slika 4.3.3: Polarizaciona kriva cirkonijumove elektrode u ekvimolarnom rastopu $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$; $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$; $T = 300^\circ\text{C}$; režim promene potencijala: a) $E_i = -0,050 \text{ V} \rightarrow E_f = 0,250 \text{ V vs. Al}$; b) $E_i = 0,250 \text{ V} \rightarrow E_f = -0,050 \text{ V vs. Al}$.

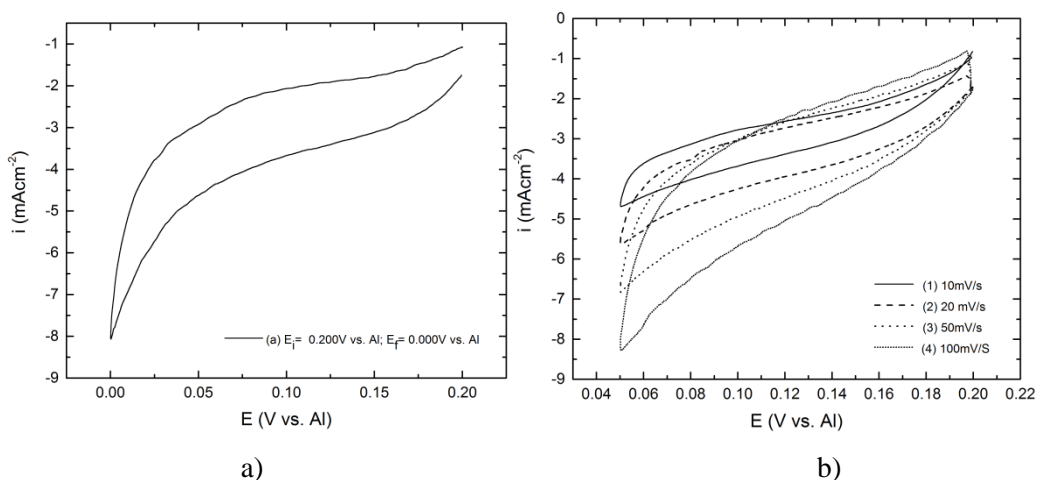
Na Sl. 4.3.1., 4.3.2. i 4.3.3. prikazane su polarizacione krive cirkonijuma snimane od potencijala bliskog njegovom reverzibilnom potencijalu do katodnih prenapetosti u odnosu na referentnu elektrodu (ravnotežni potencijal aluminijuma u datom rastopu) snimljene pri temperaturama od 200⁰, 250⁰ i 300⁰C. Na krivama u području aluminijumovog potpotencijala na cirkonijumu, dobijenih promenom potencijala radne elektrode od pozitivnih ka negativnim vrednostima, pri sve tri primenjene temperature, nisu uočljive velike promene logaritma struje. Očekivane nagle promene logaritma struje javljaju se pri dostizanju katodne prenapetosti iz opisanog smera promene potencijala i pri promeni smera promene potencijala cirkonijumove elektrode ka reverzibilnom potencijalu cirkonijuma u datom sistemu. Pri promeni potencijala iz područja natpotencijala u područje potpotencijala i dalje u pozitivnom smeru pri sve tri primenjene temperature javlja se više promena pravca krive. Prvi par kvazilinearnih promena logaritma struje sa potencijalom („Tafelove prave”) na potencijalu bliskom vrednosti 0,000±0,005 V vs. Al mora se pripisati potencijalu elektrotaloženja i rastvaranja aluminijuma, a slične promene logaritma struje pri zabeleženim potencijalima mogu se pripisati legurama formiranim za vreme elektrotaloženja aluminijuma na cirkonijumu i pri potpotencijalima i pri natpotencijalima.

Tipični ciklički voltamogrami dobijeni sa cirkonijumom u izabranom rastopu, a pri tri različite temperature prikazani su na Sl. 4.3.4., 4.3.5. i 4.3.6. Ovi dijagrami pokazuju da u području potpotencijala katodne gustine struje formiraju jedva uočljive talase i slabo izražene anodne odgovore. Sa povećanjem temperature rastopa povećavaju

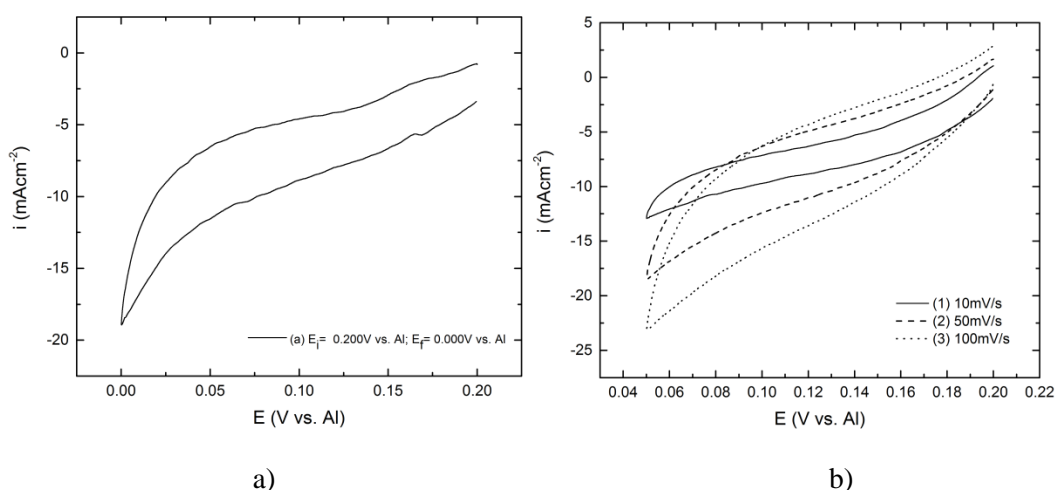


Slika 4.3.4: Voltamogram dobijen pomoću cirkonijumove elektrode u ekvimolarnom rastopu $AlCl_3 + NaCl$; $T = 200^{\circ}C$; a) $v = 50 mV s^{-1}$; redosled promene potencijala: $E_i = 0,300 V \rightarrow E_f = 0,000 V$ vs. Al; b) $v = 20 mV s^{-1}$; $v = 50 mV s^{-1}$ i $v = 100 mV s^{-1}$; redosled promene potencijala $E_i = 0,300 V \rightarrow E_f = 0,000 V$ vs. Al.

se gustine redukcionne i oksidacione struje, ali ne i profilisanost katodnih i anodnih strujnih talasa na cirkonijumu u području aluminijumovog potpotencijala. Povećanje brzine promene potencijala, pri ostalim uslovima konstantnim, dovodi, takođe, do povećanja gustine struje snimljenih voltamograma. Pojava i ovakvih redukcionih i oksidacionih strujnih talasa, koji nemaju izrazite amplitude na voltamogramima dobijenim u području potencijala pozitivnijih od reverzibilnog potencijala aluminijuma na cirkonijumu u datom elektrolitu, odražava procese elektrotaloženja i rastvaranja aluminijuma pri potpotencijalima.



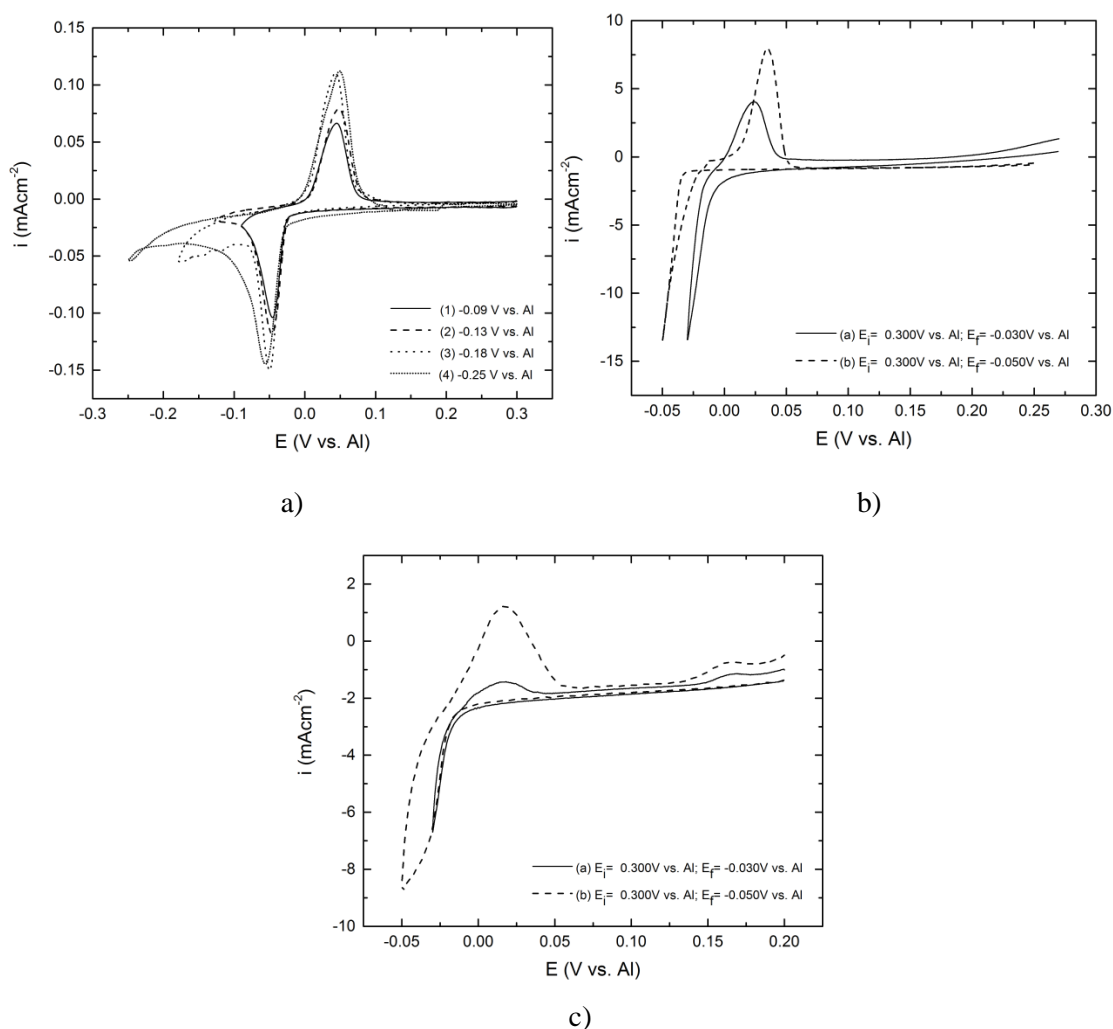
Slika 4.3.5: Voltamogram dobijen pomoću cirkonijumove elektrode u ekvimolarnom rastopu $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$; a) $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 250^\circ\text{C}$; redosled promene potencijala: $E_i = 0,200 \text{ V} \rightarrow E_f = 0,000 \text{ V vs. Al}$; b) $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$; redosled promene potencijala $E_i = 0,200 \text{ V} \rightarrow E_f = 0,050 \text{ V vs. Al}$.



Slika 4.3.6: Voltamogram cirkonijumove elektrode u ekvimolarnom rastopu $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$; $T = 300^\circ\text{C}$: a) $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. redosled promene potencijala: $E_i = 0,200 \text{ V} \rightarrow E_f = 0,000 \text{ V vs. Al}$; b) $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$; redosled promene potencijala $E_i = 0,200 \text{ V} \rightarrow E_f = 0,050 \text{ V vs. Al}$.

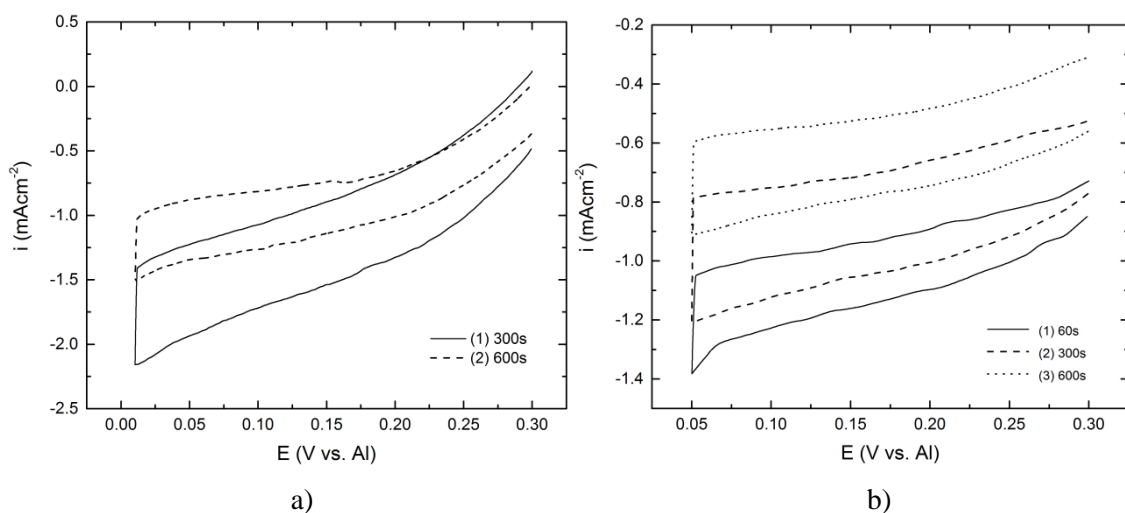
Na Sl. 4.3.7a, b i c predstavljeni su voltamogrami koji svojom negativnom granicom potencijala zalaze u područje nadnapona (katodne prenapetosti) u odnosu na reverzibilni potencijal aluminijuma u datom rastopu. Može se uočiti da povećanje katodne prenapetosti u odnosu na aluminijumov reverzibilni potencijal i povećanje temperature elektrolita ne povećavaju broj redukcionih (katodnih) i oksidacionih (anodnih) strujnih talasa, ali značajno povećavaju amplitude postojećih. Ovakvi rezultati, dobijeni linearnom cikličkom promenom potencijala u saglasnosti su sa polarizacionim krivama istog sistema dobijenih pod istim uslovima.

Rezultati dobijeni primenom cikličke linearne promene potencijala pri čemu se granični negativni potencijal zadrži konstantnim neko vreme pre nego se vrati na početnu vrednost (granični pozitivni potencijal obično u blizini potencijala radne elektrode u

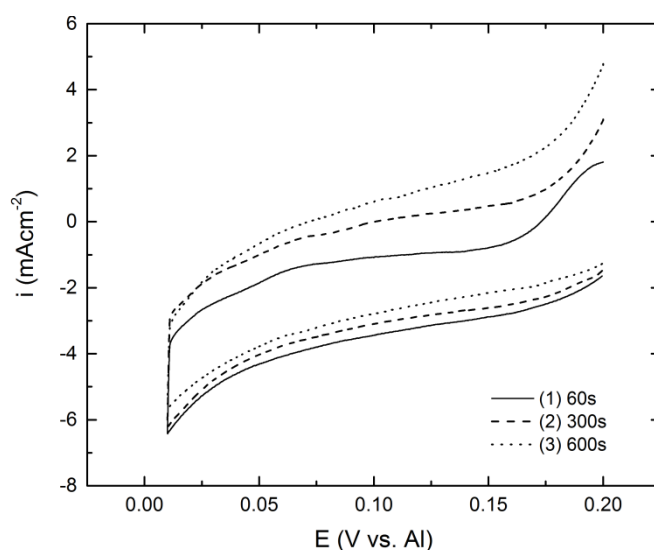


Slika 4.3.7: Voltamogrami cirkonijumove elektrode u ekvimolarnom rastopu $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$; $T = 200^\circ\text{C}$; $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$: a) redosled promene potencijala: $E_i = 0,300 \text{ V} \rightarrow E_f = -0,090 \text{ V vs. Al}$, $E_i = 0,300 \text{ V} \rightarrow E_f = -0,130 \text{ V vs. Al}$, $E_i = 0,300 \text{ V} \rightarrow E_f = -0,180 \text{ V vs. Al}$; $E_i = 0,300 \text{ V} \rightarrow E_f = -0,250 \text{ V vs. Al}$; b) $T = 250^\circ\text{C}$; redosled promene potencijala: $E_i = 0,300 \text{ V} \rightarrow E_f = -0,030 \text{ V vs. Al}$, $E_i = 0,300 \text{ V} \rightarrow E_f = -0,050 \text{ V vs. Al}$; c) $T = 300^\circ\text{C}$; redosled promene potencijala: a) $E_i = 0,300 \text{ V} \rightarrow E_f = -0,030 \text{ V vs. Al}$; b) $E_i = 0,300 \text{ V} \rightarrow E_f = -0,050 \text{ V vs. Al}$.

odnosu na reverzibilni potencijal aluminijuma u istom rastopu pod istim uslovima) prikazani su na Sl. 4.3.8., 4.3.9. i 4.3.10. Sa porastom vremena zadržavanja katodnog (negativnog) graničnog potencijala na izabranoj temperaturi, uz sve ostale uslove iste i u području aluminijumovog potpotencijala dolazi do povećanja gustine struje za iste vrednosti potencijala pa time povećanja količine naboja ograničenog pojedinačnim talasima. Povećanje količine naboja redukcije i oksidacije predstavlja povećanje količine istaloženog i rastvorenog aluminijuma. Ovakvi podaci ukazuju, ponovo, na mogućnost

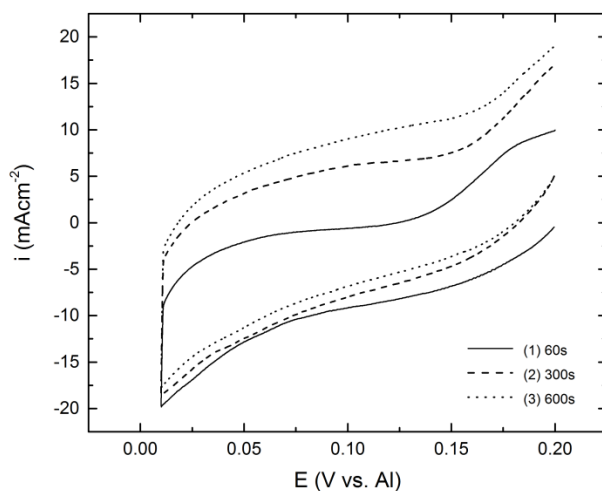


Slika 4.3.8: Voltamogrami dobijeni sa cirkonijumovom elektrodom u ekvimolarnom rastopu $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$; $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$; $T = 200^\circ\text{C}$: a) redosled promene potencijala $E_i = 0,300 \text{ V} \rightarrow E_f = 0,010 \text{ V vs. Al}$, sa zadržavanjem na potencijalu $0,010 \text{ V vs. Al}$ u trajanju od 300 s i 600 s; b) redosled promene potencijala $E_i = 0,300 \text{ V} \rightarrow E_f = 0,050 \text{ V vs. Al}$, sa zadržavanjem na potencijalu $0,050 \text{ V vs. Al}$ u trajanju od 60 s, 300 s i 600 s.

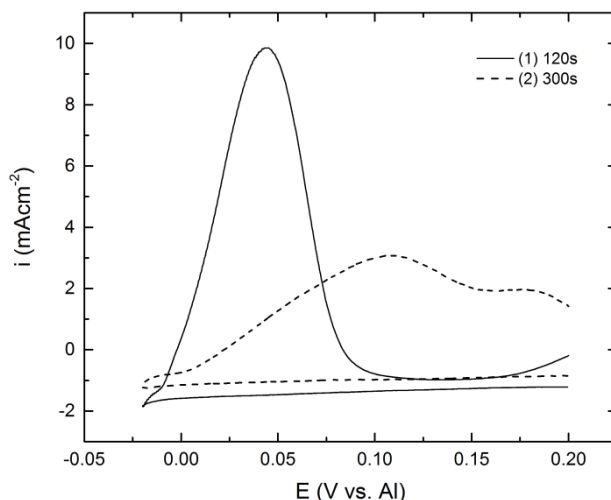


Slika 4.3.9: Voltamogrami dobijeni pomoću cirkonijumove elektrode u ekvimolarnom rastopu $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$; $T = 250^\circ\text{C}$; $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$; redosled promene potencijala $E_i = 0,200 \text{ V} \rightarrow E_f = 0,010 \text{ V vs. Al}$; sa zadržavanjem na potencijalu $0,010 \text{ V vs. Al}$ u trajanju od 60 s, 300 s i 600 s.

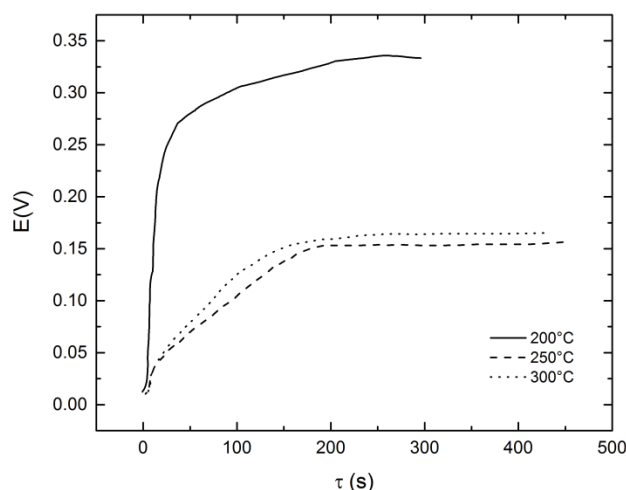
elektrotaloženja aluminijuma na cirkonijumu pri potpotencijalima i formiranje legura sa podlogom. Ovakve pretpostavke nalaze potvrdu u voltamogramima ostvarenim zadržavanjem negativne granice potencijala u području natpotencijala, Sl. 4.3.11. Pri takvim eksperimentima uočljivi su veliki anodni strujni talasi čija amplituda i broj se uvećava sa povećanjem dužine zadržavanja izabrane katodne prenapetosti u odnosu na aluminijum u tom sistemu. Uvećanje količine naboja, ograničenog granicama anodnih strujnih talasa, ukazuje na uvećanu količinu istaloženog aluminijuma, a kako katodna struja ne raste značajno pri povećanju vremena zadržavanja izabrane katodne prenapetosti, mora se pretpostaviti da jedan deo istaloženog aluminijuma sa podlogom formira legure što se odražava u stvaranju dodatnih anodnih strujnih talasa.



Slika 4.3.10: Voltamogram dobijen pomoću cirkonijumove elektrode u ekvimolarnom rastopu $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$; $T = 300^\circ\text{C}$; $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ redosled promene potencijala $E_i = 0,200 \text{ V} \rightarrow E_f = 0,010 \text{ V vs. Al}$; sa zadržavanjem na potencijalu $0,010 \text{ V vs. Al}$ u trajanju od 60 s , 300 s i 600 s .



Slika 4.3.11: Voltamogram dobijen pomoću cirkonijumove elektrode u ekvimolarnom rastopu $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$; $T = 250^\circ\text{C}$; redosled promene potencijala $E_i = 0,200 \text{ V} \rightarrow E_f = -0,020 \text{ V vs. Al}$; $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ sa zadržavanjem na potencijalu $-0,020 \text{ V vs. Al}$ u trajanju od 120 s i 300 s .

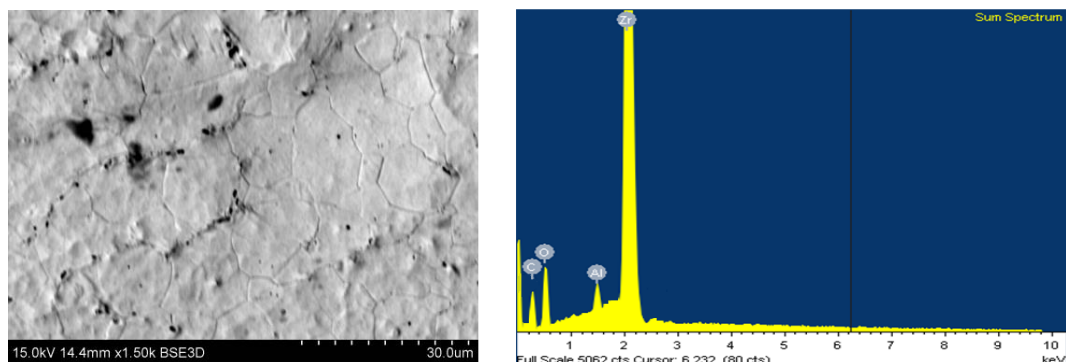


Slika 4.3.12: Promena potencijala elektrode od cirkonijuma pri „otvorenom kolu“ nakon 60 minuta potencijala $E = 0,020\text{ V}$ vs. Al nametnute jediničnim potenciostatskim pulsom sa početnog potencijala $E = 0,300\text{ V}$ vs. Al; a) $T = 200^\circ\text{C}$; b) $T = 250^\circ\text{C}$; c) 300°C .

Dijagrami zavisnosti potencijala radne elektrode od vremena tokom rastvaranja aluminijuma sa cirkonijumove elektrode istaloženog potenciostatskim pulsom u trajanju od 60 minuta, dobijeni sprovođenjem merenja pri „otvorenom kolu“ za tri različite temperature (200°C , 250°C i 300°C) prikazani su na Sl. 4.3.12. U sva tri slučaja može se identifikovati po jedno dodatno „koleno“ (promena smera kretanja potencijala) onome koje odražava reverzibilni potencijal aluminijuma u datom sistemu. Uzimajući u obzir predhodne rezultate dobijene drugim elektrohemijskim metodama u istim sistemima i pod istim uslovima, može se tentativno ustanoviti saglasnost pokazatelja koji bi ukazivali na to da se pri elektrotaloženju aluminijuma na cirkonijumu formiraju legure čije ravnotežne potencijale u datim sistemima odražava niz „kolena“ koji se pretvaraju u liniju koja mestimično menja ugao nagiba.

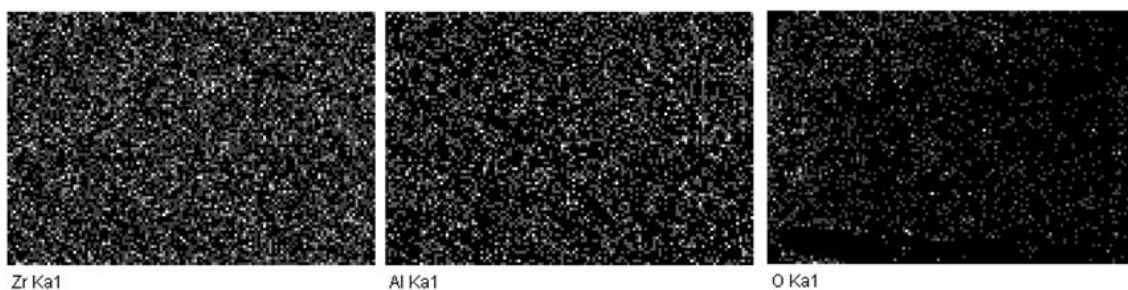
Na Sl. 4.3.13. prikazani su rezultati dobijeni skenirajućim elektronskim mikroskopom, analizom energetske disperzivne spektroskopije (EDS) i mikroskopijom atomskih sila (AFM) na cirkonijumovoj elektrodi na kojoj je primenjen potenciostatski puls u području aluminijumovog potpotencijala. Ovi rezultati veoma snažno podržavaju pretpostavku da se aluminijum elektrotaloži pri potpotencijalima na cirkonijumu iz upotrebljenog rastopa. Izgledi cirkonijumove površine (AFM analiza) pre i posle dejstva potenciostatskog pulsa sa istom vrednošću amplitude, ali nešto dužeg trajanja, u oblasti potpotencijala aluminijuma, kao i porast hrapavosti površine usled transformacije izazvane navedenim potenciostatskim pulsom dobijeni metodom mikroskopije atomskih sila (AFM) prikazani su na Sl. 4.3.14. Ovi rezultati potvrđuju prisustvo aluminijuma u

površini cirkonijuma pri potpotencijalima u upotrebljenom rastopu i primenjenim radnim temperaturama.



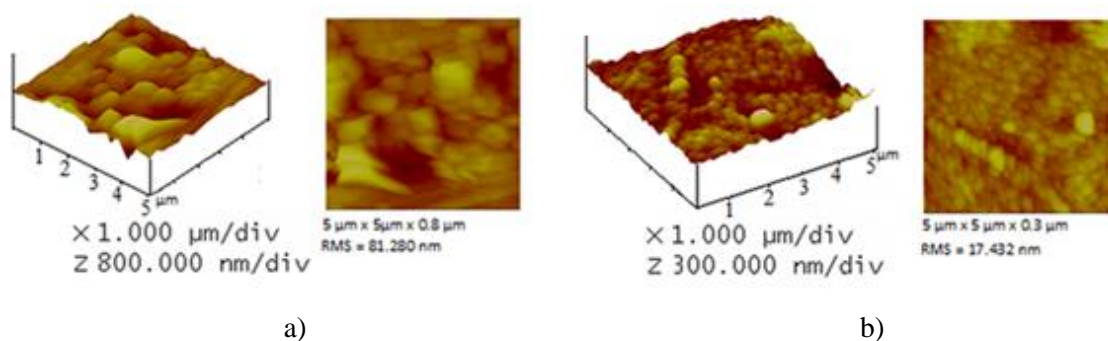
a)

b)



c)

Slika 4.3.13: SEM fotografija površine radne Zr elektrode snimljena nakon 2 sata delovanja potencijala $E = 0,020$ V vs. Al ostvarenog jediničnim potenciostatskim pulsom u ekvimolarnom rastopu $AlCl_3 + NaCl$; $T = 250^\circ C$; a) uvećanje 1500x; b) EDS analiza uzorka površine prikazanog na a); c) EDX mapa uzorka pod a).



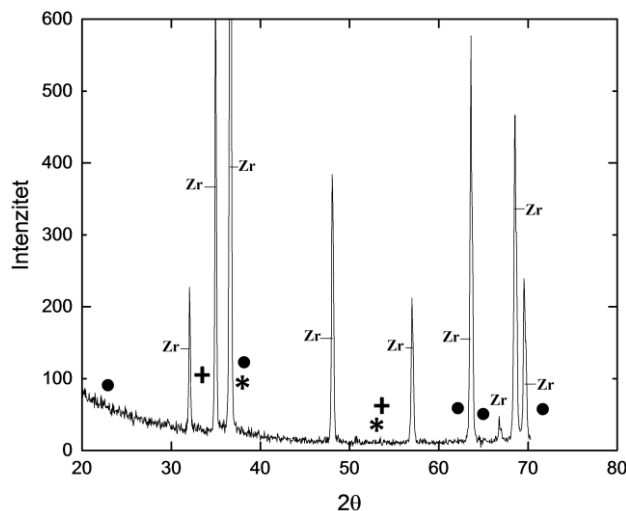
a)

b)

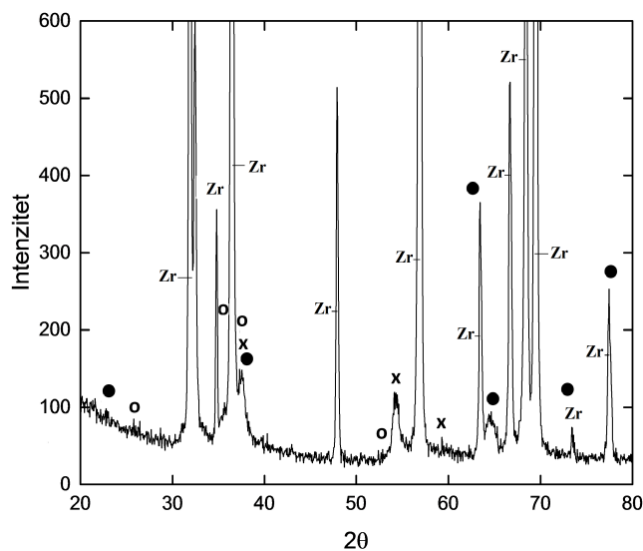
Slika 4.3.14: 2D i 3D izgled površine radne elektrode od cirkonijuma snimljene metodom mikroskopije atomskih sila (AFM); a) pre ($5 \mu m \times 5 \mu m \times 0,8 \mu m$); b) nakon 5 sati delovanja ($5 \mu m \times 5 \mu m \times 0,3 \mu m$) potencijala $E = 0,020$ V vs. Al ostvarenog jediničnim potenciostatskim pulsom u ekvimolarnom rastopu $AlCl_3 + NaCl$; $T = 250^\circ C$.

Dileme oko toga da li sa cirkonijumom u upotrebljenom rastopu dolazi ili ne dolazi do formiranja legura usled elektrotaloženja aluminijuma pri potpotencijalima na zadatim temperaturama i u upotrebljenom rastopu moraju se ukloniti nakon rezultata

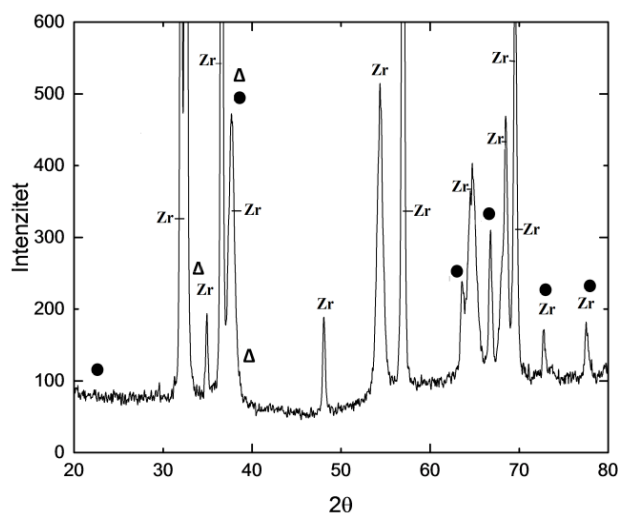
dobijenih primenom difrakcije X-talasa. Ove analize na uzorcima cirkonijuma nakon elektrotaloženja aluminijuma pri potpotencijalima, Sl. 4.3.15a, b i c, pokazuju formiranje bar dve legure aluminijuma i cirkonijuma.



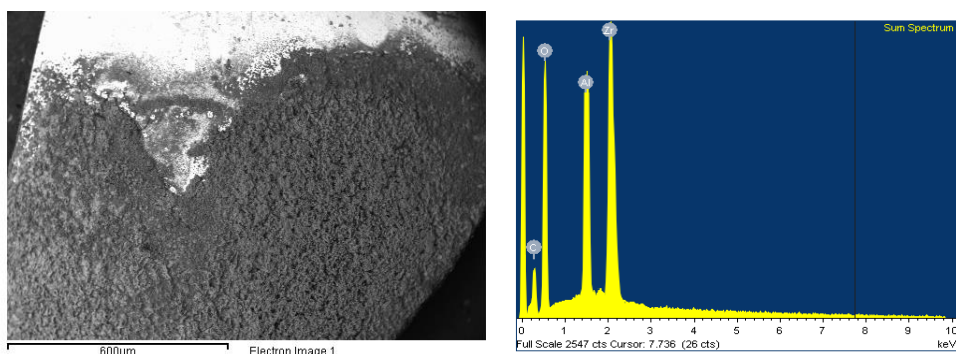
Slika 4.3.15a: XRD analiza površine radne Zr elektrode snimljena nakon 2 sata delovanja potencijala $E = 0,010$ V vs. Al ostvarenog jediničnim potenciostatskim pulsom u ekvimolarnom rastopu $AlCl_3 + NaCl$; $T = 200^\circ C$; (Zr) - Zr; (*) $AlZr_2 - 36,76^\circ, 37,03^\circ, 53,19^\circ$; (●) $ZrAl_3 - 22,81^\circ, 38,08^\circ, 63,34^\circ, 65,86^\circ, 73,79^\circ$; (+) $ZrAl - 35,01^\circ, 36,47^\circ, 54,7^\circ, 57,6$.



Slika 4.3.15b: XRD analiza površine radne Zr elektrode snimljena nakon 5 sati delovanja potencijala $E = 0,020$ V vs. Al ostvarenog jediničnim potenciostatskim pulsom u ekvimolarnom rastopu $AlCl_3 + NaCl$; $T = 250^\circ C$; (Zr) - Zr; (x) $Al_3Zr_5 - 37,6^\circ, 38,47^\circ, 55,24^\circ, 59,78^\circ$; (●) $ZrAl_3 - 22,81^\circ, 38,08^\circ, 63,34^\circ, 65,86^\circ, 73,79^\circ, 78,82^\circ$; (o) $Al_2Zr - 25,82^\circ, 36,76^\circ, 37,03^\circ, 53,19^\circ$.

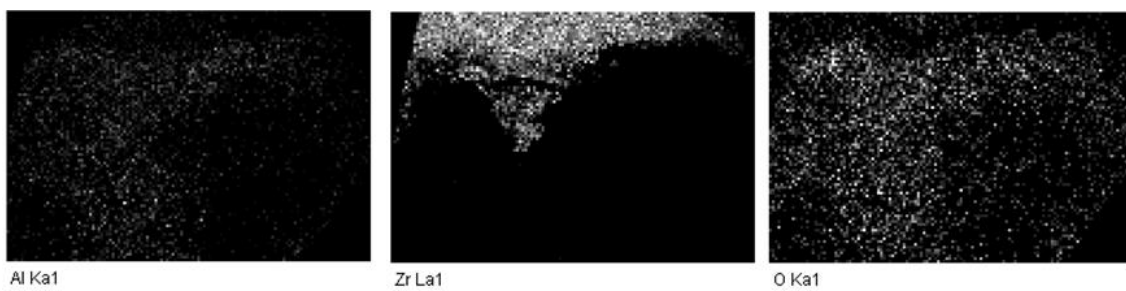


Slika 4.3.15c: XRD analiza cirkonijumove elektrode 2 sata nakon delovanja potencijala $E = 0,010$ V vs. Al ostvarenog jediničnim potenciostatskim pulsom u ekvimolarnom rastopu $AlCl_3 + NaCl$; $T = 300^\circ C$; (Zr) Zr; (Δ) $Al_3Zr_2 - 37,33^\circ, 32,91^\circ, 34,68^\circ, 39,74^\circ$; (\bullet) $ZrAl_3 - 22,81^\circ, 38,08^\circ, 63,34^\circ, 65,86^\circ, 73,79^\circ, 78,82^\circ$;



a)

b)



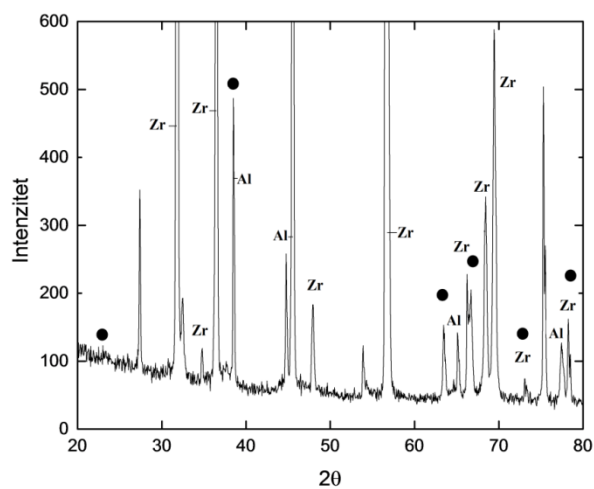
c)

Slika 4.3.16: SEM fotografija površine elektrode od cirkonijuma nakon 2 sata delovanja potencijala $E = -0,010$ V vs. Al ostvarenog jediničnim potenciostatskim pulsom u ekvimolarnom rastopu $AlCl_3 + NaCl$; $T = 250^\circ C$; a) uvećanje 100x; b) EDS analiza uzorka površine prikazanog pod a); c) EDX analiza uzorka pod a).

Izgled površine elektrode cirkonijuma nakon elektrotaloženja aluminijuma pri malim katodnim prenapetostima prikazan je na Sl.4.3.16.a), analiza te elektrode energetsom disperzivnom spektroskopijom na Sl.4.3.16.b), a njene EDX mape

raspodele cirkonijuma, aluminijuma i kiseonika u njenoj površini na Sl.4.3.16.c). Osim vidljive i povećane količine aluminijuma ove analize ne razlikuju se mnogo od predhodno predstavljenih analiza uzoraka dobijenih pod ostalim istim uslovima, ali nakon elektrotaloženja aluminijuma pri potpotencijalima.

Razlike se ponekad mogu uočiti nakon analize difrakcijom X-zraka, Sl.4.3.17 kada se mogu javiti razlike u broju ili vrsti formiranih legura.



Slika 4.3.17: XRD analiza cirkonijumove elektrode snimljena 2 sata nakon delovanja potencijala $E = -0,010$ V vs. Al ostvarenog jediničnim potenciostatskim pulsom u ekvimolarnom rastopu $AlCl_3 + NaCl$; $T = 250^\circ C$: (Zr) Zr; (●) $Al_3Zr - 27,35^\circ, 38,08^\circ, 63,34^\circ, 73,79^\circ, 78,82^\circ$; (Al) Al.

5. DISKUSIJA

5.1 Referentni potencijal i reverzibilni potencijali

U literaturi [57-61, 84] se mogu naći podaci o tome da rastopi smeša $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ sadrže veći broj vrsta (AlCl_3 , Al_2Cl_6 , AlCl_4^- , Al_2Cl_7^- , $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$, Na^+ i Cl^-) i da koncentracija svake od tih vrsta zavisi od sastava rastopa [60, 61]. U rastopu ekvimolarne smeše (50 mol.% AlCl_3 + 50 mol.% NaCl), dominiraju joni AlCl_4^- i Na^+ . Sa porastom učešća AlCl_3 u rastopu posmatrane smeše raste koncentracija jona Al_2Cl_7^- i to dok ne dostigne jednakost koncentracije sa AlCl_4^- jonom što se dešava u rastopu pri sastavu 60 mol.% AlCl_3 + 40 mol.% NaCl [60, 61]. Posledica je promena potencijala aluminijuma sa promenom sadržaja AlCl_3 . U našem radu nisu postojali razlozi za promenu potencijala aluminijuma jer su svi eksperimenti obavljani u rastopu ekvimolarne smeše. U takvom rastopu se redukcija aluminijuma odigrava po jednačini (5.1):



Reverzibilnost ove reakcije ostvaruje referentni potencijal za sva elektrohemijska merenja urađena u ovome radu:

$$E_{\text{Al}/\text{Al}^{3+}} = E_{\text{Al}/\text{Al}^{3+}}^0 - \frac{RT}{3F} \ln \left[\frac{(a_{\text{Cl}^-})^4}{a_{\text{AlCl}_4^-}} \right] \quad (5.2)$$

I najmanja količina nečistoća u sistemu utiče na izgled cikličkih voltamograma [56]. Zato su upotrebljavane čiste hemikalije, a rastop izlagan predelektrolizi u trajanju od 10 časova.

Izmerene vrednosti ravnotežnih potencijala paladijuma, vanadijuma i cirkonijuma i njihove promene sa temperaturom rastopa, E_T , predstavljene su u Tabeli 5.1.1.

Uočeno je da se u slučaju paladijumove radne elektrode ravnotežni potencijal pozitivira za oko 50 mV kao posledica povećanja radne temperature od 50°C. U slučaju vanadijuma ravnotežni potencijal negativira se za oko 50 mV, a cirkonijuma za oko 40 mV kada se radna temperature poveća za 50°C. U literaturi [85] se mogu naći (dE^0/dT) koeficijenti za paladijumov, vanadijumov i cirkonijumov standardni ravnotežni potencijal u kiselim vodenim rastvorima i oni iznose: 0,915 mV/°C; -1,125 mV/°C i -1,45 mV/°C, respektivno. Predznak i razlomak izmerenih vrednosti promene potencijala radnih

elektroda i intervala promene temperature veoma dobro se slažu sa ovim literaturnim podacima.

Tabela 5.1.1: Izmerene vrednosti, E_T , ravnotežnih potencijala radnih elektroda od Pd, V i Zr u rastopima zagrejanim na 200 °C, 250 °C i 300 °C; i izračunate vrednosti ravnotežnih potencijala radnih elektroda (E_{IZ}) Pd, V i Zr na temperaturama od 200 °C, 250 °C i 300 °C.

Elektroda	E_T [V vs. Al] 200 °C	E_T [V vs. Al] 250 °C	E_{IZ} [V vs. Al] 250 °C	E_T [V vs. Al] 300 °C	E_{IZ} [V vs. Al] 300 °C
Pd	1,126	1,168	1,172	1,230	1,214
V	1,122	1,065	1,066	1,021	1,010
Zr	0,367	0,330	0,295	0,270	0,257

Svaki ravnotežni elektrodni potencijal (pa i standardni elektrodni potencijal) definisan je kao potencijal polureakcije u odnosu na referentnu elektrodu na određenoj temperaturi, pri čemu sve hemijske vrste imaju jedinični aktivitet i zauzimaju svoje standardno stanje. Standardno stanje može da bude definisano kao čisto kristalno čvrsto stanje, kao čista tečnost, idealni gas ili idealni rastvorak sa molalitetom jednakim jedinici. Uticaj temperature na ravnotežni potencijal, E_T^0 , meren u odnosu na referentnu elektrodu izražava se se preko:

$$E_T^0 = E_{298}^0 + (T - 298) \left[\frac{dE^0}{dT} \right]_{298} \quad (5.3)$$

Ako se na naše sisteme primeni ovaj izraz (i pored toga što se ne radi o vodenim rastvorima i ne radi o vodonikovoj standardnoj referentnoj elektrodi) na paladijum, vanadijum i cirkonijum, a upotrebe (dE^0/dT) koeficijenti iz literature [85], ustanoviće se poklapanje sa trendom koji predviđa termodinamika (za sve tri radne elektrode).

Ovakvi podaci pokazuju:

- a) da su upotrebljeni sistemi veoma hemijski čisti,
- b) da je upotreba aluminijuma kao referentne elektrode u urađenim eksperimentima bila opravdana.

5.2 Zajedničke osobine linearnih cikličkih voltamograma, polarizacionih krivih i dijagrama dobijenih merenjem „otvorenog kola”

Reverzibilni potencijali svih upotrebljenih podloga (Pd, V, Zr) su u izabranom rastopu i pri sve tri radne temperature bili pozitivniji od reverzibilnog potencijala u istom sistemu. To je omogućilo da se u relativno širokom rasponu potencijala pozitivnijih od reverzibilnog potencijala aluminijuma ispituju reakcije redukcije i oksidacije na izabranim podlogama. Drugim rečima, ispitivani su fenomeni koji se odigravaju u području potpotencijala aluminijuma.

Fina struktura područja oksidacionih struja na voltamogramima, snimljenim cikličkom linearnom promenom potencijala radne elektrode u području potpotencijala aluminijuma, bolje je izražena od strukture područja redukcionih struja. Zato je bilo teško odrediti tačan broj redukcionih (katodnih) strujnih talasa dobijenih za svaku od tri radne elektrode. Oksidacioni (anodni) strujni talasi bili su bolje definisani, posebno u slučajevima dužeg elektrotaloženja i njihov broj bio je različit za svaku podlogu.

Merene su vrednosti potencijala koji odgovaraju vrhu talasa umesto vrednosti potencijala koji odgovara minimumu gustine struje između dva strujna talasa jer:

- a) redukcionih (katodnih) strujnih talasa nisu bili tako dobro definisani kao u slučaju elektrotaloženja metala pri potpotencijalima na monokristalima,
- b) oksidacioni (anodni) strujni talasi su se međusobno u značajnoj meri poklapali što je onemogućavalo tačno određivanje početnog potencijala svakog strujnog talasa.

Literatura ukazuje na to da je na polikristalnim podlogama u rastopima praktično nemoguće dostići profilisanost i detalje voltamograma koji se dobijaju na monokristalnim podlogama u rastvorima [86-88]. Srednje vrednosti ovako merenih potencijala vrhova redukcionih (katodnih) i oksidacionih (anodnih) strujnih talasa u području potpotencijala aluminijuma dobijenih na sve tri podloge (Pd, V i Zr) prikazane su u Tabeli 5.2.1. Vidljivo je da se vrednosti potencijala katodnih i anodnih strujnih talasa razlikuju za najmanje 60 mV što ukazuje na to da se najverovatnije radi o procesima formiranja i rastvaranja čvrste faze, a ne o procesima adsorpcije i desorpcije [89].

Tabela 5.2.1: Srednje vrednosti potencijala vrhova redukcionih i oksidacionih strujnih talasa dobijenih linearnom promenom potencijala (jednan ciklus) u području elektrotaloženja aluminijuma pri potpotencijalima na paladijumu, vanadijumu i cirkonijumu na 200 °C, 250 °C i 300 °C iz rastopa ekvimolarne smeše $AlCl_3+NaCl$.

Elektroda	Vrh strujnog talasa	200°C	250°C	300°C
Pd	Katodni [V vs. Al]	0,203	0,176	0,101
	Anodni I [V vs. Al]	0,279	0,446	0,446
	Anodni II [V vs. Al]	0,633	0,611	0,567
V	Katodni [V vs. Al]	0,075	0,088	0,036
	Anodni I [V vs. Al]	0,424	0,438	0,526
	Anodni II [V vs. Al]	0,802	0,543	0,576
Zr	Katodni [V vs. Al]	0,163	0,077	0,085
	Anodni [V vs. Al]		0,133	0,193

Kada je radna elektroda zadržavana duže na graničnom katodnom potencijalu cikličke linearne promene potencijala javljale su se dve karakteristike voltamograma (Sl.4.1.8., 4.1.9., 4.1.10., 4.2.9., 4.2.10., 4.2.11., 4.3.8., 4.3.9., 4.3.10. i 4.3.11.):

- vrednosti gustine struje vrhova anodnih (oksidacionih) strujnih talasa rasli su sa povećanjem vremena zadržavanja na graničnom katodnom potencijalu, Tabela 5.2.2.;
- količina naelektrisanja ograničena oksidacionim (anodnim) strujnim talasom rasla je sa povećanjem vremena zadržavanja na graničnom katodnom potencijalu, Tabela 5.2.3.

Količine elektriciteta ograničenog anodnim odgovorima (Tabela 5.2.3.) dobijene linearnom promenom potencijala u području aluminijumovog potpotencijala, na sve tri metalne podloge, značajno se razlikuju od naelektrisanja potrebnog za elektrotaloženje gusto pakovanog Al (111) monosloja koji iznosi $1,17 \text{ mAs cm}^{-2}$ [24].

Treba zapaziti da povećanje temperature u sistemu, pod ostalim jednakim uslovima, vodi povećanju amplitude strujnih talasa i povećanju naelektrisanja unutar granica strujnih talasa.

Da bi se dobile karakteristike rastvaranja potenciostatski elektrotaloženog aluminijuma u području potpotencijala na Pd, V i Zr, urađena su merenja pri kvazi otvorenom kolu. Prvo je primenjivan potenciostatski puls određenog trajanja čija vrednost amplitude je bila negativnija od vrednosti početka anodnog strujnog talasa za svaku od tri podloge. Zatim je meren potencijal „otvorenog kola” tako dobijene površine elektrode u

Tabela 5.2.2: Promena vrednosti maksimuma katodnih strujnih talasa sa povećanjem vremena zadržavanja na graničnom katodnom potencijalu.

Elektroda	Zadržavanje [s]	Potencijal [V vs. Al]	200°C	250°C	300°C
Pd	60	0,050	0,09 mAc ^{m-2}	0,21 mAc ^{m-2}	1,6 mAc ^{m-2}
	300	0,050	0,13 mAc ^{m-2}	0,39 mAc ^{m-2}	3,1 mAc ^{m-2}
	600	0,050	0,18 mAc ^{m-2}	0,45 mAc ^{m-2}	4,9 mAc ^{m-2}
V	120	0,040	0,6 mAc ^{m-2}	1,04 mAc ^{m-2}	11,8 mAc ^{m-2}
	300	0,040	1,0 mAc ^{m-2}	3,92 mAc ^{m-2}	12,7 mAc ^{m-2}
	600	0,040	1,7 mAc ^{m-2}	4,51 mAc ^{m-2}	14,7 mAc ^{m-2}
Zr	60	0,010	0,17 mAc ^{m-2}	2,0 mAc ^{m-2}	6,86 mAc ^{m-2}
	300	0,010	0,48 mAc ^{m-2}	2,7 mAc ^{m-2}	7,5 mAc ^{m-2}
	600	0,010	0,77 mAc ^{m-2}	2,8 mAc ^{m-2}	8,75 mAc ^{m-2}

Tabela 5.2.3: Promena količine naelektrisanja ograničene anodnim strujnim talasom u zavisnosti od promene vremena zadržavanja na graničnom katodnom potencijalu.

Elektroda	Zadržavanje [s]	Potencijal [V vs. Al]	200°C	250°C	300°C
Pd	60	0,050	2,1 mAc ^{m-2}	3,2 mAc ^{m-2}	16 mAc ^{m-2}
	300	0,050	9,5 mAc ^{m-2}	14,1 mAc ^{m-2}	81 mAc ^{m-2}
	600	0,050	11,3 mAc ^{m-2}	19,2 mAc ^{m-2}	182 mAc ^{m-2}
V	120	0,040	99 mAc ^{m-2}	195 mAc ^{m-2}	267 mAc ^{m-2}
	300	0,040	182 mAc ^{m-2}	254 mAc ^{m-2}	325 mAc ^{m-2}
	600	0,040	240 mAc ^{m-2}	390 mAc ^{m-2}	411 mAc ^{m-2}
Zr	60	0,010	3,6 mAc ^{m-2}	26 mAc ^{m-2}	115 mAc ^{m-2}
	300	0,010	9,75 mAc ^{m-2}	53 mAc ^{m-2}	216 mAc ^{m-2}
	600	0,010	13,0 mAc ^{m-2}	61 mAc ^{m-2}	259 mAc ^{m-2}

zavisnosti od vremena, pri čemu je aktivaciona prenapetost izazvana malom konstantnom strujom rastvaranja ($2 \times 10^{-5} \text{A}$) smatrana zanemarujućom. Dobijene krive (Sl. 4.1.13, 4.2.14, 4.3.12.) pokazuju prevoje (kolena) koje izaziva aluminijum, na i u metalu elektrode, koji je u stanju da održi određeni ravnotežni potencijal sa jonima AlCl_4^- u rastopu. Mala konstantna struja rastvaranja primenjena u merenjima „otvorenog kola” dovodi do polaganog smanjenja površinske koncentracije aluminijuma sa vremenom.

Snimljeni dijagrami pokazuju promenu reverzibilnog potencijala aluminijuma (Nernst) sa promenom površinske koncentracije aluminijuma. Zato se „plato” na krivoj „otvorenog kola” može prepoznati kao reverzibilni potencijal dve faze, koje se verovatno mogu naći u faznom dijagramu izabranog para metala.

Kada je vrednost potencijala zadatog pulsa bila jednaka ili veoma bliska vrednosti aluminijumovog reverzibilnog potencijala broj tačaka prevoja bio je jednak broju anodnih strujnih talasa dobijenih linearnom cikličkom promenom potencijala. Treba zapaziti da se broj tačaka prevoja i vrednosti njihovih potencijala relativno dobro slažu sa brojem maksimuma pomenutih anodnih strujnih talasa i vrednostima njihovih potencijala, Tabela 5.2.4. i Tabela 5.2.1.

Tabela 5.2.4: Potencijali tačaka prevoja na krivama promene potencijala „otvorenog kola” sa vremenom rastvaranja aluminijuma elektrotaloženog na Pd, V i Zr elektrode.

<i>Elektroda</i>	<i>Broj tačaka</i>	<i>200°C</i>	<i>250°C</i>	<i>300°C</i>
Pd	I		233mV vs. Al	314mV vs. Al
	II		499mV vs. Al	514mV vs. Al
V	I	166mV vs. Al	133mV vs. Al	260mV vs. Al
	II	273mV vs. Al	270mV vs. Al	480mV vs. Al
	III	383mV vs. Al	530mV vs. Al	560mV vs. Al
Zr	I	72mV vs. Al	30mV vs. Al	40mV vs. Al

Produženo potenciostatsko elektrotaloženje dovelo je do proporcionalnog povećanja vremena potrebnog za rastvaranje pri merenjima „otvorenog kola”, ali je imalo malo uticaja na promenu potencijala tačaka prevoja. Povećanje radne temperature povećavalo je količinu istaloženog i rastvorenog aluminijuma, što je takođe u saglasnosti sa podacima zapaženim u eksperimentima sa linearnom promenom potencijala.

U načelu, potencijali anodnih strujnih talasa rastvaranja na voltamogramima kasne u vremenu u odnosu na potencijale platoa dobijenih merenjem „otvorenog kola”, jer zahtevaju aktivacionu prenapetost da bi se postigla gustina struje nakon što se napusti ravnotežni potencijal svakog para faza.

Primećeni ravnotežni potencijali faza dobijenih elektrotaloženjem aluminijuma na izabranim podlogama proveravani su i snimanjem polarizacionih krivih, Tabela 5.2.5.

Tabela 5.2.5: Vrednosti ravnotežnih potencijala procesa formiranja i rastvaranja faza pri elektrotaloženju aluminijuma na Pd, V i Zr elektrodama određeni na osnovu polarizacionih krivih.

Elektroda	Tranzicija	200°C	250°C	300°C
Pd	Al ³⁺ ↔ Al	Katodni -10mV vs. Al	-14mV vs. Al	-16 mV vs. Al
		Anodni +9mV vs. Al	+8mV vs. Al	+37mV vs. Al
	? 1	+85mV vs. Al	+92mV vs. Al	+114mV vs. Al
	? 2		+491mV vs. Al	+535mV vs. Al
V	Al ³⁺ ↔ Al	Katodni -39mV vs. Al	-17 mV vs. Al	-11 mV vs. Al
		Anodni +51mV vs. Al	+35 mV vs. Al	- 2 mV vs. Al
	? 1	+120mV vs. Al	+76 mV vs. Al	+97 mV vs. Al
	? 2	+246mV vs. Al		+288mV vs. Al
	? 3	+512mV vs. Al	+371mV vs. Al	
? 4	+634mV vs. Al		+794mV vs. Al	
Zr	Al ³⁺ ↔ Al	Katodni -2mV vs. Al	-11mV vs. Al	- 3mV vs. Al
		Anodni +24mV vs. Al	+ 2mV vs. Al	+20mV vs. Al
	? 1	+87mV vs. Al	+36mV vs. Al	+32mV vs. Al
	? 2		+165mV vs. Al	+176mV vs. Al
	? 3			+191mV vs. Al
	? 4			+218mV vs. Al

5.3 Elektrotaloženje aluminijuma pri potpotencijalima

Prema literaturi [90-92], do formiranja monosloja elektrotaloženjem pri potpotencijalima može doći kada je polovina razlike u izlaznim radovima elektrona ($0,5 \times \Delta\Phi$) taloženog metala (u ovom slučaju aluminijuma) i podloge (u ovom slučaju paladijuma, vanadijuma i cirkonijuma) pozitivna (vidi Tabelu 5.3.1.). To bi značilo da se elektrotaloženje aluminijuma pri potpotencijalima očekuje na paladijumu, možda i na vanadijumu, ali ne i na cirkonijumu.

Tabela 5.3.1: Vrednosti polovine razlike u izlaznim radovima elektrona između aluminijuma i izabranih metalnih podloga, izračunate na osnovu predloga Kolb-a, Przasnyski-og i Gerischer-a [90, 76, 92].

Sistem	Pd-Al	V-Al	Zr-Al
$0,5 \times \Delta\Phi$ (eV)	0,525	0,080	-0,060

Međutim, elektrotaloženje aluminijuma pri potpotencijalima je zapaženo na svim izabranim podlogama (Pd, V i Zr). Ovo potvrđuju rezultati eksperimenata ostvarenih elektrohemijskim metodama (linearna promena potencijala, polarizacione krive, merenja „otvorenog kola”) i analize fizičkim metodama (EDS, EDX, XRD i AFM).

Iako su izabrani granični katodni potencijali (pozitivniji od ravnotežnog potencijala aluminijuma) u metodama linearne promene potencijala zadržavani duže vreme nije bilo značajnog povećanja odgovarajuće struje redukcije. Ovakvi podaci ukazuju, sa velikom verovatnoćom, na to da se elektrotaloženje aluminijuma pri potpotencijalima na izabranim podlogama nakon formiranja bar jednog celog monosloja aluminijuma nastavlja približno istom brzinom kojom aluminijum iz monosloja ulazi u intermetalne reakcije u čvrstome stanju sa metalom podloge. Ova dinamička kvazi – ravnoteža izgleda da se održava sve dok se nastavlja intermetalna reakcija u čvrstome stanju, najverovatnije, difuzijom u čvrstome stanju aluminijuma u podlogu. Anodni strujni talasi, koji beleže različite potencijale za njihove maksimume, bi tada odražavali rastvaranje različitih intermetalnih jedinjenja formiranih tokom predhodnog elektrotaloženja aluminijuma, a koja naravno, poseduju različite potencijale rastvaranja.

5.3.1 Elektrotaloženje aluminijuma i formiranje legura na paladijumu pri potpotencijalima

Vrednost polovine razlike izlaznih radova elektrona između podloge – paladijuma i taloženog metala – aluminijuma je značajna (0,525 eV, Tabela 4.3.1.) i u skladu sa često citiranom hipotezom [90-92] sugeriše da u ispitivanom sistemu veoma verovatno dolazi do elektrotaloženja aluminijuma pri potpotencijalima na paladijumu. Izvedeni elektrohemijski eksperimenti (metode cikličke linearne promene potencijala, potenciostatskog pulsa, „otvorenog kola”, polarizacione krive) i metode fizičke analize uzoraka (EDS, XRD i AMF) potvrđuju rečenu hipotezu. Sve ukazuje na to da se na paladijumu u rastopu ekvimolarne smeše $AlCl_3+NaCl$ na temperaturama od 200⁰, 250⁰ i 300⁰C aluminijum elektrotaloži pri potpotencijalima i sa podlogom formira legure.

Voltamogrami dobijeni linearnom cikličkom promenom potencijala pokazuju vrhove katodnih strujnih talasa na potencijalima pozitivnijim od 150 mV vs. Al i dobro formirane anodne talase (Tabela 5.2.1.). Istovremeno, količina naelektrisanja vezana sa rastvaranjem aluminijuma koji je predhodno istaložen (površina ograničena anodnim odgovorima) znatno je veća od količine aluminijuma koja odgovara monosloju

aluminijuma (Tabela 5.2.3.). Vrednosti gustine struje za vrhove katodnih strujnih talasa pri povećanju vremena zadržavanja potencijala na katodnoj (negativnoj) granici ciklusa linearne promene potencijala ne povećavaju se značajno, a količina naelektrisanja vezana za rastvaranje istaloženog aluminijuma raste. Ovo ukazuje na to da se nakon formiranja monosloja aluminijum difuzijom ugrađuje u podlogu – paladijum i formira legure.

Dijagrami dobijeni metodom „otvorenog kola” podržavaju ovakvu tvrdnju jer pokazuju dva pregiba (Tabela 5.2.4.) koja odražavaju ravnoteže između postojećih parova faza i aluminijuma u rastopu. Polarizacione krive ostvarene u posmatranom sistemu (Tabela 5.2.5.) takođe pokazuju dva ravnotežna potencijala na potencijalima veoma bliskim onima dobijenim metodom otvorenog kola.

Metoda energetske disperzivne spektrometrije (EDS i EDX) pokazuje prisustvo aluminijuma na/u površini paladijuma nakon elektrotaloženja aluminijuma pri potpotencijalima (Sl.4.1.14, 4.1.15, 4.1.17. i 4.1.18). U slučaju elektrotaloženja aluminijuma pri potpotencijalu 100 mV vs. Al na temperaturi od 250⁰C beleži se prisustvo od 4 at.% aluminijuma; 44 at% paladijuma i 52 at.% kiseonika na/u elektrodi od paladijuma (Sl.4.1.14.b i Tabela 4.1.1.), a Sl.4.1.15. daje i mapu raspodele aluminijuma po površini tog uzorka. Skenirajući mikroskop (Sl.4.1.15.a) i mikroskopija atomskih sila (Sl.4.1.16) pokazuju promenu površine uzorka i petostruko povećanje njene hrapavosti usled formiranja legura.

Ravnotežni binarni fazni dijagram Al-Pd (Sl. 2.4) još nije precizno formiran, a predviđa postojanje devet ravnotežnih intermedijarnih faza [3]. U našem slučaju interesantan je deo faznog dijagrama bogat paladijumom u kome se javljaju faze:

- β (44 – 56 at.% Pd) koja poseduje kubnu strukturu i nastaje na temperaturama od oko 1645⁰C;
- β' (48,5 – 52,8 at.Pd) koja poseduje romboedarsku simetriju i nastaje na oko 850⁰C;
- μ (48 - 49 at.% Pd) koja poseduje kubnu strukturu i nastaje na oko 740⁰C;
- ν (62,5 at.% Pd) ortorombne structure i nastaje na oko 1318⁰C, stehiometrije Al₃Pd₅;
- ρ (65 – 73 at.% Pd) ortorombne strukure i nastaje na oko 1418⁰C, stehiometrije AlPd₂ i
- τ (70,7 – 71,7 at.% Pd) ortorombne structure i nastaje na oko 980⁰C.

U literaturi [93] se mogu naći podaci o fazama po strukturi sličnim ρ fazama koje nastaju na 600°C i poseduju 72 pa i 80 at.% Pd. One su ortorombne strukture i mogu biti stabilne ili metastabilne. Neki autori [94] su naglim hlađenjem dobijali amorfne faze u tankim slojevima, a u debljim delovima kubnu metastabilnu fazu stehiometrije Al₂Pd. Drugi su [95] napaivanjem nukleirali λ fazu, a treći [96] su naglim hlađenjem dobili metastabilni presićeni čvrsti rastvor aluminijuma sa do 33 at.% Pd, ali nisu mogli dati kristalnu strukturu. Treba imati na umu da je maksimalna rastvorljivost aluminijuma u paladijumu 20 at.% i to na 1055°C eutektikumu.

Nama dostupna literatura koja se bavi elektrotaloženjem aluminijuma na paladijumu iz rastopa ili jonskih rastvora ne postoji. Isto je i sa radovima koji bi razmatrali elektrolaloženje aluminijuma pri potpotencijalima na paladijumu. O formiranju površinskih legura aluminijuma i paladijuma nastalih vakuum napaivanjem ili spaterovanjem aluminijuma na paladijumu, ili oba metala na trećoj podlozi bavi se manji broj radova [94-95, 97-102]. U njima se navode AlPd, Al₃Pd i Al₄Pd kao moguće faze sa primitivnom kubnom (ćelija od 2 atoma), heksagonalnom (parametar rešetke $a = 1.30$ nm and $c = 0.96$ nm) i ortorombičnom strukturom (parameter rešetke $a = 2.2505$ nm, $b = 1.7729$ nm and $c = 1.184$ nm), respektivno.

Rezultati analize difrakcijom X-zraka (Sl.4.1.19. a) i b) i Sl.4.1.22) kandiduju AlPd, Al₃Pd₂ i Al₃Pd₄ kao intermetalna jedinjenja koja nastaju elektrotaloženjem aluminijuma pri potpotencijalima i natpotencijalima na paladijumu u rastopu ekvimolarne smeše AlCl₃+NaCl na temperaturi od 250°C:

- kubna AlPd, prostorne grupe P213, parameter rešetke $a = 4,868$ Å, zapremina ćelije $115,36$ Å³, četiri najintenzivnije vrednosti vrhova u difraktogramu su za 2θ uglove od 25,89; 41,48; 45,65 i 72,68 stepeni [103, 104];
- heksagonalna Al₃Pd₂, prostorne grupe P-3m1, parameter rešetke $a = 4,227$ Å, $c = 5,167$ Å, zapremina ćelije $79,95$ Å³, četiri najintenzivnije vrednosti vrhova u difraktogramu su za 2θ uglove od 24,32; 29,91; 42,78 i 62,12 stepeni [103, 105];
- kubna Al₃Pd₄, prostorne grupe P213, parameter rešetke $a = 4,82$ Å, zapremina ćelije $111,98$ Å³, četiri najintenzivnije vrednosti vrhova u difraktogramu su za 2θ uglove od 32,16; 41,9; 46,13 i 73,52 stepeni [103, 106].

Vrhovi koji odražavaju kristalnu strukturu pojedinih legura na difraktogramima nisu uvek izraziti kako zbog toga što su dimenzije uzoraka samo 5x5 mm, tako i zbog toga što su njihove 2θ vrednosti veoma bliske uglovima podloge (u ovom slučaju

paladijuma). Vrednosti 2θ uglova koje bi pripadale aluminijum-oksidima ili natrijumovom hloridu bile su vrlo retke, što pokazuje da su uzorci pre izlaganja difrakciji X-zrakama bili dobro pripremljeni.

Upoređujući tri prikazana difraktograma (Sl.4.1.19. a) i b) i Sl.4.1.22) lako je uočiti da se elektrotaloženjem i pri potpotencijalima i pri malom natpotencijalu formira više legura. Takođe, uočljivo je da primećene legure poseduju veoma bliske karakteristične vrednosti 2θ uglova onima koji identifikuju podlogu, zbog čega nije lako sprovesti idealno preciznu atribuciju karakterističnih literaturnih vrednosti 2θ uglova određenim legurama.

Do formiranja Al-Pd površinskih legura dolazi difuzijom istaloženog aluminijuma u paladijum, nakon čega paladijumovi atomi izlaze na površinu i sa tu prisutnim i prispelim aluminijumovim atomima formiraju površinsku leguru. Tako formirana ostrva debljine oko dva sloja difunduju po površini i uklapaju se sa drugim ostrvima u veće formacije. Ove formacije se povećavaju i čine površinu „hrapavom” i „ljuspičastom”. Na taj način se objašnjava i formiranje i rast površinske Al-Pd legure nastalih pri temperaturama od 177°C do 427°C metodama neparavanja aluminijuma na paladijum. Ovim putem se vrši i transformacija faza i formiranje intermedijarnih nestabilnih, amorfnih (staklastih) i stabilnih faza u površinskim Al-Pd legurama.

5.3.2 Elektrotaloženje aluminijuma i formiranje legura na vanadijumu pri potpotencijalima

Polovina razlike izlaznih radova elektrona za par V-Al je relativno mala (0,080 eV, Tabela 5.3.1.), što sugerise malu verovatnoću da se aluminijum elektrotaloži pri potpotencijalima na vanadijumu. Međutim, rezultati dobijeni linearnom promenom potencijala, metodom „otvorenog kola“, polarizacionim krivama, kao i rezultati EDS i XRD analiza ukazuju da dolazi do elektrotaloženja i rastvaranja aluminijuma pri potpotencijalima na vanadijumu iz rastopa ekvimolarne smeše $\text{AlCl}_3+\text{NaCl}$ na temperaturama od 200°C , 250°C i 300°C .

Slične odnose teorijskih pretpostavki i eksperimentalnih rezultata imali smo kod para Zn-Al [107]. I tada su eksperimentalni rezultati ukazivali na elektrotaloženje aluminijuma i formiranje legura na cinku pri potpotencijalima iz istog rastopa i pod istim temperaturama.

I u slučaju vanadijuma, kao podloge, dijagrami dobijeni linearnom promenom potencijala pokazuju očiglednu katodnu (redukcionu) struju na potencijalima koji za 50 i više milivolti predhode reverzibilnom potencijalu aluminijuma (Tabela 5.2.1.), a veoma dobro izražene i profilisane anodne struje odražavaju rastvaranje aluminijuma istaloženog pri tim potpotencijalima. Nadalje, ukupna količina naelektrisanja koja prođe kroz sistem usled rastvaranja aluminijuma pri potpotencijalima 100 i više puta je veća od one koja odgovara jednom monosloju aluminijuma (Tabela 5.2.3.).

Istovremeno dijagrami dobijeni merenjima metodom „otvorenog kola” sa vanadijumovom elektrodom pokazuju najmanje jednu tačku prevoja (oko 150 mV vs. Al), a često su uočljive i još dve (Tabela 5.2.4.). Njihovi potencijali u dobroj su saglasnosti sa potencijalima vrhova anodnih struja na voltamogramima dobijenim linearnom promenom potencijala pod ostalim jednakim uslovima (Tabela 5.2.1.), ali i sa ravnotežnim potencijalima nekih od faza koje se javljaju na polarizacionim krivama sistema V-Al (Tabela 5.2.5.).

Dakle, rezultati elektrohemijskih eksperimenata sugerišu da se aluminijum elektrotaloži i formira legure pri potpotencijalima na vanadijumu iz rastopa ekvimolarne smeše $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ na temperaturama od 200°C , 250°C i 300°C .

Rezultati dobijeni metodom energetske disperzivne spektrometrije (EDS i EDX) jasno evidentiraju prisustvo aluminijuma od najmanje oko 3 at.% na/u površini vanadijuma (koga ima 30 at.%) nakon potenciostatskog elektrotaloženja aluminijuma pri potpotencijalima (vidi Sl. 4.2.15, Tabelu 5.2.1. i Sl. 4.2.16, Tabelu 5.2.2.). Prisustvo i raspored aluminijuma elektrotaloženog potpotencijalom u površini vanadijuma, takođe je vrlo dobro vidljivo na mapama EDX (Sl. 4.2.16.c). Promena morfologije površine vanadijuma usled prisustva takvog aluminijuma u vidu povećanja hrapavosti za oko 2,5 puta registrovana je mikroskopijom atomskih sila (Sl. 4.2.15.c).

Rezultati analize difrakcijom X-zraka, prikazani na Sl.4.2.18. i 4.2.19. ukazuju na to da aluminijum elektrotaložen pri potpotencijalima na vanadijumu pod opisanim uslovima formira intermetalna jedinjenja sa podlogom (Al_{23}V_4 ; Al_8V_5 ; AlV_3).

U literaturi [3], a prema faznom dijagramu (Sl. 2.5), Al_{23}V_4 (kompleksne kubne strukture) i Al_8V_5 (kubne γ bronzne strukture) pripadaju ravnotežnim fazama u čvrstome stanju koje postoje na temperaturama ispod 688°C (možda 736°C), odnosno 1360°C (možda 1670°C), respektivno i pripadaju grupi legura bogatih aluminijumom. Pri tome

rastvorljivost vanadijuma u čvrstom aluminijumu procenjuje na oko 0,2-0,3 at.% na 620⁰C, ali rastvorljivost aluminijuma u vanadijumu je vrlo visoka (i preko 60 at.%).

Neki autori [4] smatraju da se Al₄₅V₇ i Al₂₃V₄ (oko 24% vanadijuma) mogu dobiti samo mehanizmom difuzije, a ne i postupcima livenja. Oni smatraju da je intermedijarna faza označena kao Al₃V, koja postoji do temperature 1360⁰C, izomorfna sa fazom Al₈V₅, koja postoji do temperature od 1670⁰C i da poseduje značajni raspon rastvorljivosti na temperaturi od 1360⁰C. Smatra se da ta rastvorljivost na aluminijum raste od 600⁰C sa povećanjem temperature.

U čvrstom rastvoru, nakon hlađenja posle visoke temperature, vanadijum će zadržati do 25 mas.% Al, mada iskustvo pokazuje da je skoro nemoguće zadržati ravnotežu na temperaturama ispod 600⁰C [4]. Kada se legura koja sadrži 10 do 30% vanadijuma sporo hladi od 900⁰C na dole, započinje pojava poroziteta koji stalno raste usled isparavanja aluminijuma ili skupljanja usled hlađenja. Zapažena je izražena tendencija aluminijuma i vanadijuma da u legurama formiraju formacije super-rešetke.

Bilo je pokušaja da se sintetizuje AlV₃ jedinjenje (tzv. jedinjenje Al5) [5], jer se smatra da ima potencijal kao superprovodan material. U njih spadaju i pokušaji sinteze prekaljivanjem na nižim i višim temperaturama koji su se završavali binarnim legurama u kojima je samo prostorno centrirana kubna faza bila stabilna. Međutim, objavljeno je i da se heksagonalna βAlV₃ može formirati pod veoma visokim pritiskom i temperaturama iznad 1500⁰C, a tetragonalna αAlV₃ na nižim temperaturama i pritiscima. Pokušaji tehnikom vakumskog napanjanja uz temperature podloge od 350⁰C do 450⁰C [108] pokazali su da se formira Al5 faza koja se raspada na temperaturama 600-700⁰C. Nešto kasnije objavljeno je da se pomoću difrakcije X-zraka na Al-V legurama koje poseduju od 70,5 do 75 at.% vanadijuma refleksije superrešetke strukture tipa CsCl, ali i strukture Al5. Smatra se da se oprezno može zaključiti da su deformisane faze prostorno centrirane rešetke binarnog sistema stabilne. Male čestice druge neke faze mogu se javiti tokom kaljenja. Broj ravnotežnih faza se ne zna, a ne znaju se ni granice faza. Ostaje dilema da li da se heksagonalne, tetragonalne i pseudokubne strukture dobijene pri niskim pritiscima uključe u binarni fazni dijagram Al-V u području bogatom vanadijumom [103, 108, 109].

Koristeći dostupne nam literaturne podatke za poređenje sa našim rezultatima dobijenim tokom elektrotaloženja aluminijuma pri potpotencijalima na vanadijumu može se ustanoviti da se najverovatnije formiraju sledeće legure:

- heksagonalna $Al_{23}V_4$, prostorne grupe $P63-mmc$, parameter rešetke $a = 7,69 \text{ \AA}$, $c = 17,04 \text{ \AA}$, zapremina ćelije $873,36 \text{ \AA}^3$, tri najintenzivnije vrednosti vrhova u difraktogramu su za 2θ uglove od $41,63$; $41,76$ i $43,73$ stepeni (u literaturi se za ovu leguru nailazi na veliki broj difrakcionih linija malog intenziteta) [103, 110];
- kubna Al_8V_5 , prostorna gupa $I-43m$, parametar rešetke $a = 9,21 \text{ \AA}$, zapremina ćelije $780,47 \text{ \AA}^3$, tri najintenzivnije vrednosti vrhova u difraktogramu su za 2θ uglove od $41,66$; $60,43$ i $76,01$ stepeni [103, 111];
- kubna AlV_3 (tzv. legura $Al5$), prostorna gupa $Im-3m$, parametar rešetke $a = 3,058 \text{ \AA}$, zapremina ćelije $28,6 \text{ \AA}^3$, tri najintenzivnije vrednosti vrhova u difraktogramu su za 2θ uglove od $41,65$; $60,5$ i $76,2$ stepeni [103, 112].

Upoređivanjem prikazanih difraktograma tri uzorka (Sl. 4.2.18, 4.2.19. i 4.2.20.) sa difraktogramom čistog vanadijuma, vidljivo je da su položaji vrhova (linija) za fazu AlV_3 i Al_8V_5 veoma slični položaju vrhova za čist vanadijum, a da $Al_{23}V_4$ poseduje veliki broj vrhova veoma malog intenziteta. Na difraktogramu Sl. 4.2.20. vrhovi podloge, tj. čistog vanadijuma, su niskog intenziteta, a vrhovi na vrednostima uglova oko $41,7$, $60,55$ i $76,5$ stepeni se mogu pripisati leguri AlV_3 i Al_8V_5 . Na Sl. 4.2.20. izraziti su vrhovi aluminijum-oksida, kod uzoraka na Sl. 4.2.19.b) su nešto manji, a kod uzorka na Sl.4.2.18 i 4.2.19a) prisustvo AlO i drugih aluminijum-oksida nije uočljivo.

5.3.3 *Elektrotaloženje aluminijuma i formiranje legura na cirkonijumu pri potpotencijalima*

U slučaju para $Al-Zr$, polovina razlike izlaznih radova elektrona podloge i taloženog metala je mala i negativna (Tabela 5.3.1.), jer je izlazni rad elektrona za cirkonijum manji od onog za aluminijum. Na osnovu toga sledi [90-92] da ne treba očekivati elektrotaloženje aluminijuma pri potpotencijalima na cirkonijumu. Međutim i u sistemu $Cd-Al$ ustanovili smo da je izlazni rad elektrona kadmijuma takođe manji od izlaznog rada elektrona, što polovinu njihove razlike čini negativnom, ali je i u ovom sistemu zabeleženo i elektrotaloženje aluminijuma pri potpotencijalima i formiranje $Cd-Al$ legura [113].

Voltamogrami dobijeni linearnom promenom potencijala cirkonijumove elektrode u oblasti aluminijumovog potpotencijala pokazuju povećanje gustine redukcione struje i njoj odgovarajuće oksidacione struje. Ovi strujni talasi nisu dobro profilisani i nemaju oštre vrhove. Pri pomeranju potencijala od $0,150 \text{ V vs. Al}$ ka $0,000$

V vs. Al vidljivo je stalno povećanje katodne gustine struje, a kada potencijal promeni smer od 0,000 V vs. Al prema 0,250 V vs. Al uočljiv je porast anodne gustine struje u obliku slabo izraženog talasa (Tabela 5.2.1.). Integracija površine ograničene katodnim strujnim talasom odgovara površini ograničene anodnim strujnim talasom, a obe su veće od vrednosti naboja potrebnog za elektrotaloženje/rastvaranje jednog monosloja aluminijuma. Naboj utrošen na rastvaranje elektrotaloženog aluminijuma pri zadatim potpotencijalima raste sa vremenom trajanja elektrotaloženja (Tabela 5.2.3.). Treba zapaziti da povećanje temperature u sistemu, pod ostalim jednakim uslovima, vodi povećanju amplitude strujnih talasa i povećanju naelektrisanja unutar granica strujnih talasa (Tabela 5.2.2. i 5.2.3.). Ovakvi rezultati cikličke linearne promene potencijala sugerišu da se aluminijum reverzibilno elektrotaloži i rastvara na cirkonijumu u upotrebljenom rastopu pod izabranim uslovima.

Kada je cirkonijumova elektroda, koja je predhodno bila određeno vreme izložena elektrotaloženju aluminijuma pri potpotencijalu, bila podvrgnuta merenjima pri „otvorenom kolu” zapažen je samo jedan prevoj na dijagramu potencijal elektrode u funkciji od vremena trajanja merenja (rastvaranja istaloženog aluminijuma). Dijagram je nakon toga pokazivao kontinuiranu promenu potencijala, sa malim nagibom, ka vrednostima ravnotežnog potencijala cirkonijuma u posmatranom rastopu. Ovakav rezultat, sugeriše da se elektrotaloženjem aluminijuma na cirkonijumu pri potpotencijalu formira bar jedna, odnosno više metastabilnih faza (legura), posebno pri višim radnim temperaturama (Tabela 5.2.4.) gde je interdifuzija kroz čvrsto stanje svakako povećana.

Potvrda za ovakvu pretpostavku može se naći u polarizacionim krivama (Tabela 5.2.5.) koje pokazuju i po nekoliko reverzibilnih potencijala u području potencijala pozitivnijih od ravnotežnog potencijala aluminijuma u izabranom rastopu.

Metode EDS i EDX ukazuju na prisustvo aluminijuma i na njegov raspored na/u površini cirkonijuma nakon elektrotaloženja pri potpotencijalima (Sl. 4.3.13.), a AFM metoda (Sl. 4.3.14.) ukazuje na promene morfologije površine usled prisustva aluminijuma.

Krajnju potvrdu elektrotaloženja aluminijuma pri potpotencijalima na izabranim temperaturama iz izabranog rastopa i formiranje legura sa podlogom (cirkonijum) pružaju XRD analize radnih elektroda izlaganih produženom elektrotaloženju aluminijuma (Sl.4.3.15. a), b) i c). Nakon formiranja prvog monosloja aluminijuma na cirkonijumu

počinje difuzija u podlogu i novoistaloženi aluminijum pri potpotencijalu obezbeđuje dodatni material za nastavak tog procesa.

Od svih binarnih faznih dijagrama aluminida formiranih sa prelaznim metalima dijagram sistema Zr – Al je među najkomplikovanijim što se vidi na Sl. 2.6 [11, 114]. U njemu se pojavljuje deset jedinjenja od kojih dva (Zr_5Al_3 i Zr_5Al_4) pripadaju visokotemperaturnim fazama, a ostale se pretvaraju u druge faze na povišenim temperaturama. Dijagram se uglavnom sastoji od dvofaznih područja, a jedinjenja se javljaju u heksagonalnoj, ortorombičnoj, tetragonalnoj i kubnoj strukturi. Maksimalna rastvorljivost aluminijuma u cirkonijumu iznosi 26 at.% i to na $1350^{\circ}C$.

U dostupnoj literaturi nismo naišli na izveštaje o elektrotaloženju aluminijuma iz neorganskih rastopa ili iz jonskih rastvora na cirkonijumu pri potpotencijalima i pri natpotencijalima sa kojima bi mogli da poredimo naše rezultate. Godine 2008. objavljen je rad [115] koji se bavi elektrotaloženjem cirkonijuma iz eutektičke smeše $LiF+NaF+ZrF$ na volframu, niklu i grafitu i objašnjava formiranje amorfnih slojeva Ni-Zr blizu površine podloge (nikla). U poslednjih desetak godina objavljeno je nekoliko radova o elektrolitičkom kotaloženju cirkonijuma i aluminijuma iz jonskih rastvora [116-118]. U jednom od tih radova [117], razmatra se i struktura istaložene Al-Zr legure u zavisnosti od hemijskog sastava i temperature. Autori zaključuju da se na sobnoj temperaturi cirkonijum praktično ne rastvara u pck aluminijumu, a da metastabilni čvrsti rastvori Al-Zr pokazuju dobru termalnu stabilnost do $400-450^{\circ}C$. Termalna dekompozicija presićenog čvrtstog rastvora vodi nukleiranju metastabilne $ZrAl_3$ faze uređene u kubnu Ll_2 strukturu ili do ravnotežne $ZrAl_3$ faze uređene u tetragonalnu strukturu. Legure sa više Zr (do 16,6 at.%) su potpuno amorfne. Ovakva područja sa dve faze često se zapažaju u elektrotaloženim legurama aluminijuma sa prelaznim metalima kada koncentracija prelaznog metala prevaziđe granicu presićenosti u pck strukturi čvrtstog rastvora sa Al. Zaobljen kugličast oblik taloga često se veže za amorfne taloge. Njihove slike površine uzoraka [117, 118], dobijene SEM-om veoma su slične našim (Sl.4.3.13, 4.3.16.).

O legurama koje nastaju fizičkim metodama kao rezultat bliskog kontakta tankih slojeva aluminijuma i površine cirkonijuma, što je situacija gotovo identična našoj, može se naći više relevantnih radova. Tanki slojevi aluminijuma i cirkonijuma nanoseni vakuum napanjanjem [119, 120] su pokazali da na temperaturama od $553^{\circ}C$ do $640^{\circ}C$ među njima postoji interdifuzija koja vodi formiranju legura. Tada se formira samo jedna

od mogućih deset (vidi Zr-Al fazni dijagram) i to intermedijarna faza $ZrAl_3$. Autori su tada predložili sled događaja koji vode formiranju navedene legure u difuzionoj zoni:

- a) zasićenje početnog čvrstog rastvora atomima rastvorka,
- b) nukleacija intermedijarne faze ($ZrAl_3$) i
- c) rast novostvorene faze.

Granica rastvorljivosti Zr u Al je na oko $600^{\circ}C$ samo 0,07 at.%, a Al u Zr 1,2 at.%, pa se zato može očekivati da će se početni čvrsti rastvor zasititi prvo aluminijumom.

Lakoća nukleacije $ZrAl_3$ faze uz Al površinu može se objasniti strukturama njihovih rešetaka. Aluminijum ima jednostavnu površinski centriranu kubnu rešetku, sa atomskom udaljenošću prvih suseda od 2,86 Å. $ZrAl_3$ poseduje prostorno centriranu tetragonalnu rešetku tipa DO_{23} . Lako je pokazati da se taj raspored atoma može smatrati malo deformisanom modifikacijom pcc structure. U $ZrAl_3$ strukturi međuatomsko rastojanje Al-Al iznosi 2,80 Å i 2,85 Å što je veoma blizu onome kod čistog aluminijuma. Očigledno je da ugradnja Zr atoma u matricu Al atoma i zauzimanje svoga mesta u uređenom rasporedu mesta vodi formiranju $ZrAl_3$ bez stvaranja značajne energije naprezanja.

Mnogo veća brzina rasta $ZrAl_3$ u odnosu na druge faze najverovatnije je rezultat relativno velikih difuzionih koeficijenata Zr i Al u toj fazi (reda veličine $10^{-8}cm^2/s$ što je neuobičajeno visoko za stehiometrijski uređenu $ZrAl_3$ fazu u kojoj koncentracioni gradijent Zr nije tako veliki). To sugeriše postojanje koncentracionog gradijenta kroz defektnu rešetku koja se formira. Predpostavka je da se kretanjem od kraja bogatog aluminijumom prema kraju bogatom cirkonijumom legura $ZrAl_3$ formira progresivno uvećanjem broja nezauzetih Al mesta u aluminijumovoj subrešetki. Kako je koeficijent difuzije proporcionalan koncentraciji praznih mesta (vakancija) i srednjoj frekvenciji skoka vakancija, logičan je zaključak da se defektnom rešetkom može objasniti uočeni neuobičajeno veliki koeficijent difuzije.

Svaki Al atom u svojoj koordinacionoj ljusci ima osam Al i četiri Zr mesta, dok je Zr atom potpuno opkoljen sa Al mestima. Kao posledica sledi da će slobodno Al mesto, dostupno i Al i Zr atomu, biti verovatnije razmenjeno sa Al atomom nego sa Zr atomom, jer bi ovaj drugi morao da preskoči barijeru sile uređenosti rešetke kao višak na normalnu energetska barijeru zauzimanja Al mesta. Odatle sledi da je difuzioni koeficijent cirkonijuma kroz $ZrAl_3$ fazu manji od aluminijumovog.

U osnovi se sa takvim pristupom legiranja cirkonijuma difuzijom aluminijuma slaže i rad koji opisuje Zr – Al legiranje mehaničkim mešanjem prahova dva metala na sobnoj temperaturi [121]. Autori smatraju da se tokom mehaničkog mešanja (sa kuglama) prahova Al i Zr prvo formira struktura Al sloja na zrnu Zr praha. Zatim se usled daljeg mlevenja Al sloj rastvara i ugrađuje difuzijom u Zr zbog velike negativne entalpije mešanja Al i Zr. To vodi formiranju koncentracionog profila Al unutar Zr i do odgovarajuće promene parametara rešetke i stvaranja metastabilnog neuređenog čvrstog rastvora (dolazi do smanjenja srednje atomske zapremine rešetke za oko 2% u slučaju da je sastav $Zr_{0,85}Al_{0,15}$). Kada se koncentracija Al u Zr poveća iznad 15 at.% Al (do 40 at.% Al) heksagonalna struktura Zr postaje nestabilana i prelazi u staklastu (amorfna faza Zr_3Al). Iznad 50 at.% Al formira se metastabilna površinski centrirana kubna (pck) faza ZrAl.

U nešto novijem radu [122] nanokristalni prahovi ZrAl legure presovani na temperaturama od 76 do 100⁰C, a analizirani na sobnoj temperaturi, pokazuju da i u sastavu od 5 do 35 mas.% Zr u leguri postoji samo metastabilna kubna $ZrAl_3$ LI₂ faza (Pm3m; a = 0,408 nm) koja se javlja i pri procesima naglog očvršćavanja iako fazni dijagram predviđa koegzistenciju aluminijuma sa promenljivim količinama $ZrAl_3$ DO₂₃ faze (prostorna grupa I4/mmm; a = 0,401 nm, c = 1,732 nm). Pretpostavka je da je za nukleaciju jednostavne LI₂ ćelije potrebno manje energije nego za veću i kompleksniju DO₃ strukturu. Male čestice podložne su većoj reaktivnosti i povećanim brzinama difuzije, što smanjuje nukleacionu barijeru LI₂ faze.

U najnovije vreme pojavili su se radovi u kojima se analizira formiranje legura interdifuzijom između cirkonijumovih i aluminijumovih tankih slojeva (filmova), na silicijumu ili grafitu, nanesenih tehnologijom magnetron [123-127]. Filmovi su odgrejavani na 100⁰C do 700⁰C po jedan sat. Interdifuzija između slojeva Al i Zr počinje iznad 200⁰C. Na 250⁰C se primećuju prve uočljive promene strukture višeslojnog sistema, raste brzina interdifuzije i počinje reakcija mešanja Al i Zr slojeva u amorfnu leguru. Na 290⁰C međufaza se sastoji od amorfne Al-Zr legure i kubne $ZrAl_3$ legure. Na 298⁰ i 295⁰C međufazne Al-Zr faze legure prelaze potpuno u polikristalnu smešu heksagonalne gusto pakovane $ZrAl_2$ i kubnu $ZrAl_3$. Pri tome Zr difunduje i brže reaguje sa Al nego što Al difunduje i reaguje sa Zr. Sa povećanjem temperature raste i hrapavost, a posebno iznad 295⁰C.

Koristeći dostupne nam literaturne podatke za poređenje sa našim rezultatima dobijenim tokom elektrotaloženja aluminijuma pri potpotencijalima na cirkonijumu kao formirane legure mogu se kandidovati:

- ortorombna AlZr, prostorne grupe Cmc₂m, parametar rešetke a = 3,36 b = 10,89 Å, c = 4,27 Å, zapremina ćelije 156,30 Å³, četiri najintenzivnije vrednosti vrhova u difraktogramu su za 2θ uglove od 35,01; 36,47; 54,7 i 57,6 stepeni [103, 128] (smeša Zr₂Al₃ i ZrAl u odnosu 2:1);
- heksagonalna AlZr₂, prostorne grupe P6₃/mmc, parametar rešetke a = 4,89 Å, c = 5,93 Å, zapremina ćelije 122,65 Å³, četiri najintenzivnije vrednosti vrhova u difraktogramu su za 2θ uglove od 25,82; 36,76; 37,03 i 53,19 stepeni [103, 129],
- heksagonalna Al₂Zr, prostorne grupe P6₃/mmc, parametar rešetke a = 5,28 Å, c = 8,74 Å, zapremina ćelije 211,17 Å³, četiri najintenzivnije vrednosti vrhova u difraktogramu su za 2θ uglove od 36,52; 33,96; 39,87 i 67,43 stepeni [103, 129],
- heksagonalna Al₃Zr₅, prostorne grupe P6₃/mmc, parametar rešetke a = 8,18 Å, c = 5,70 Å, zapremina ćelije 330,74 Å³, četiri najintenzivnije vrednosti vrhova u difraktogramu su za 2θ uglove od 37,06; 38,47; 55,24 i 59,78 stepeni [103, 130],
- ortorombna Al₃Zr₂, prostorne grupe Fdd₂, parametar rešetke a = 9,60 Å, b = 13,91 Å, c = 5,52 Å, zapremina ćelije 743,64 Å³, četiri najintenzivnije vrednosti vrhova u difraktogramu su za 2θ uglove od 37,33; 32,91; 34,68 i 39,74 stepeni [103, 131],
- tetragonalna Al₃Zr, prostorne grupe 14/mmm, parametar rešetke a = 4,01 Å, c = 17,28 Å, zapremina ćelije 277,74 Å³ [103, 132], najintenzivnije vrednosti vrhova u difraktogramu su za 2θ uglove 37,94 za ravan (114) odnosno 38,78 za ravan (111) kod kubne ćelije 39,74 stepeni [103, 132].

Ovi rezultati XRD analiza naših uzoraka u saglasnosti su sa našim pretpostavkama o formiranju Zr-Al legura elektrotaloženjem aluminijuma iz izabranog rastopa na cirkonijumu pri potpotencijalima. Indikovane legure nastaju interdifuzijom između elektrotaloženog monosloja aluminijuma koji se održava delovanjem potpotencijala i podloge od cirkonijuma. Potvrde ovakvih pretpostavki nalazimo u analiziranim radovima iz dostupne literature.

5.4 Industrijalizacija procesa

Sa postignutim pozitivnim rezultatima formiranja površinskih legura aluminijuma, sledeći logički korak je razmatranje mogućnosti industrijalizacije procesa. Na osnovu procesa izvedenog na skali laboratorijskog istraživanja, sledeća su ograničenja koja se moraju uzeti u obzir:

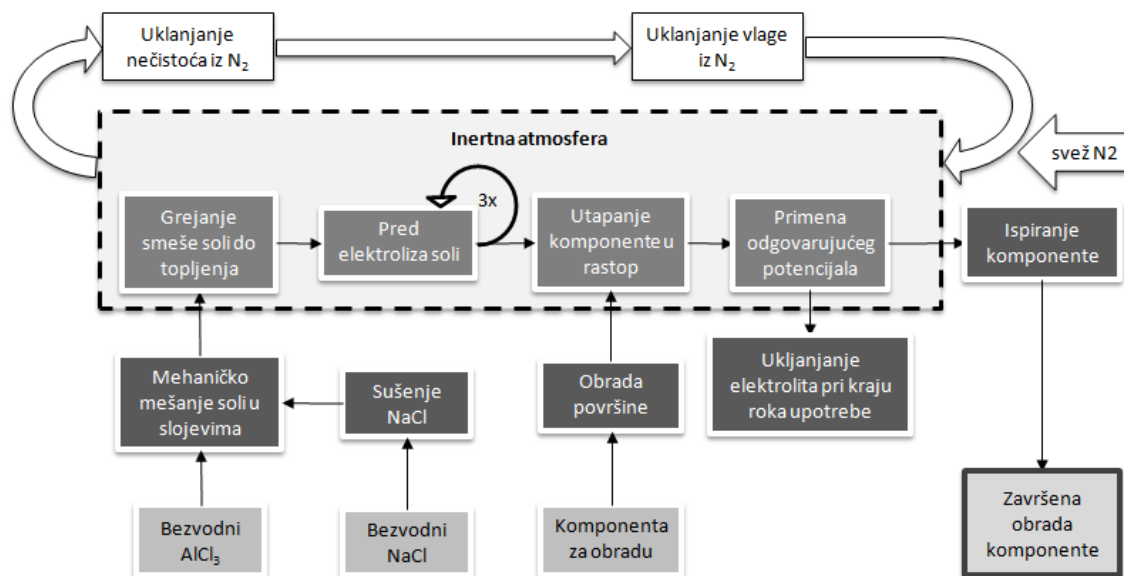
- Glavni sastojak rastopa je aluminijum(III)-hlorid, toksično, vrlo higroskopno jedinjenje, koje i u bezvodnom proizvodnom obliku sa sobom nosi dovoljno vode da poremeti proces;
- Bilo koje izlaganje rastopa atmosferi posle početka zagrevanja soli se mora izvoditi pod inertnim gasom iz koga je filtrirana voda;
- Dobijeni rezultati i ciljni proces su primenjivi samo sa strane faznog dijagrama podloge, tj. podloga će biti noseći metal na koga će se taložiti aluminijum iz rastopa;
- Operativne temperature procesa ne dostižu tačke topljenja komponenti legure;
- Pretpostavljeni koeficijenti difuzije aluminijuma u okviru zadatih faza se smatra niskim, tako da se očekuje da bi za proizvodnju debljih slojeva površinskih legura biti neophodno srazmerno više vremena.

Bezvodni aluminijum(III)-hlorid je na sobnoj temperaturi beli prašak. Pri izlaganju vlazi u atmosferi, čujno se isparava i stvara HCl. Mešanje sa vodom proizvodi žustru, skoro eksplozivnu egzotermnu reakciju [182]. Pri kontaktu sa kožom, očima i plućima, proizvodi iritaciju a i opekotine [183]. Međutim, trenutno se koristi u mnogim industrijama, najčešće kao katalizator u Friedel-Crafts reakcijama i procedure za njegovo bezbedno industrijsko korišćenje su poznate. Shema tehničkog procesa pripreme površinskih legura aluminijuma je prikazana na Sl. 5.4.1. Primene tehnologija su generalno opisane sledećim koracima.

Tehnički čist NaCl unosi se u peć gde se u toku 10 sati na temperaturi od 500°C uklanja svaki oblik vode, a zatim drži u sušnici na 105°C do vremena korišćenja. Proces na višoj temperaturi moguće je obnoviti u slučaju da je udeo vode veći od očekivanog. Neposredno pre upotrebe natrijum-hlorid se hladi do sobne temperature, a zatim unosi u radni reaktor. Dodaje se bezvodni AlCl₃ i formira se smeša sa NaCl. Za proces je neophodan kupovni bezvodni aluminijum-hlorid, jer je odstranjivanje vode iz njega jednostavnim postupcima sušenjem nemoguće (grejanjem i sušenjem se hlorid pretvara

u hidroksid). Potom, smeša se greje do iznad svoje tačke topljenja i drži na 180°C. Kada rastop postigne očekivanu konsistenciju, on se podvrgava pred-elektrolizi. Ovaj proces je neophodan da bi se u potpunosti razdvojile jonske vrste soli koje učestvuju. U našem istraživanju, bilo je neophodno vršiti pred-elektrolizu više puta, tako da se to i ponovo očekuje u industrijskom procesu. Posle ovoga, rastop je spreman za upotrebu. Temperatura u reaktoru se diže na traženu temperature procesa.

Površina komponente (oblik napravljen od metala podloge čiju površinu treba legirati) se mora pripremiti za elektrotaloženje. U zavisnosti od metala komponente, primenjuju se prikladna sredstva za nagrizanje površine i ukljanjanja oksida i drugih nečistoća. Komponenta se povezuje sa električnim spojevima reaktora, uranja u rastop i primenjuje odgovarajući potencijal (teorijski gledano, moguće je primeniti tretman lokalno što određuje površina kontakta sa elektrolitom). Potencijal se primenjuje na predodređeno vreme, posle koga se komponenta vadi iz rastopa i reaktora. Nakon vađenja iz rektora moguće je primeniti i dodatni termički tretman hlađenja u svrhu kontrole difuzije. Posle ispiranja rastopa sa površine komponente, ona je spremna za dalju obradu.



Slika 5.4.1: Shema tehničkog procesa pripreme površinskih legura aluminijuma iz rastopa smeše hloroaluminatnih i natrijum-hloridnih soli.

Za predložen proces površinskog legiranja paladijuma, vanadijuma i cirkonijuma, kritične vrednosti procesa koje bi bilo neophodno ustanoviti su:

- vrednosti radnih potencijala procesa
- radne temperature procesa
- vreme odigravanja procesa

Vrednosti radnih potencijala direktno utiču na završnu strukturu. Tabela 5.2.5 ukazuje na povezanost vrednosti potencijala sa različitim tranzicijama legura. U zavisnosti na to koja se završna legura traži, neophodno je tačno odrediti odgovarajući potencijal. Temperatura procesa utiče na brzinu kretanja čestica u rastopu i time brzinu samog taloženja. Međutim, Tabele 5.2.1 i 5.2.4 jasno prikazuju da temperatura procesa utiče na promene u radnom potencijalu. Tabela 5.2.3 kvantifikuje zavisnost količine naelektrisanja o vremenu procesa pri datom primenjenom potencijalu i temperaturi procesa. Sa ovom informacijom i primenom UPD koncepta prikazanog u SI 2.17, moguće je izračunati količinu taloga za date uslove, što je ključna informacija za predviđanje rezultata taloženja.

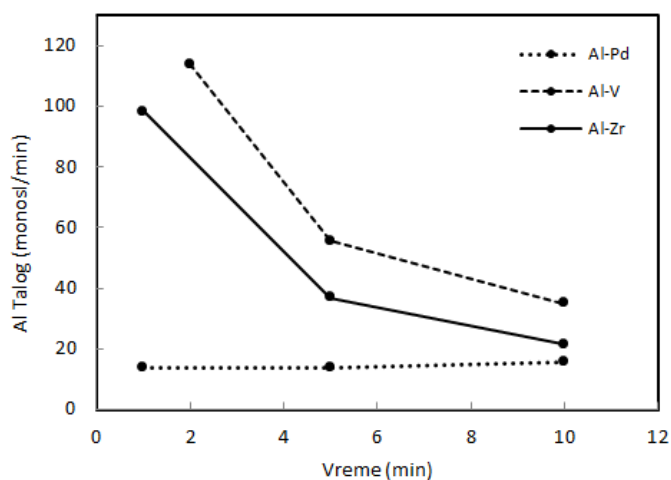
Za date uslove korištene u Tabeli 5.2.3, dobija se stopa taloženja aluminijuma na date podloge, što je prikazano u Tabeli 5.4.1.

Tabela 5.4.1: Količine naelektrisanja ograničene anodnim strujnim talasima, Q ; broj aluminijumovih (111) slojeva istaloženih u minutu; masa aluminijuma istaloženog u minutu; dobijenih nakon različite dužine zadržavanja na izabranom potencijalu izmerene pri temperaturi od 300°C na podlozi od Pd, V i Zr.

<i>Podloga</i>	<i>Temp. Procesa (°C)</i>	<i>Potencijal Procesa (mV vs. Al)</i>	<i>Vreme procesa (min)</i>	<i>Q_{Al} (mA cm⁻²)</i>	<i>Al talog (sl./ min)</i>	<i>Al talog (g Al cm⁻² min⁻²)</i>
Pd	300	0,050	1	16	13,7	15x10 ⁻⁷
			5	81	13,7	15x10 ⁻⁷
			10	182	15,5	17,1x10 ⁻⁷
V	300	0,040	2	267	114	125x10 ⁻⁷
			5	325	55,6	61x10 ⁻⁷
			10	411	35,1	38,6x10 ⁻⁷
Zr	300	0,010	1	115	98,3	108x10 ⁻⁷
			5	216	37	40,6x10 ⁻⁷
			10	250	21,4	23,5x10 ⁻⁷

Sl. 5.4.1 prikazuje promenu u stopi taloženja u odnosu na dužinu procesa za iste uslove. Evidentna je razlika u brzini taloženja aluminijuma pri potpotencijalima za tri podloge i opadanje te brzine sa vremenom taloženja. Kako je rečena brzina direktna posledica brzine interdifuzije u podlogu, očekivano je da ova opada sa dužinom trajanja elektrotaloženja. Brzina sa vremenom najbrže opada u slučaju cirkonijuma, nešto sporije

u slučaju vanadijuma, a najsporije ili gotovo ni malo u slučaju paladijuma. To je u dobroj saglasnosti sa odgovarajućim razlikama u dimenzijama atoma Al i Zr: Al i V; i Al i Pd.



Slika 5.4.1: Promena stope taloženja Al taloga u odnosu na dužinu procesa primenjenog na temperaturi od 300°C pri primenjenim potencijalima na podlozi od Pd, V i Zr.

Ovi podaci i pristup dovoljni su da daju početnu bazu za razvoj tehnologija za pojedinačne parove i njihove pojedinačne legure.

Kao što je već opisano, temperature procesa ne prelaze tačke topljenja komponenata. Na osnovu toga, obrada se može raditi samo sa komponentama koje su u čvrstom stanju. Prednost je da se može raditi na predmetima koji imaju svoj završni oblik, kao i međuproizvodima kao što su limovi, ekstruzije, žice, cevi, itd. Moguće je delove unositi u proces pojedinačno ili se mogu unositi/neprekidno kroz reaktor sa elektrolitom. Oblik i dimenzije reaktora bi bili namenski primenjeni prema tim potrebama. Ponovo, sastav komponenata bi bio od važnosti i bio bi razvijen specifično za ciljani rezultat. Da bi se dobile očekivane legure dobijene u ovom radu, neophodno je da je udeo Pd, V ili Zr bar 90% u komponenti. Dalji razvoj legiranja sa strane faznog dijagrama bogatog aluminijumom je moguć, međutim bilo bi neophodno promeniti sastav rastopa kako bi jonske vrste koje sadrže Pd, V ili Zr bile zastupljene što je van okvira ovog rada.

Kao što se može videti na faznim dijagramima binarnih sistema Al-Pd, Al-V i Al-Zr, broj i uzak raspon koncentracija faza će zahtevati vrlo preciznu kontrolu parametara procesa. Vrlo je moguće da će se parametri procesa morati prilagoditi svakom postrojenju i komponenti koja se obrađuje posebno.

6. ZAKLJUČAK

Ovaj rad je imao cilj da ustanovi mogućnost elektrotaloženja aluminijuma pri potpotencijalima (UPD) na paladijumu, vanadijumu i cirkonijumu iz ekvimolarnih rastopa aluminijum(III)-hlorida i natrijum-hlorida na temperaturama znatno nižim od onih neophodnih za uobičajenu metalurgiju aluminijuma. U slučaju stvaranja taloga predviđeno je da se elektrohemijskim metodama i metodama karakterizacije materijala utvrdi da li dolazi i do pojava formiranja legura.

Primenjenim elektrohemijskim metodama i metodama karakterizacije potvrđeno je elektrotaloženje aluminijuma pri potpotencijalima i formiranje legura sa podlogama od paladijuma, vanadijuma i cirkonijuma u ekvimolarnom rastopu aluminijum(III)-hlorida i natrijum-hlorida, na temperaturama od 200°C, 250°C i 300°C u inertoj atmosferi argona.

1. Na osnovu dobijenih rezultata, dostupnih faznih dijagrama i dostupne literature, utvrđeno je da su formirane sledeće faze:
 - za podlogu od paladijuma: kubna AlPd, heksagonalna Al₃Pd₂ i kubna Al₃Pd₄ faza,
 - za podlogu od vanadijuma: heksagonalna Al₂₃V₄, kubna Al₈V₅ i kubna AlV₃ faza,
 - za podlogu od cirkonijuma: ortorombna AlZr, heksagonalna AlZr₂, heksagonalna Al₂Zr, heksagonalna Al₃Zr₅, ortorombna Al₃Zr₂ i tetragonalna Al₃Zr faza.
2. Legure koje su formirane kao rezultat tehnika elektrotaloženja, proizvedene su pri temperaturama koje su više stotina stepeni niže od temperatura koje su prema postojećim binarnim faznim dijagramima potrebne za njihovo formiranje konvencionalnim termičkim metodama.
3. Opšti parametri za industrijalizaciju procesa su razmotreni. Shema opšteg procesa je identifikovana i parametri rada naznačeni. Iako nije optimalan za masovnu proizvodnju, dati proces se može primeniti konzistentno i repetitivno specijalizovanim primenama gde je cilj razvijanje površinskih legura na već termalno ili mehanički formiranim komponentama od Pd, V ili Zr.
4. Na osnovu dobijenih i izloženih rezultata, zaključak je da su ciljevi postavljeni za ovaj rad postignuti.

7. LITERATURA

1. G. E. Totten, *Handbook Of Aluminum, Volume 1.* , Marcel Dekker, Inc, (2003).
2. J. Perry, *Light Metals Industry*, Temple Press, (1949).
3. J.L. Murray, *Journal Of Phase Equilibria*, 4 (1989), 351-357.
4. D.J. Kenney, H.A. Wilhelm, O.N. Carlson, *Alumium-Vanadium System*. Oak Ridge : Ames Laboratory, (1953).
5. J.L. Murray, *Journal of Phase Equilibria*, 4 (1989) 351-357.
6. S.Boczkal, M.Lech-Grega, J.Morgiel, *Light Metals*, (2014) 261-264.
7. M.E. Kellam, K.G. Mclennan, D. Liang, G.Song, *International Journal Of Hydrogen Energy*, 38 (2013) 9794-9799.
8. K. Kim, T. Hong, *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, 22 (2011) 458-464.
9. M. Poková, M. Cieslar , J. Lacaze, *Metal 2012*, (2012).
10. M. Poková, M. Cieslar, P. Málek, *Metal 2013*, (2013).
11. J. Murray, A. Peruzzi, J.P. Abriata, *Journal of Phase Equilibria*, 13 (1992) 277-290.
12. Knych, M. Piwowarska-Uliazs , P. Uliazs, *Archives of Metallurgy and Materials*, 10.2478 (2014) 56.
13. G. Garza-Elizondo, S. Alkahtani, A. Samuel, F. Samuel, *Light Metals*, (2014) 305-315.
14. W. Hume-Rothery, *J. Inst. Metals*, 35 (1926) 307.
15. W. Hume-Rothery, *The Metallic State*, Oxford, (1931).
16. W. Hume-Rothery, G.W. Mabbott, K. Evans, *Phil. Trans. Roy. Soc*, 233 (1934) 1.
17. W. Hume-Rothery, *Phil. Mag.*, 44 (1953) 1154.
18. W. Hume-Rothery, R.E. Smallman, C.W. Haworth, *The Structure of Metals and Alloys*, The Institute of Metals, London, (1969).
19. R.W. Cahn, *Physical Metallurgy*, North Holland Publishing Company, (1970).
20. O. Kubarchewski, E. L. Evans, *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press (1958) 61.
21. V.D. Jović, R.M. Zejnilović, A.R. Despić, J.S. Stevanović, *J. Appl. Electrochem.*, 18 (1988) 511.
22. L.S. Darken, *Transactions A.I.M.E.*, 175 (1948) 184.

-
23. W. Jost, *Diffusion*, Academic Press NY (1952) 156.
 24. B.S. Radović, R.A.H. Edwards, J.N.Jovičević, *Electroanal. Chem.*, 428 (1997) 113.
 25. B.S. Radović, R.A.H. Edwards, V.S. Cvetković, J.N.Jovičević, *Kovove Mater.*, 48 (2010) 55.
 26. R. Vidu, S. Hara, *Surf. Sci.* 452 (2000) 229.
 27. R. Vidu, N. Hirai, S. Hara, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3 (2001) 3320.
 28. R. Vidu, S. Hara, *J. Electroanal. Chem.*, 475 (1999) 171.
 29. M. Faraday, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 124 (1834) 77.
 30. C.A. Wert, R.M. Thomson, *Physics of Solids*, McGraw-Hill Book Co., New York (1970) 11.
 31. M. Haissinsky, *J. Chim. Phys.*, 43 (1946) 21.
 32. D.B. Knoll, W.F. Schottky., *Z. Phys. Chem.*, 58 (1968) 114.
 33. Haissinsky, M. *Experimentia*, 8 (1952) 125.
 34. K.F. Herzfeld, *Physik. Z.*, 14 (1913) 29.
 35. R.C. Salvarezza, D.V. Vasquez, M.C. Giordano, A.J. Arvia, *J. Electroanal. Chem.*, 213 (1986) 301.
 36. D. Margheritis, R.C. Salvarezza, M.C. Giordano, A.J. Arvia, *J. Electroanal. Chem.*, 229 (1987) 327.
 37. A. Bewick, B. Thomas, *J. Electroanal. Chem.*, 65 (1975) 911.
 38. M. Riedhammer, L.S. Melnicki, S Bruckenstein, *Z. Phys. Chem.*, 111 (1978) 177.
 39. G. Staikov, K. Juttner, W.J. Lorenz, E. Budevski, *Electrochim. Acta*, 23 (1978) 319.
 40. G. J. Salie, *Electroanal. Chem.*, 245 (1988) 1.
 41. M.A. Quiroz, *J. Electroanal. Chem.*, 261 (1989) 409.
 42. J. O'M. Bockris, A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Macdonald, (1970).
 43. K. Jellinek, *Lehrbuch Phys. Chem.*, 4 (1933) 574.
 44. P.F. Antipin, F.A. Alabyshev, B.P. Artomanov, N.A. Barzakovskii, *Elektrokhimia Rasplavlennykh Solei*, O.N.T.I., (1937) 187.
 45. W.H. Hamer, M.S. Malmberg, B. Rubin, *J. Electrochem. Soc.*, 103 (1956) 8.
 46. H.A. Laitinen, C.H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 1015.
 47. V.A. Pleskov, *Uspekhi Khim.*, 16 (1947) 254.
 48. Yu.K. Delimarskii, *Zhur. Fiz. Khim.*, 24 (1950) 875.
 49. I. Ya. Feenberg, A.G. Morachevskii., *Soviet Electrochem.*, 5 (1969) 1585.
 50. H.E. Bartlett, P. Crowther, *Electrochim. Acta*, 15 (1970) 681.

-
51. C.D. Hodgman, R.C. Weast, S.M. Selby, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Co., (1987).
52. Y. Matsuda, Y. Ouchi, H. Tamura, *J. Appl. Electrochem.*, 4 (1974) 53.
53. M.W. Graef, *J. Electrochem. Soc.*, 132 (1985) 1092.
54. B.S. Del Duca, *J. Electrochem. Soc.*, 118 (1971) 405.
55. R.J. Gale, R.A. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.*, 121 (1974) 983.
56. V.D. Jović, J.N. Jovičević, *J. Appl. Electrochem.*, 19 (1989) 275.
57. G. Torsi, G. Mamantov., *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 1439.
58. G. Torsi, G. Mamantov., *Inorg. Chem.*, 10 (1974) 1900.
59. G. Torsi, G. Mamantov, G.M. Begun, *Inorg. Chem. Lett.*, 6 (1970) 553.
60. L.G. Boxall, H.L. Jones, R.A. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.*, 120 (1973) 223.
61. A.A. Fannin, L.A. King, D.W. Seegmille, *J. Electrochem. Soc.*, 119 (1972) 801.
62. P. Rolland, G. Mamantov, *J. Electrochem. Soc.*, 1299 (1976) 123.
63. P. Rolland, G Mamantov, *J. Electrochem. Soc.*, 1 (1976) 123.
64. B.S. Radović, J.N. Jovičević, 11th Yugoslav Symposium on Electrochemistry, Extended Abstracts, Rovinj, Yugoslavia, (1989) 105.
65. D. Pulino-Sagrad, N. Alonso-Falleiros, *Braz. J. Chem. Eng.*, 14 (1997) 2.
66. R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson, *Instrumental methods in electrochemistry*, Ellis Horwood Ltd., John Wiley and Sons, New York (1985).
67. A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications*, John Wiley and Sons, New York, (2001).
68. J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, Wiley, (2004).
69. L.A. Matheson, Nichols. *Trans. Electrochem. Soc.*, 73 (1938) 193.
70. J.E.B. Randles, *Trans. Faraday Soc.*, 44 (1948) 327.
71. A. Sevcik, *Coll. Cheh. Chem. Commun.*, 13 (1948) 349.
72. J. Dogel, *Electrochemical SPM Study of 2D and 3D Phase Formation of Zn at the Ionic Liquid /Au(111) Interface*, Universität Karlsruhe, (2004).
73. M.Z. Hasan, D.F. Unteker, S. Bruckenstein, *J. Electroanal. Chem.*, 42 (1973) 161.
74. K. Gassner, E. Mizera., *J. Electroanal. Chem.*, 125 (1981) 359.
75. B.E. Conway, H. Angerstein-Kozłowska., *J. Electroanal. Chem.*, 113 (1980) 63.
76. D.M.Kolb, M. Przasnyski, H. Gerischer., *J. Electroanal. Chem.*, 25 (1974) 54.
77. A. Bewick, B. Thomas., *J. Electroanal. Chem.*, 84 (1977) 127.

-
78. K. Takanayagi, D.M. Kolb, K. Kambe, G. Lehmpfuhl., *Surface Science*, 100 (1980) 407.
79. A. Bewick, M Fleischmann, H.R. Thirsk., *Trans. Faraday Soc.*, 58 (1962) 2200.
80. L.D.Hanke, *Handbook of Analytical Methods for Materials*, Materials Evaluation and Engineering Inc., New York, (2010).
81. Somasundaran, P., *Encyclopedia of surface and colloid science*, [ur.], Somasundaran, P., Hubbard, A., Taylor & Francis, London (2006).
82. C. R. Brundle, C.A Evans, S. Wilson, *Encyclopedia Of Materials Characterization*, Butterworth-Heinemann, (1992).
83. P. C. Braga, D. Ricci, *Atomic Force Microscopy, Biomedical Methods and Applications*, Humana Press, (2004) 242.
84. L.G. Boxall, H.L. Jones, R.A. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.*, 120 (1973) 233.
85. S.G. Bratsch, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1 (1989) 18.
86. A. Bewick, J.N. Jovičević, B. Thomas, *Faraday Symp. Chem. Soc.*, 12 (1977) 24.
87. H. Bort, K. Jüttner, W.J. Lorenz, G. Staikov, *Electrochim. Acta*, 28 (1983) 993.
88. E. Schmidt, H. Siegenthaler, *J. Electroanal. Chem.*, 150 (1983) 59.
89. Southampton Electrochemistry Group, Ellis Horwood, New York, (1990).
90. H. Gerischer, D.M. Kolb, M. Przasnyski, *Surface Science*, 43 (1974) 6652.
91. D.M.Kolb, M. Przasnyski, H. Gerischer, *J Electroanal. Chem.*, 44 (1973) 63.
92. D.M.Kolb, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, [ur.] C.W. Tobias H. Gerischer, John Wiley & Sons, New York, (1978) 11.
93. A.J. McAlister, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 4 (1986) 368-374.
94. G. V. S. Sastry, C. Suryanarayana, G. van Tendeloo, *Phys. Stat. Sol.*, 73 (1982) 267-278.
95. G.V.S Sastry, C Suryanarayana, *Materials Science and Engineering*, 3 (1981) 193-208.
96. M.Ellner, U. Kattner, B. Predel, *J. Less Common Met.*, 87 (1982) 117-133.
97. A. Bilić, B.V. King, D.J. O'Connor, *Surface Review and Letters*, 3&4 (1999) 399-404.
98. K. Kishi, A. Oka, N. Takagi, M. Nishijima, T. Aruga, *Surface Science*, 460 (2000) 264-276.
99. T. Aruga, K. Kishi, M. Nishijima, *Surface science*, 493 (2001) 325-330.
100. J. E. Kirsch, C. J. Tainter, *Surface Science*, 602 (2008) 943-951.

-
101. L. S. Hung, M. Nastasi, J. Gyulai, J. W. Mayer, *Applied Physics Letters*, 8 (1983) 672-674.
 102. M. Ellner, U. Kattner, B. Predel, *J. Appl. Crystallogr.*, 14 (1981) 212-213.
 103. *ICDD PDF-2*, The International Centre for Diffraction Data, (2003).
 104. *ICDD PDF-2*, 00-029-0065, The International Centre for Diffraction Data, (2003).
 105. *ICDD PDF-2*, 00-029-0066, The International Centre for Diffraction Data, (2003).
 106. *ICDD PDF-2*, 00-053-0564, The International Centre for Diffraction Data, (2003).
 107. N. Jovičević, V. S. Cvetković, Ž. J. Kamberović, J. N. Jovičević, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1 (2013) 106-114.
 108. L.D. Hartsough, R.H. Hammond, *Metall. Trans.*, 1 (1970) 1905-1907.
 109. S.V. Sudareva, V.A. Rassokhin, *Phys. Et. Metallogr.*, 6 54 (1982) 89-97.
 110. *ICDD PDF-2*, 03-065-2085, The International Centre for Diffraction Data, (2003).
 111. *ICDD PDF-2*, 00-007-0360, The International Centre for Diffraction Data, (2003).
 112. *ICDD PDF-2*, 03-065-5142, The International Centre for Diffraction Data, (2003).
 113. N. Jovičević, V. S. Cvetković, Ž. J. Kamberović, J. N. Jovičević, *Int.J.Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 10380-10393.
 114. M. Alatalo, M. Weinert, R. E. Watson., *Physical Review B*, 4 57 (1998) R2009-R2012.
 115. H. Groult, A. Barhoun, H. El Ghallali, S. Borensztjan, F. Lantelmea, *J. Electrochem. Soc.*, 155 2 (2008) E19-E25.
 116. A. Stakenas, L. Simanavičius, A. Šarkis, E. Matulionis, *Chemija (Vilnius)*, 12 3 (2001), 189-194.
 117. T. Tsuda, C. L. Hussey, G. R. Stafford, O. Kongstein, *J. Electrochem. Soc.*, 151 7 (2004) C447-C454.
 118. S. Shiomi, M. Miyake, T. Hirato, *J. Electrochem. Soc.*, 159 4 (2012) D225-D229.
 119. G.V. Kidson, G.D. Miller, *Journal of Nuclear Materials*, 1 12 (1964) 61-69.
 120. K. E. Knipling, D.C. Dunand, D. N. Seidman, *Acta Materialia*, 56 (2008) 114-127.
 121. H. J. Fecht, G. Han, Z. Fu, W.L. Johnson, *J. Appl. Phys.*, 67 4, (1990) 1744-1748.
 122. M.N. Rittner, J.R. Weertman, J.A. Eastman, *Acta mater.*, 44 4, (1996) 1271-1286.
 123. J.K. Ho, K.L. Lin., *J. Appl. Phys.*, 75 5 (1994) 2434-2440.
 124. I.L. Soroka, J. Vegelius, P.T. Korelis, A. Fallberg, S.M. Butorin, B. Hjörvarsson, *Journal of Nuclear Materials*, 401 1-3 (2010) 38-45.

-
125. J. Vegelius, I. L. Soroka, P. T. Korelis, B. Hjorvarsson, S. M. Butorin, *J. Phys.: Condens. Matter*, 23 (2011) 1-7.
 126. Q. Zhong, Z. Zhang, J. Zhu, Z. Wang, P. Jonnard, K. Le Guen, Y. Yuan, J-Michel André, H. Zhou, T. Huo, *Appl. Phys. A*, 109 (2012) 133-138.
 127. Q. Zhong, S. Ma, Z. Zhang, R. Qi, J. Li, Z. Wang, P. Jonnard, *Applied Surface Science*, 279, 15 (2013) 334-342.
 128. *ICDD PDF-2*, 00-048-1378, The International Centre for Diffraction Data, (2003).
 129. *ICDD PDF-2*, 00-048-1384, The International Centre for Diffraction Data, (2003).
 130. *ICDD PDF-2*, 00-012-0674, The International Centre for Diffraction Data, (2003).
 131. *ICDD PDF-2*, 00-048-1383, The International Centre for Diffraction Data, (2003).
 132. *ICDD PDF-2*, 00-048-1385, The International Centre for Diffraction Data, (2003).
 133. E. Raub, K. Muller, *Fundamentals of Metal Deposition*, Elsevier Publishing Co, Amsterdam-New York, (1967).
 134. D. G. Eskin, *Physical Metallurgy Of Direct Chill Casting Of Aluminum Alloys.*, Crc Press, (2008).
 135. J. Grandfield, D. G. Eskin, I. Bainbridge, *Direct-Chill Casting Of Light Alloys: Science And Technology*, Wiley, (2013).
 136. K. Grjotheim, B. J. Welch. *Aluminium Smelter Technology: A Pure And Applied Approach*, Aluminium-Verlag Gmbh, (1997).
 137. T. Tsuda, C.L. Hussey, *Journal Of Mining And Metallurgy Section B Metallurgy*. 1, (2003).
 138. S. Amelinckx, D. Van Dzck, J. Van Landuzt, G. Van Tandeloo, *Electron Microscopy; Principles And Fundamentals*, Wiley, (1997).
 139. E. Raub, K. Muller, *Fundamentals of Metal Deposition*, Elsevier Publishing Co., Amsterdam-New York, (1967).
 140. J. O'M. Bockris, A.R. Despić, *Physical Chemistry*, Eyring, Henderson, Jost, Academic Press, London-New York, (1970) 611 IX-B.
 141. J.A. Harrison, H.R. Thirsk, *Electroanalytical Chemistry*, Marcell Dekker Inc., New York, (1971) 67.
 142. M. Fleischmann, H.R. Thirsk. *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, [ur.] C.W. Tobias, P. Delahay, London, (1963) 3.
 143. A. Despić, K. Popov, *Modern Aspects of Electrochemistry*, [ur.] B. E. Conway J. O'M. Bockris. New York, (1972) 7.

-
144. B.E. Conway, J. O'M. Bockris, *Electrochem. Acta*, 3, (1966), 340.
 145. E. Budevski, *Electrochimica Metallorum*, 2 (1966) 131.
 146. M. Fleischmann, S.K. Rangarajan, H.R. Thirsk, *Trans. Faraday Soc.*, 63 (1967) 1241.
 147. A. Sheludko, G. Bliznakov, *Bul. Academ. Nauk., Ser. Phys*, 2, (1951).
 148. T. Erdey-Gruz, *Kinetics of Electrode Processes*. Adam Higher Ltd., (1972).
 149. J.O'M. Bockris, K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, New York, (1970) 2.
 150. R.A. Markus, *Electrichim. Acta*, 13 (1964) 757.
 151. M. Fleischmann, H.R. Thirsk, *Electrochim. Acta*, 9 (1964) 757.
 152. W.E. Garner, *Disc. Faraday Soc.*, 5 (1949).
 153. W.K. Burton, N. Cabrera, *Disc. Faraday Soc.*, 5 (1949).
 154. S. H. Bransom, W.J. Dunning, B. Millard, *Disc. Faraday Soc.*, 5 (1949).
 155. R. Kaischew, I. Gutzov, *Electrochim. Acta*, 9 (1964) 1047.
 156. W.F. Schottky, *Z. Phys. Chem.*, 31 (1962) 40.
 157. T. Erdey-Gruz, M. Volmer, *Z. Phys. Chem. Leipzig*, 157 (1931) 165
 158. G. Mierke, W.F. Schottky, *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.*, 72 (1967) 517.
 159. G. Eichkorn, F.W. Schitter, H Fischer, *Z. Phys. Chem.*, 62 (1968) 1.
 160. G. Eichkorn, H. Fischer, H.R. Mache, *Ber. Buncenges. Phys. Chem., N.F.*, 75 (1971) 5 482.
 161. G. von Hevesy, *Phys. Z.*, 13 (1912) 715.
 162. M. Haissinsky, *J. Chim. Phys.*, 30 (1933) 27.
 163. L.B. Rogers, D.P. Krause, J.C. Griess, D.B. Ehrilinger, *J. Electrochem. Soc.*, 43 (1946) 21.
 164. L.B. Rogers, D.P. Krause, J.C. Griess, D.B. Ehrilinger, *J. Electrochem. Soc.*, 95 (1949) 33.
 165. L.B. Rogers, H.H. Miller, R.B. Goodrich, A.F. Stemley, *J. Electrochem. Soc.*, 95 (1949) 777.
 166. J.C. Griess, J.T. Byrne, L.B. Rogers, *J. Electrochem. Soc.*, 98 (1951) 447.
 167. S.S. Lord, R.C. O'Neill, L.B. Rogers, *Anal. Chem.*, 26 (1954) 632.
 168. R.C. de Geiso, L.B. Rogers, *J. Electrochem. Soc.*, 106 (1959) 632.
 169. M. Breiter, C.A. Knorr, *Z. Electrochem.*, 59 (1955) 681.
 170. M.M. Nicholson, *J. Am. Soc.*, 79 (1957) 7.

-
171. M.M. Nicholson, *Anal. Chem.*, 32 (1960) 29.
 172. L.B. Rogers, A.F. Stehney, *Trans. Am. Chem. Soc.*, 95 (1949) 25.
 173. T. Mills, G.H. Villis, *J. Electrochem. Soc.*, 100 (1953) 452.
 174. E. Schmidt, H. Siegenthaler, *Helv. Chim. Acta*, 52 (1969) 2245.
 175. E. Schmidt, N. Wuthrich, *J. Electroanal. Chem.*, 28 (1970) 349.
 176. G.W. Tindall, S. Bruckenstein, *Electrochim. Acta*, 16 (1971) 245.
 177. W.J. Lorenz, H.D. Hermann, N. Wuthrich, F. Hilbert, *J. Electrochem. Soc.*, 121 (1974) 167.
 178. D.J. Astley, J.A. Harrison, H.R. Thirsk, *J. Electroanal. Chem.*, 19 (1968) 325.
 179. M.W. Breiter, *J. Electrochem. Soc.*, 114 (1967) 1125.
 180. M.W. Breiter, *J. Electroanal. Chem.*, 19 (1969) 173.
 181. A.R. Nisbet, A.J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, 6 (1963) 332.
 182. A.R. Nisbet, A.J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, 8 (1968) 93.
 183. S.P. Perone, *Anal. Chem.*, 35 (1963) 2091.
 184. R.S. Propst, *J. Electroanal. Chem.*, 16 (1968) 319.
 185. J.W. Bixler, W.F. Stafford, *Anal. Chem.*, 40 (1968) 425.
 186. D.P. Sandoz, R.M. Peekema, H. Freund, C.F. Harrison, *J. Electroanal. Chem.*, 24 (1970) 165.
 187. E. Schmidt, P Moser, W. Riesen, *Helv. Chim. Acta*, 1 (1963) 2285.
 188. E. Schmidt, H.R. Gygax, *Chimia*, 16 (1962) 165.
 189. E. Schmidt, H.R. Gygax, *Helv. Chim. Acta*, 48 (1965) 1178.
 190. E. Schmidt, H.R. Gygax, *Helv. Chim. Acta*, 48 (1965) 1584.
 191. E. Schmidt, H.R. Gygax, P. Boehlen, *Helv. Chim. Acta*, 49 (1966) 733.
 192. E. Schmidt, H.R. Gygax, *Helv. Chim. Acta*, 49 (1966) 1105.
 193. E. Schmidt, N. Wuthrich, *Helv. Chim. Acta*, 50 (1967) 2058.
 194. E. Schmidt, *Helv. Chim. Acta*, 52 (1969) 1763.
 195. E. Schmidt, H.R. Gygax, Y. Cramer, *Helv. Chim. Acta*, 52 (1970) 649.
 196. E. Schmidt, *Helv. Chim. Acta*, 53 (1970) 1.
 197. E. Schmidt, H. Siegenthaler, *Helv. Chim. Acta*, 53 (1970) 321.
 198. E. Schmidt, P. Beutler, W.J. Lorenz, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 75 (1971) 71.
 199. E. Schmidt, N. Wuthrich, *J. Electroanal. Chem.*, 34 (1972) 377.
 200. E. Schmidt, S. Stucki, *J. Electroanal. Chem.*, 39 (1972) 63.
 201. E. Schmidt, N. Wuthrich, *J. Electroanal. Chem.*, 40 (1972) 399.

-
202. E. Schmidt, S. Stucki, J. Electroanal. Chem., 43 (1973) 425.
 203. E. Schmidt, J. Electroanal. Chem., 47 (1973) 441.
 204. B.H. Vasos, H.B. Mark, J. Electrochem. Soc., 13 (1967) 1.
 205. B.J. Bowles, Electrochem. Acta, 10 (1965) 717.
 206. B.J. Bowles, Electrochem. Acta, 10 (1965), 731.
 207. B.J. Bowles, T. E. Granshaw, Phys. Letters, 17 (1965) 258
 208. B.J. Bowles, Nature, 212 (1966) 1456.
 209. B.J. Bowles, Electrochem. Acta, 15 (1970) 737.
 210. S. Bruckenstein, D.T. Vapp, J. Am. Chem. Soc., 90 (1958) 6303.
 211. D.T. Napp, S. Bruckenstein, Anal. Chem., 40 (1968) 1036.
 212. G.W. Tindall, S. Bruckenstein, Anal. Chem., 40 (1968) 1051.
 213. S.H. Cadle, S. Bruckenstein, Anal. Chem., 43 (1971) 1858.
 214. V.A. Vicente, S. Bruckenstein, Anal. Chem., 44 (1972) 297.
 215. S.H. Cadle, S. Bruckenstein, J. Electrochem. Soc., 119 (1972) 1166.
 216. V.A. Vicente, S. Bruckenstein, Anal. Chem., 45 (1973) 2036.
 217. T. Taube, W.J. Lorenz, J. Electroanal. Chem., 25 (1960) 95.
 218. I.C. Raducanu, W.J. Lorenz, Electrochim. Acta, 16 (1970) 1143.
 219. W.J. Lorenz, I. Momutzis, J. Electroanal. Chem., 33 (1971) 121.
 220. F. Hilbert, C. Mayer, W.J. Lorenz, J. Electroanal. Chem., 47 (1973) 167.
 221. W.J. Lorenz, Chem. Ing.-Tech., 45 (1973) 175.
 222. J.W. Schultze, Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 74 (1970) 705.
 223. A.K. Vijh, Surface Science, 46 (1974) 282.
 224. A.K. Vijh, *Electrochemistry of Metals and Semiconductors*, Dekkert, New York, (1973).
 225. D.M. Kolb, H. Gerischer, Surface Science, 51 (1975) 323.
 226. S. Trasatti, Z. Phys. Chem., 98 (1975) 75.
 227. W.J. Lorenz, G. Salie, Z. Phys. Chem., 29 (1961) 390.
 228. W.J. Lorenz, G. Salie, Z. Phys. Chem., 218 (1962) 259.
 229. B.E. Conway, J.O'M. Bockris, Electrochim. Acta, 3 (1961) 390.
 230. B.J. Bowles, Electrochem. Acta, 15 (1970) 589.
 231. A.K. Vijh, Surface Science, 47 (1975) 713.
 232. B.E. Conway, J.O'M. Bockris, Proc. Roy. Soc. Lond., A 248 (1958) 394
 233. J.W. Schultze, K.J. Vetter, J. Electroanal. Chem., 44 (1973) 63.

-
234. F.D. Kopitz, J.W.Schultze, *Electrochim. Acta*, 21 (1976) 337.
235. E. Schmidt, N. Wuthrich, *J. Electrochem. Soc.*, 121 (1974) 1611.
236. A. Bewick, B. Thomas, *J. Electroanal. Chem.*, 85 (1977) 329.
237. D.J. Astley, J.A. Harrison, H.R. Thirsk, *J. Electroanal. Chem.*, 44 (1968) 445.
238. R.A. Adžić, E Yeager, B.D. Cahan, *J. Electrochem.Soc.*, 121 (1974) 474.
239. J. Horkans, B.D. Cahan. E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.*, 122 (1975) 1585.
240. A. Bewick, B. Thomas, *J. Electroanal. Chem.*, 70 (1976) 239.
241. J.W.Schultze, D. Dickermann, *Surface Science*, 54 (1976) 489.
242. D. Dickermann, J.W.Schultze, *Electrochim. Acta*, 22 (1976) 117.
243. J.W.Schultze, F.D. Kopitz, *Electrochim. Acta*, 21 (1976) 327.
244. K. Juttner, W.J. Lorenz, *Z. Phys. Chem., N.F.*, 122 (1980) 163.
245. V.D. Jović, J.N. Jovićević, A.R. Despić, A. Bewick, 32ndISE Meeting, Dubrovnik, Yugoslavia, Extended Abstracts, (1981) Vol.1, 161;
246. J. N. Jovićević, V. D. Jović, A. R. Despić, *Electrochim. Acta*, 29 (1984) 1625.
247. V. D. Jović, J. N. Jovićević, *Electrochim. Acta*, 30, (1985), 1455.
248. L. Bosco, S.K. Rangarajan, *J. Electroanal. Chem.*, 25 (1981) 129.
249. R. Midorikawa, *Denik Kagaku*, 25 (1957) 13.
250. M. Chrenkova-Paucirova, P. Fellner, A. Silny, *Surf. Technol.*, 16 (1982) 15.
251. B.S. Radović, M.G. Pavlović, J.N. Jovićević, 40th ISE Meeting, Kyoto, Japan, September 1989.
252. W. Nernst, *Z. Physik. Chem.*, 4 (1889) 129.
253. G.L. Stafford, C.L. Hussey, *Advances in electrochemical science and engineering*, [ur.] R.C., Kolb, D.M. Alkire.Wiley-VCH, (2002) 275 7.
254. *CRC Handbook of Physics and Chemistry*, Rubber Company, (1988) 12-114.
255. H.B. Merker, H. Schafer, B. Kerbs, *Y. Anorg. Chem.*, 462 (1980) 49-56.
256. *ICDD PDF-2*, 00-017-0891, The International Centre for Diffraction Data, (2003).
257. *ICDD PDF-2*, 00-048-1385, The International Centre for Diffraction Data, (2003).
258. J.F. Grandfield, *Direct-Chill Casting Of Light Alloys: Science And Technology*, Wiley, (2013).
259. *ICDD PDF-2*, 00-048-1385, The International Centre for Diffraction Data, (2003).

BIOGRAFIJA AUTORA



Niko Jovičević rođen je 10.2.1977. godine u Southamptonu, Velika Britanija.

Osnovnu školu završio je u Beogradu 1991. godine. Srednju školu završio 1995. godine u gradu Livonia, država Michigan, SAD.

Avgusta 1995. godine, upisao studije Mašinskog inženjstva na Grand Valley State University u Allendaleu, država Michigan, SAD. Završio studije u avgustu 1999. god, a diploma nostrifikovana 07.11.2008. godine na Univerzitetu u N. Sadu i priznat stručni naziv diplomirani inženjer mašinstva.

Od 1999. do 2004. zaposlen u „Magna International”, Farmington Hills, država Michigan, SAD i odgovoran za dizajn sedišta za vozilo Ford Freestar.

Od 2004. do 2014. zaposlen u „Nissan North America”, Farmington Hills, država Michigan, SAD i odgovoran za dizajn sedišta i vazdušnih jastučića za više vozila marke Nissan u tom periodu.

Od 2014. zaposlen u firmi „Faurecia”, Auburn Hills, država Michigan, SAD u funkciji menadžera nad odsekom za dizajn sedišta za vozila marke Nissan.

Od stranih jezika, profesionalno koristi engleski i srpski.

Do sada objavio 3 naučna rada i 2 saopštenja.

Autor 6 SAD patenata: #7611200, #7195302, #7488026, #8459748, #8740247, #9199558 uz još jedan koji je u procesu priznanja.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а
број индекса

НИКО ЈОВИЋЕВИЋ
ДС – 4034 / 2008

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

„ФОРМИРАЊЕ И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ЛЕГУРА ДОБИЈЕНИХ ЕЛЕКТРОТАЛОЖЕЊЕМ АЛУМИНИЈУМА ПРИ ПОТПОТЕНЦИЈАЛИМА НА ЦИРКОНИЈУМУ, ПАЛАДИЈУМУ И ВАНАДИЈУМУ ИЗ РАСТОПА ЕКВИМОЛАРНЕ СМЕШЕ АЛУМИНИЈУМ(III)-ХЛОРИДА И НАТРИЈУМ ХЛОРИДА“

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

Потпис докторанта

У Београду, _____

Прилог 2.

**Изјава о истоветности штампане и електронске верзије
докторског рада**

Име и презиме аутора **НИКО ЈОВИЋЕВИЋ**
Број индекса **ДС – 4034 / 2008**
Студијски програм **МЕТАЛУРШКО ИНЖЕЊЕРСТВО**

Наслов рада

„ФОРМИРАЊЕ И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ЛЕГУРА ДОБИЈЕНИХ ЕЛЕКТРОТАЛОЖЕЊЕМ АЛУМИНИЈУМА ПРИ ПОТПОТЕНЦИЈАЛИМА НА ЦИРКОНИЈУМУ, ПАЛАДИЈУМУ И ВАНАДИЈУМУ ИЗ РАСТОПА ЕКВИМОЛАРНЕ СМЕШЕ АЛУМИНИЈУМ(III)-ХЛОРИДА И НАТРИЈУМ ХЛОРИДА“

Ментор Проф. др Жељко Камберовић

Потписани/а _____

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

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада. Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанта

У Београду, _____

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

„ФОРМИРАЊЕ И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ЛЕГУРА ДОБИЈЕНИХ ЕЛЕКТРОТАЛОЖЕЊЕМ АЛУМИНИЈУМА ПРИ ПОТПОТЕНЦИЈАЛИМА НА ЦИРКОНИЈУМУ, ПАЛАДИЈУМУ И ВАНАДИЈУМУ ИЗ РАСТОПА ЕКВИМОЛАРНЕ СМЕШЕ АЛУМИНИЈУМ(III)-ХЛОРИДА И НАТРИЈУМ ХЛОРИДА“

која је моје ауторско дело.

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

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

1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

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

Потпис докторанта

У Београду, _____
