

M. D. OBRADOVIĆ<sup>1</sup>, D. R. ĐUROVIĆ<sup>2</sup>,  
A. KOWAL<sup>3</sup>, B. M. PETROVIĆ<sup>4</sup>,  
M. V. STOJANOVIĆ<sup>4</sup>, M. D. MAKSIMOVIĆ<sup>5</sup>  
R. M. STEVANOVIĆ<sup>1</sup>, A. R. DESPIC<sup>1</sup>

Originalni naučni rad  
UDC:669.245'27.054.7=861

## Karakteristike legura Ni-W elektrohemijski taloženih konstantnom i pulsirajućom strujom

*Prevlake legure Ni-W su elektrohemijski taložene iz amonijačno-citratnog elektrolita, na rotirajuću disk elektrodu od čelika, konstantnom i pulsirajućom strujom. Cilj rada je ispitivanje uticaja parametara taloženja, sastava legure i termičkog tretmana na morfologiju i mikrotvrdoću dobijenih prevlaka.*

**Ključne reči:** legura nikal-volfram, elektrohemijsko taloženje, morfologija, mikrotvrdoća

### 1. UVOD

Elektrohemijski taložene legure volframa i molibdena sa metalima grupe gvožđa su interesantne sa aspekta primene s obzirom na njihovu visoku tvrdoću, otpornost na habanje, dobru duktilnost, termičku i korozionu stabilnost [1-6]. U literaturi se pominju kao zamena za prevlake tvrdog hroma [7]. Dobre karakteristike ovih legura se najčešće pripisuju njihovoj sitnokristaliničnoj ili amorfnoj strukturi [1-11].

U cilju dobijanja sitnokristaliničnih prevlaka nikla u elektrolit za taloženje su dodavane površinski aktivne supstance npr. saharin ili volframatne soli [12]. Nanokristalinične prevlake legure Ni-W karakteriše sitnija veličina kristalita od nanokristaliničnih prevlaka nikla i povećanje sadržaja volframa u leguri dovodi do smanjenja veličine kristalita [9,10,13]. Taloženjem pulsirajućom strujom dobijaju se prevlake sa sitnijim kristalitima u odnosu na prevlake taložene konstantnom strujom [14].

Mehanizam taloženja legure Ni-W iz amonijačno-citratnih elektrolita je ispitivan u brojnim radovima, pošto se čist volfram praktično ne taloži iz vodenih rastvora [15-20]. Ovi radovi ukazuju da je sastav legura osetljiv na male promene u sastavu elektrolita za taloženje i parametrima taloženja.

Literaturni podaci ukazuju da prevlake metala i legura, koje su taložene pulsirajućom strujom, imaju manju veličinu kristalita, manju hrapavost, veću duktilnost i mikrotvrdoću, bolju adheziju za substrat i manju gustinu struje korozije u odnosu na legure taložene konstantnom strujom [6,21]. U ovom radu je ispitivan uticaj parametara taloženja konstantnom i pulsirajućom strujom na morfologiju i mikrotvrdoću prevlake Ni-W. Pošto se mikrostruktura i funkcionalne karakteristike mnogih elektrohemijski taloženih prevlaka mogu se menjati termičkom obradom, a zagrevanje usled trenja tokom upotrebe može imati slične efekte, ispitivan je i uticaj termičkog tretmana na morfologiju i mikrotvrdoću prevlake.

### 2. EKSPERIMENTALNI DEO

Legure Ni-W, sa molskim udelom volframa od 0,11 do 0,25, su taložene iz amonijačno-citratnog elektrolita sastava: 0,075 mol dm<sup>-3</sup> NiSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O; 0,20 mol dm<sup>-3</sup> Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O; 0,314 mol dm<sup>-3</sup> limunske kiseline (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>); pH vrednost je podešavana dodatkom rastvora amonijaka do 8,15 (1,3 mol dm<sup>-3</sup>). Legure su taložene na temperaturi 35°C. Čist nikal je taložen iz rastvora istog sastava i pH vrednosti ali bez prisustva volframatnih soli. Legura Ni-W sa malim sadržajem volframa (x(W)=0,03) je taložena iz amonijačno-citratno-borarnog elektrolita sastava: 0,93 mol dm<sup>-3</sup> NiSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O; 0,088 mol dm<sup>-3</sup> NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O; 0,060 mol dm<sup>-3</sup> Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O; 0,68 mol dm<sup>-3</sup> Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>; 0,93 mol dm<sup>-3</sup> NH<sub>4</sub>Cl; 0,50 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>; 0,27 mol dm<sup>-3</sup> KCl i 0,27 mol dm<sup>-3</sup>

Adresa autora: <sup>1</sup>IHTM - Centar za elektrohemiju, Beograd, <sup>2</sup>Institut nuklearnih nauka "Vinča", Beograd, <sup>3</sup>Institute of Catalysis and Surface Chemistry, Krakow, Poland, <sup>4</sup>Vojno-tehnički institut VJ, Beograd, <sup>5</sup>Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

$\text{Na}_2\text{CO}_3$ , pri temperaturi  $55^\circ\text{C}$ . Svi elektroliti su pripremani od hemikalija *p.a.* čistoće i vode koja je prečišćena pomoću "Millipore" kolona (otpornost  $18\text{ M}\Omega$ ).

Radna elektroda za taloženje legura je bila rotirajuća disk elektroda "Tacusell Controvit" sa izmenjivim diskom od čelika (površina  $0,283\text{ cm}^2$ ). Kao referentna elektroda korišćena je zasićena kalomelska elektroda (ZKE) a žica nikla, savijena u obliku spirale, kao pomoćna elektroda (površine oko  $2\text{ cm}^2$ ). Legure su taložene konstantnom i pulsirajućom strujom (srednje vrednosti  $70\text{ mA cm}^{-2}$ ) pri brzini rotiranja elektrode od  $1000\text{ o min}^{-1}$ . Izabrane su vrednosti frekvencije pulsirajuće struje,  $f$ : 2,5; 5; 10 i  $25\text{ Hz}$  (dužina perioda pulsa 0,40; 0,20; 0,10 i  $0,04\text{ s}$ , redom) pri odnosu vremena pauze i vremena katodnog pulsa  $t_o/t_p = 1$ . Izabrane vrednosti odnosa vremena pauze i vremena katodnog pulsa,  $t_o/t_p$ , su: 0,2; 1; 2 i 5 pri  $f = 25\text{ Hz}$ . U primenjenom opsegu parametara pulsirajuće struje dobijene su kompaktne prevlake, zadovoljavajuće adhezije. Za galvanostatsko taloženje legura i polarizaciona merenja korišćeni su potencijostat / galvanostat (PAR-M 273A) sa ugrađenim generatorom funkcija i Stonehart BC 1200 potencijostat / galvanostat sa generatorom funkcija PAR 175. Čist nikal i legure su taloženi do konstantne ukupne količine naelektrisanja od  $108\text{ C cm}^{-2}$ , što je odgovaralo debljini prevlaka većoj od  $15\text{ }\mu\text{m}$ . Sastav legura, taloženih pri istim uslovima i do konstantne količine naelektrisanja od  $21\text{ C cm}^{-2}$ , prikazani su u prethodnom radu [20]. Iskorišćenje struje taloženja je procenjeno i iz priraštaja mase elektrode nakon taloženja prevlake legure i ukupne količine naelektrisanja taloženja, pod pretpostavkom da se sastav legure nije menjao sa promenom podloge. Ovako dobijene vrednosti iskorišćenja struje taloženja bile su bliske vrednostima dobijenim iz odnosa količine naelektrisanja rastvaranja legure i ukupne količine naelektrisanja taloženja.

Pre eksperimenta disk elektroda je polirana silicijum-karbidnim brusnim papirima P400, P800, P1000, P1500. Elektroda je odmašćivana u zasićenom rastvoru NaOH u etanolu, tokom 1 min. Nakon ispiranja u ultrazvučnom kupatilu elektroda je polirana vodenom suspenzijom  $\text{Al}_2\text{O}_3$  veličine zrna 1, 0,3 i  $0,05\text{ }\mu\text{m}$  a zatim ispirana u vodi visoke čistoće u ultrazvučnom kupatilu. Pre taloženja legure čelične disk elektrode su hemijski nagrizane u rastvoru  $\text{H}_2\text{SO}_4$  masenog udela 0,20, tokom 2

min. Na kraju, elektrode su ispirane u vodi visoke čistoće u ultrazvučnom kupatilu.

Termički tretman legura se sastojao od zagrevanja legure u atmosferi azota od sobne temperature do  $450^\circ\text{C}$ , brzinom promene temperature od  $20^\circ\text{C min}^{-1}$ , a zatim održavanjem temperature na  $450^\circ\text{C}$  tokom 2 h.

Difrakcioni spettri X-zraka (X-ray diffraction - XRD) su snimljeni na difraktometru za prah SIEMENS D500 sa Ni-filtrovanim  $\text{CuK}_\alpha$  rentgenskim zračenjem (35 kV and 20 mA), u opsegu uglova  $2\theta$  od  $10$  do  $100^\circ$  kontinualnim brzinom od  $0,02^\circ 2\theta/\text{s}$ .

Za ispitivanje morfologije površine legura korišćen je optički mikroskop (Metaloplan Leitz sa uvećanjem 640 puta). Strukturne karakteristike površine legura su ispitivane metodom mikroskopije atomskih sila (atomic force microscope - AFM) korišćenjem instrumenta Nanoscope E (Digital Instrument) sa silikon-nitridnim Nano-Probes polugom (konstantnom silom  $0,12\text{ N m}^{-1}$ ) i odgovarajućim programom.

Za određivanje tvrdoće dobijenih prevlaka legura korišćena je metoda po Vickersu (Vickers), pomoću aparata za merenje mikrotvrdoće Durimet, uz opterećenje 0,490 i  $0,981\text{ N}$  (0,050 i  $0,100\text{ kg}$ ). Merenje tvrdoće prevlaka je izvedeno u saglasnosti sa standardom za ispitivanje tvrdoće prevlaka [22]. Merenja su vršena između oboda i centra elektrode a prikazane su srednje aritmetičke vrednosti dobijenih merenja.

### 3. REZULTATI I DISKUSIJA

#### 3.1. Uticaj uslova taloženja na sastav legure

Molski udeo volframa u taloženim legurama je u opsegu od 0,03 do 0,25 a koeficijent iskorišćenja struje taloženja je do 0,40. Iskorišćenje struje taloženja i sadržaj volframa u legurama su osetljivi na promene uslova taloženja [20].

Prema faznom dijagramu legure Ni-W nikal i volfram grade čvrst rastvor volframa u niklu sa sadržajem volframa do 0,11 i tri intermetalna jedinjenja  $\text{Ni}_4\text{W}$ ,  $\text{NiW}$  i  $\text{NiW}_2$  [23].

XRD difraktogrami legura taloženih konstantnom i pulsirajućom strujom, sa udelom volframa od 0,14 i 0,25, redom, snimljeni pre i nakon termičkog tretmana, prikazani su na slici 1. Na difraktogramima je prisutan razvučen maksimum

na oko  $44^\circ$ , koji odgovara refleksiji površinski centrirane kubne strukture nikla (1 1 1) dok slabije izraženi maksimumi na  $51, 75^\circ$  mogu ukazivati na prisustvo struktura (2 0 0) i (2 2 0) [13]. Položaji maksimuma na difraktogramima za dobijene legure,  $2\theta$ , i vrednosti parametara kristalne rešetke prikazani su u Tabeli 1. Poznato je da povećanje udela volframa dovodi do pomeranja maksimuma refleksije prema manjim vrednostima, odnosno, dolazi do povećanja parametra kristalne rešetke kao posledica formiranja čvrstih rastvora volframa u niklu [12].

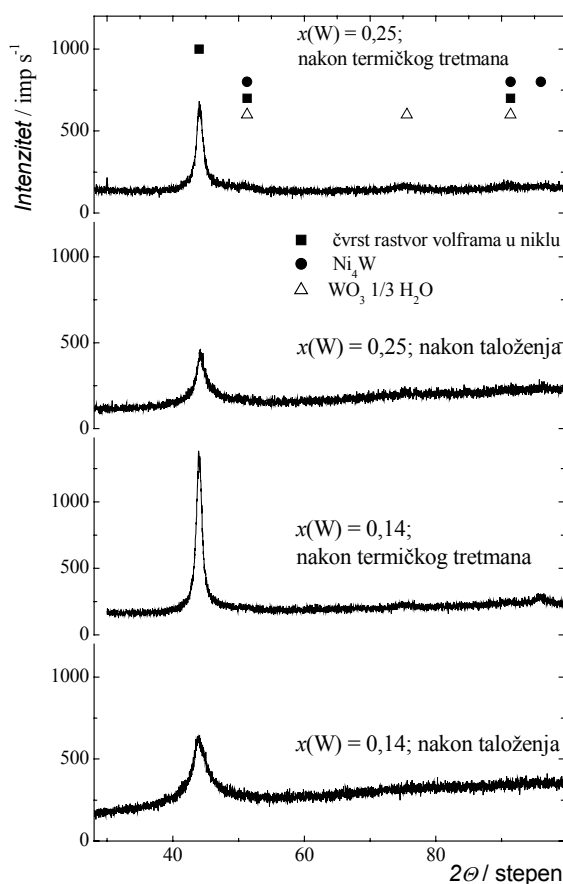
Prema literaturnim podacima parametar kristalne rešetke je proporcionalan sadržaju volframa u leguri [13,24,25]. Na osnovu parametra kristalne rešetke literaturnih podataka za parametre kristalne rešetke metalurški dobijene legure Ni-W [24],  $a$ , procenjeni su udeli volframa u sitno-kristaliničnoj fazi, čvrstom rastvoru volframa u niklu,  $x(W)^*$ , što je takođe prikazano u Tabeli 1.

Veličine kristalita,  $d$ , izračunate su na osnovu širine na polovini visine maksimuma prema Šererovoj (Scherrer) formuli i prikazane su u Tabeli 1.

Tabela 1. Položaj maksimuma na XRD difraktogramu, vrednosti parametara kristalne rešetke, procenjeni sastav kristalinične faze i veličina kristalnog zrna u zavisnosti od molenskog udela volframa i termičkog tretmana

$x(W)$	$t_i/^\circ C$	$2\theta/^\circ$	$a/nm$	$x(W)^*$	$d/nm$
0,14	-	43,98	0,3563	0,11	7,5
0,14	450	44,27	0,3541	0,07	9,2
0,25	-	44,18	0,3552	0,08	5,3
0,25	450	43,98	0,3568	0,12	7,8

Dobijene vrednosti ukazuju da su prevlake sitnokristalinične, sa veličinom kristalita ispod 10 nm. Veličina kristalita u leguri taloženoj pulsirajućom strujom je nešto niža od veličine kristalita za leguru taloženu konstantnom strujom, nezavisno od termičkog tretmana. Niže vrednosti prosečne veličine kristalita u leguri taloženoj pulsirajućom strujom u odnosu na istu vrednost u leguri taloženoj konstantnom strujom mogu biti posledica primene pulsirajuće struje taloženja ali i povećanja udela volframa u leguri.



Slika 1 - XRD difraktogrami Ni-W legura, taloženih pulsirajućom ( $x(W)=0,25$ ) i konstantnom strujom ( $x(W)=0,14$ )

Na difraktogramu se primećuju i manje izraženi maksimumi na  $51, 75$  i  $90^\circ$ , koji mogu da ukazuju na prisustvo oksida volframa,  $WO_3 \cdot 1/3 H_2O$ . Prisutni oksid je verovatno samo na površini legure, nastao usled stajanja legura na vazduhu. Veoma slabo izražen i razvučen maksimum prisutan je na difraktogramu na oko  $96^\circ$ . Nakon termičkog tretmana ovaj maksimum postaje bolje izražen. Prema literaturi [26], prisustvo ovog maksimuma na difraktogramu odgovara prisustvu intermetalnog jedinjenja  $Ni_4W$ , veoma male kristaliničnosti, tetragonalne strukture. Ispitivanja kristalne strukture legure Ni-W, sa udelom volframa od 0,160 do 0,225, metodama proširene apsorpcije X-zraka sitnozrne strukture (Extended X-ray Absorption Fine Structure - EXAFS) i rasipanja X-zraka pri malim uglovima (Small Angle X-ray Scattering - SAXS) su pokazala da je struktura legura slična  $Ni_4W$  fazi, sa prosečnom veličinom kristalita od 2,5 nm [27]. Sa povećanjem temperature termičkog

tretmana iznad 600°C maksimum na oko 96° postaje izraženiji, što što ukazuje na povećanje veličine kristalita Ni<sub>4</sub>W [1,2,5,25,26].

Prema hemijskom sastavu dobijene prevlake predstavljaju presićene čvrste rastvorenje volframa u niklu. Razlika u sastavu legure određene hemijskim putem i procenjene vrednosti udela volframa u sitnokristaliničnom čvrstom rastvoru (Tabela 1) ukazuje na prisustvo dve faze u leguri: čvrst rastvor volframa u niklu i veoma sitnokristaliničnog intermetalnog jedinjenja Ni<sub>4</sub>W. U leguri sa udelom volframa od 0,14, taloženoj konstantnom strujom, procenjena vrednost udela volframa u kristaliničnoj fazi nakon termičkog tretmana je znatno manja od iste vrednosti određene hemijskom analizom. To ukazuje da tokom termičkog tretmana dolazi do koncentrovanja veoma sitnokristaliničnog intermetalnog jedinjenja Ni<sub>4</sub>W u oblasti granica zrna. U leguri sa udelom volframa od 0,25, taloženoj pulsirajućom strujom, sitnokristaliničan čvrst rastvor volframa u niklu je verovatno prisutan u maloj količini. Nakon termičkog tretmana sitnokristaliničan čvrst rastvor volframa je zasićen, sa udelom volframa od 0,12.

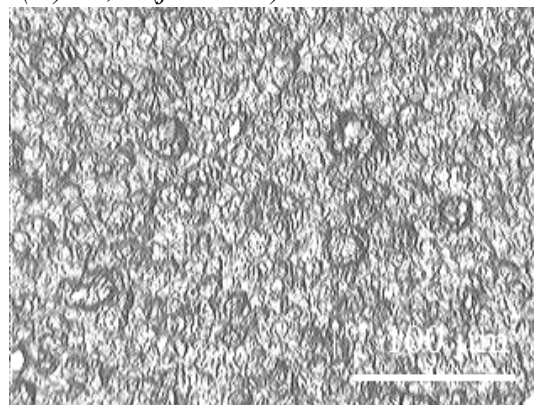
U nekim radovima je prikazano da se elektrohemijским taloženjem legure sa udelom volframa većim od 0,4 može dobiti sistem koji pored čvrstog rastvora volframa u niklu male kristaliničnosti sadrži i intermetalno jedinjenje NiW, ortorombične strukture [16,17]. Dok, legure sa sadržajem volframa od 0,2 do 0,4 su amorfne strukture.

### 3.2. Morfologija Ni-W legura

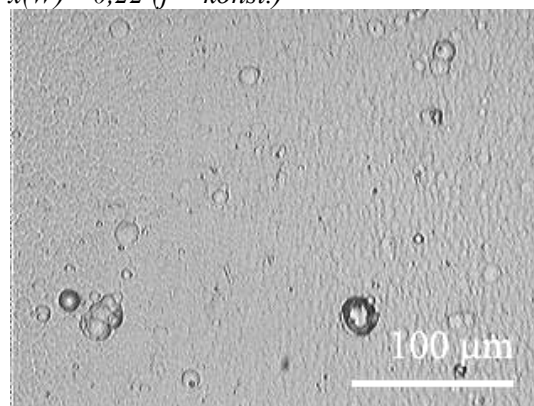
Na slici 2. je prikazana morfologija prevlaka legura Ni-W, ispitivana optičkim mikroskopom.

Na površini legure sa sadržajem volframa od 0,03 (slika 2a) primećuju se strukture sa najvećom veličinom zrna. Povećanje sadržaja volframa u leguri dovodi do smanjenja veličine zrna. Morfologija legura Ni-W sa bliskim udelom volframa, koje su taložene konstantnom i pulsirajućom strujom pri konstantnoj srednjoj vrednosti gustine struje taloženja i ostalim parametrima taloženja, je prikazana na slici 2b i c. Na površini legura taloženih pulsirajućom strujom prisutne su strukture sa sitnijim zrnima (slika 2b) u poređenju sa strukturama prisutnim na površini legura taloženih konstantnom strujom (slika 2a).

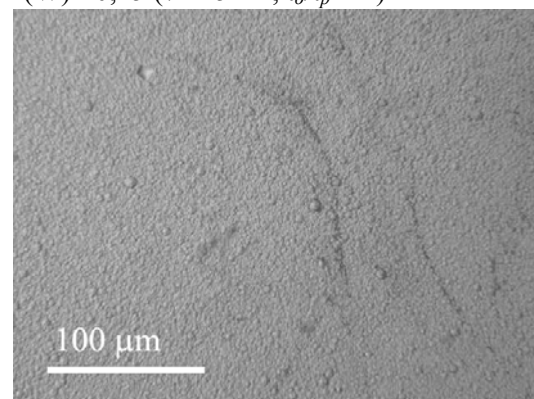
a)  $x(W) = 0,03$  ( $j = konst.$ )



b)  $x(W) = 0,22$  ( $j = konst.$ )



c)  $x(W) = 0,25$  ( $v = 25$  Hz;  $t_o/t_p = 2$ )



Slika 2 - Morfologija Ni-W legura, taloženih: a) i b) konstantnom; c) pulsirajućom strujom.

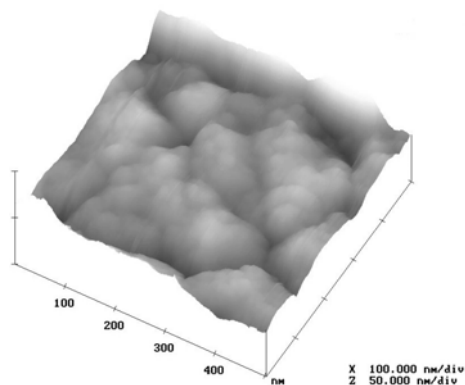
Površina prevlaka legure, prikazane na slici 2a, ukazuje na sitnu, granularnu strukturu ali se primećuju i krupne granule. Krupne granule imaju metalni izgled ali nije isključena mogućnost da predstavljaju kalotu ispod koje se nalazi pora. Naime, tokom dugog taloženja i brzog povećanja zrna u neposrednoj blizini mesta gde su bili zakačeni mehurići vodonika [20], postoji mogućnost da je došlo do zatvaranja pore i formiranja kalote. Ovako formirane krupne granule imaju znatno manji molski udeo volframa u odnosu na

okolna zrna. Veće naprezanje usled prisutnog vodonika u sredini može da dovede do pucanja i odvajanja kalote što kasnije dovodi do intenzivne korozije, kao u slučaju Co-W legure [6]. Broj prisutnih krupnih granula se smanjuje taloženjem legure pulsirajućom strujom kao i sa povećanjem frekvencije i povećanjem odnosa vremena pauze i pulsa.

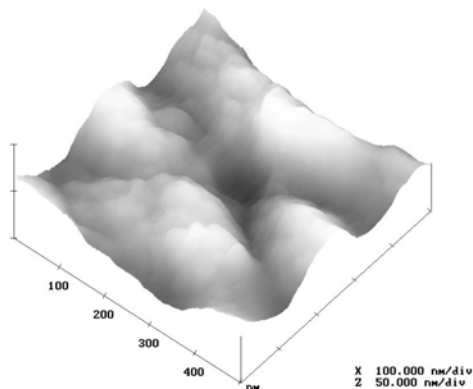
Na površini taloženih legura mogle su se primetiti i pukotine što je ukazivalo na prisustvo naprezanja u prevlaci. Primenom pulsirajuće struje, povećanjem frekvencije taloženja kao i smanjenjem odnosa vremena pauze i pulsa dobijaju se prevlake bez pukotina.

Metode skenirajuće tunelirajuće mikroskopije i mikroskopije atomskih sila omogućavaju visoku osetljivost za ispitivanje površinske morfologije pa je moguće analizirati formiranje kristala i promene u mikrostrukтури [9,28]. Na slici 3 prikazane su tro-dimenzionalne slike površine elektrohemijski taloženih prevlaka legura Ni-W sa različitim sadržajem volframa, koje su snimljene metodom mikroskopije atomskih sila.

a)  $x(W) = 0,25$  ( $\nu = 25$  Hz,  $t_o/t_p = 2$ )



b)  $x(W) = 0,19$  ( $\nu = 25$  Hz,  $t_o/t_p = 5$ )

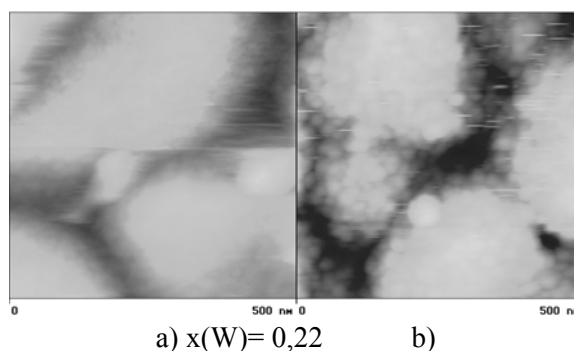


Slika 3 - Trodimenzionalne AFM slike morfologije prevlaka legure Ni-W

Linijska analiza preseka ukazuje da je veličina prisutnih periodičnosti (brda) znatno veća od prosečne veličine kristalita izračunatog na osnovu difraktograma X-zraka (tabela 1). Prisustvo velikih agregata, brda i dolina najčešće ukazuje na strukturu koja je na prelazu od kristalinične prema amorfnoj strukturi [28].

Slike površine legura Ni-W nakon taloženja i nakon termičkog tretmana, snimljene metodom mikroskopije atomskih sila (pogled odozgo), prikazane su na slici 4.

Poređenjem slika može se primetiti da su granice zrna na površini legure izraženije nakon termičkog tretmana i veličina zrna približno odgovara veličini kristalita, određenom na osnovu difraktograma X-zraka legure. To ukazuje da tokom termičkog tretmana dolazi do koncentrisanja intermetalnog jedinjenja u oblasti granica zrna.

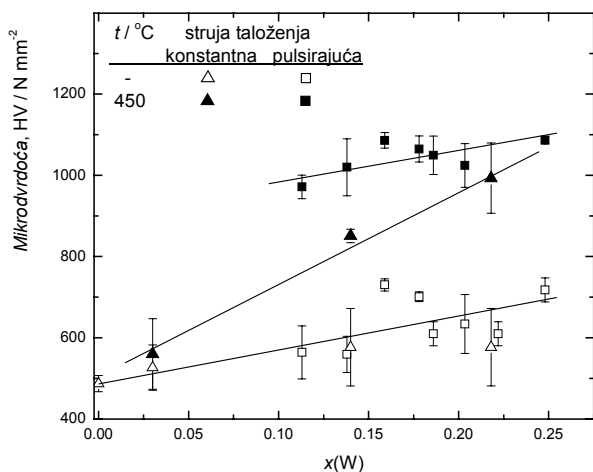


Slika 4 - AFM slike morfologije legure Ni-W: a) nakon taloženja; b) nakon termičkog tretmana

### 3.3. Uticaj sastava legure i uslova taloženja na tvrdoću prevlake

Na slici 5 prikazana je srednja vrednost mikrotvrdoće legura sa standardnom devijacijom, u zavisnosti od udela volframa u leguri i parametara taloženja. Prikazane srednje vrednosti mikrotvrdoće legura su određene neposredno posle taloženja i nakon termičkog tretmana.

Za poređenje je prikazana i tvrdoća prevlake nikla taložene iz elektrolita iste koncentracije kao amonijačno-citratni elektrolit za taloženje legure ali bez prisustva soli volframata. Prema literaturi tvrdoća prevlake nikla ne zavisi od termičkog tretmana [12].



Slika 5 - Mikrotvrdoća taloženih legura u zavisnosti od udela volframa, parametara taloženja i termičkog tretmana

Nakon termičkog tretmana ne dolazi do odvajanja prevlake legure od podloge što se može okarakterisati kao dobro prijanjanje prevlake za podlogu, prema propisanom standardu za određivanje prijanjanja prevlake [29].

Dobijeni rezultati ukazuju da vrednost tvrdoće dobijenih prevlaka raste sa povećanjem sadržaja volframa u leguri, od 500 do 750 N mm<sup>-2</sup>. Dobijene vrednosti mikrotvrdoće prevlaka legura su bliske literaturnim podacima [1, 3, 30, 31].

Nakon termičkog tretmana tvrdoća prevlake legure raste bez obzira da li je legura taložena konstantnom ili pulsirajućom strujom i do 1070 N mm<sup>-2</sup>. Vrednost mikrotvrdoće legura taloženih pulsirajućom strujom je veća od tvrdoće legura taloženih konstantnom strujom. Vrednosti mikrotvrdoće prevlaka legura su uporedive sa vrednostima za prevlake hroma. Prosečna mikrotvrdoća prevlaka hroma, taloženih konstantnom strujom, je 955±26 N mm<sup>-2</sup> a prevlaka taloženih reversnom strujom 971±24 N mm<sup>-2</sup> (određena uz opterećenje 0,981 N) [32, 33].

Prema literaturnim podacima [10] može se uzeti da je tvrdoća nanokristaliničnih prevlaka legura Ni-W zbir tvrdoće kristala nikla visoke čistoće,  $H_o$ , priraštaj tvrdoće usled formiranja čvrstog rastvora,  $\Delta H_{cr}$ , i priraštaja tvrdoće usled smanjenja veličine kristalita,  $\Delta H_{gz}$ , prema jednačini:

$$H = H_o + \Delta H_{cr} + \Delta H_{vk} \quad (1)$$

Priraštaj tvrdoće usled formiranja čvrstog rastvora nastaje u slučajevima kada su veličine atoma različite pa rastvaranje jednog metala u drugom dovodi do formiranja napregnute kristalne rešetke i sa porastom napreznja raste tvrdoća. Ispitivanje tvrdoće prevlake legure Ni-W ukazuje da je priraštaj tvrdoće usled formiranja čvrstog rastvora volframa u niklu zanemarljivo mali u odnosu na priraštaj tvrdoće usled smanjenja veličine kristalita [10].

Prema Hal-Pečovoj (Hall-Petch) zavisnosti priraštaj tvrdoće usled smanjenja veličine kristalita je u recipročnoj zavisnosti od veličine kristalita, prema jednačini:

$$\Delta H_{vk} = \frac{k}{\sqrt{d}} \quad (2)$$

gde je:  $k$  konstanta materijala a  $d$  veličina kristalita. Tako, smanjenje veličine kristalita do kritične vrednosti,  $d_c$ , dovodi do povećanja tvrdoće, a dalje smanjenje dovodi do smanjenja tvrdoće usled klizanja po granicama zrna. Kritična vrednost veličine kristalita ispod koje dolazi do smanjenja mikrotvrdoće je prema nekim radovima oko 8 nm [1, 30], odnosno 4,5 nm [10]. Razlika i smanjenje kritične vrednosti veličine kristalita su pripisani povećanju rastvorljivosti volframa u niklu, što doprinosi povećanju otpornosti na klizanje na granici zrna [10].

Veličina kristalita u prevlaci sa maksimalnim sadržajem volframa (0,25, tabela 1) je 5,3 nm nakon taloženja i 7,8 nm nakon termičkog tretmana. Polazeći od pretpostavke da je veličina kristalita linearno zavisna od sadržaja volframa u oblasti dobijenog sastava legura, povećanje mikrotvrdoće prevlaka sa povećanjem udela volframa u leguri ukazuje da je veličina kristalita u dobijenim legurama iznad kritične vrednosti. Tako da se izvesna odstupanja zavisnosti mikrotvrdoće prevlake od pravolinijske zavisnosti najverovatnije mogu pripisati dodatnom uticaju, kao što je poroznost prevlake.

Za presićene rastvore je karakteristično da nakon termičkog tretmana dolazi do povećanja tvrdoće usled izdvajanja veoma sitnozrnog intermetalnog jedinjenja. Tako je ispitivanje tvrdoće metalurški dobijene legure Ni-W, sa udelom volframa od 0,20, pokazalo da nakon termičkog tretmana dolazi do povećanja tvrdoće usled izdvajanja veoma sitnozrnog intermetalnog jedi-

njenja Ni<sub>4</sub>W, a kada se na višim temperaturama izdvoje kristaliti Ni<sub>4</sub>W dolazi do smanjenja tvrdoće [31]. Rezultati analize difraktograma X-zraka dobijenih prevlaka legura (slika 1) su saglasni sa pretpostavkom da je povećanje tvrdoće prevlake nakon termičkog tretmana posledica izdvajanja veoma sitnokristaliničnog intermetalnog jedinjenja Ni<sub>4</sub>W.

#### 4. ZAKLJUČAK

Elektrohemijskim taloženjem legura Ni-W iz amonijačno-citratnog elektrolita, konstantnom i pulsirajućom strujom, dobijene su prevlake sa sadržajem volframa do 0,25 molskih udela. Prema analizi difraktograma X-zraka dobijene legure sadrže čvrst rastvor volframa u niklu i veoma sitnokristalinično intermetalno jedinjenje Ni<sub>4</sub>W. Prisustvo čvrstog rastvora volframa u niklu sa veličinom kristalita do 10 nm (prema Šererovoj formuli) i veoma sitnozrne strukture intermetalnog jedinjenja Ni<sub>4</sub>W, ukazuju da je struktura prevlake na prelazu između kristalne i amorfne. To potvrđuje i detaljna analiza morfologije metodom mikroskopije atomskih sila.

Ispitivanja morfologije prevlaka su pokazala da prevlake legura Ni-W, taložene pulsirajućom strujom sadrže sitnije granulaste strukture, a manje pukotina i naprezanja u odnosu na prevlake taložene konstantnom strujom.

Mikrotvrdoća prevlaka legura Ni-W raste sa povećanjem sadržaja volframa u leguri što je najverovatnije posledica smanjenja veličine kristalita. Tokom termičkog tretmana na 450°C dolazi do znatnog povećanja mikrotvrdoće legura što je posledica koncentrisanja veoma sitnokristaliničnog intermetalnog jedinjenja Ni<sub>4</sub>W u oblasti granica zrna. Tvrdoća legura dobijenih taloženjem pulsirajućom strujom nakon termičkog tretmana je veća od tvrdoće legura taloženih konstantnom strujom i bliska vrednosti mikrotvrdoće prevlake tvrdog hroma.

#### ZAHVALNICA

*Zahvaljujemo se Srpskoj Akademiji Nauka i Umetnosti, Poljskoj Akademiji Nauka, kao i Ministarstvu nauke i zaštite životne sredine Republike Srbije (Projekat H-1821) za finansiranje ovog rada.*

#### LITERATURA

- [1] T. Yamasaki, P. Schloßmacher, K. Ehrlich, Y. Ogino, *NanoStructured Materials*, **10** (1998) 375-388..
- [2] P. Schloßmacher, T. Yamasaki, *Mikrochim. Acta*, **132** (2000) 309-313.
- [3] T. Yamasaki, *Mikrosystemtechnik*, **90** (2000) 2603-2606.
- [4] T. Nasu, M. Sakurai, T. Kamiyama, T. Usuki, O. Uemura, T. Yamasaki, *J. Non-cryst. Solids*, **312-314** (2002) 319-322.
- [5] F. Yang, Y. Guo, L. Huang, S. Xu, S. Zhou, *Chin. J. Chem.*, **22** (2004). 228-231.
- [6] M. Donten, Z. Stojek, *J. Appl. Electrochem.*, **26** (1996) 665-672.
- [7] R.M. Krishnan, C.J. Kennedy, S. Jayakrishnan, S. Sriveeraraghavan, S. R. Natarajan, *Metal Finishing*, July (1995) 33-39.
- [8] M. Donten, Z. Stojek, H. Cesiulis, *J. Electrochem. Soc.*, **150** (2000) C95-C98.
- [9] Y. Wu, D. Chang, D. Kim, S. Kwon, *Surf. Coat. Technol.*, **173** (2003) 259-264.
- [10] C.A. Schuh, T.G. Nieh, H. Iwasaki, *Acta Materialia*, **51** (2003) 431-443.
- [11] R. Schwaiger, B. Moser, M. Dao, N. Chollacoop, S. Suresh, *Acta Materialia*, **51** (2003) 5159-5172.
- [12] T.A. Alyokhina, I.A. Shoshina, A.L. Rotinyan, *Zhurn. Priklad. Khim.*, **63**, (1990) 2419-2423.
- [13] H. Wang, S. Zao, S. Matsumura, *Surf. Coat. Technol.*, **157**, p. 166-170, 2002.
- [14] N.S. Qu, D. Zhu, K.C. Chan, W.N. Lei, *Surf. Coat. Technol.*, **168** (2003) 123-128.
- [15] A. Brenner, **Electrodeposition of Alloys; Principles and Practise**, Academic press, New York, 1963, 347.
- [16] O. Younes, L. Zhu, Y. Rosenberg, Y. Shacham-Diamand, E. Gileadi, *Langmuir*, **17** (2001) 8270 - 8275.
- [17] O. Younes, E. Gileadi, *J. Electrochem. Soc.*, **149** (2002) C100-C111.
- [18] M. Obradović, J. Stevanović, R. Stevanović and A. Despić, *J. Electroanal. Chem.*, **491** (2000) 188-196.
- [19] M. D. Obradović, R. M. Stevanović, A. R. Despić, *J. Electroanal. Chem.*, **552C** (2003) 185-196.



- [20] M. D. Obradović, G.Z. Bošnjakov, R. M. Stevanović, M. D. Maksimović, A.R. Despić, *Surf. Coat. Technol.*, u štampi, 2005.
- [21] K. I. Popov, M. D. Maksimović, **Modern Aspects of Electrochemistry**, Vol. 19, Eds. R.E. White, J. O'M. Bockris i B. E. Conway, Plenum Press, New York, 1989, 3-250.
- [22] JUS ISO 4516, Metalne i srodne prevlake – Ispitivanje mikrotvrdoće po Vickersu i Knupu, 1993.
- [23] P. Gustafson, *Calphad*, **11** (1988) 277.
- [24] W. B. Pearson, **A handbook of lattice spacing and structures of metals and alloys**, Pergamon Press, London, 1958, 794.
- [25] M. Donten, *J. Solid State Electrochem.*, **3** (1999) 87-96.
- [26] G. Graef, K. Anderson, J. Groza, A. Palazoglu, *Materials and Sci. and Engineering*, **B41** (1996) 253-257.
- [27] T.o Nasu, M. Sakurai, T. Kamiyama, T. Usuki, O. Uemura, K. Tokumitsu, T. Yamasaki, *Materials Science and Engineering A*, 375-377 (2004) 163-170.
- [28] L. Zhu, O. Younes, N. Ashkenasy, Y. Shacham-Diamand, E. Gileadi, *Appl. Surf. Sci.*, **9432** (2002) 1-14.
- [29] SNO 2334, **Prevlaka hemijskog nikla**, VTI, Beograd, 1990.
- [30] H. Cesiulis, A. Baltutiene, M. Donten, M.L. Donten, Y. Stojek, *J. Solid State Electrochem.*, **6** (2002) 237-244.
- [31] N. S. Mishra, DC. D. Singh, S. Ranganathan, *J. Mater. Sci.*, **27** (1992) 1599-1607.
- [32] B. Petrović, T. Kostić, *J. Serb. Chem. Soc.*, **65** (2000) 55-63.
- [33] B. Petrović, T. Kostić, *J. Serb. Chem. Soc.*, **65** (2000) 65-72.

## SUMMARY

### PROPERTIES OF NI-W ALLOYS ELECTROCHEMICALLY DEPOSITED BY DIRECT AND PULSE CURRENT

*The Ni-W alloys were electrochemically deposited from a ammonia-citrate electrolyte on rotation disc electrode with a replaceable steel disc, by direct and pulsed current. The aim of the paper is investigations of parameters of deposition, structure of alloys and temperature treatment on morphology and microhardness of alloys.*

**Key words:** *nickel-tungsten alloys, electrochemical deposition, morphology, microhardness*