

¹MILORAD TOMIĆ, ²LJUBICA PAVLOVIĆ,
³VESNA MAKSIMOVIĆ, ⁴KONSTANTIN POPOV,
²NEBOJŠA NIKOLIĆ, ¹MIOMIR PAVLOVIĆ

Originalni naučni rad
UDC:621.357.2-034.3:621.762.2=861

Morfologija bakarnog praha dobijenog različitim režimima elektrolize

Ispitivan je uticaj različitih režima elektrolize (konstantna i reversna struja) na morfologiju bakarnog praha. Morfologija istaloženog bakarnog praha je proučavana pomoću skening elektronskog mikroskopa (SEM). Diskutovan je efekat katodne i anodne amplitudne gustine struje, odnos katodnog i anodnog vremena kao i vremena katodnog taloženja i anodnog rastvaranja. Pokazano je da parametri koji određuju oblik talasa reversne struje određuju i mikromorfologiju čestica istaloženog bakarnog praha.

UVOD

Prah je definisan kao fino usitnjena čvrsta materija čija je najveća čestica manja od 1 mm u najvećoj dimenziji [1]. Čestica se definiše kao najmanja jedinica praha. Prahovi pokazuju ponašanje između čvrste, tečne, pa i gasovite faze. Pod uticajem gravitacije prahovi su tečljivi i nastoje da ispune zapreminu posude (ili da ispune šupljine), pa se u ovom slučaju ponašaju kao tečnosti. S druge strane, imaju mogućnost kompresije kao gasovi. Međutim, kompresija metalnih prahova je nepovratna, kao plastična deformacija metala.

Osobine praha kao celine zavise od osobina čestice, a najvažnije osobine čestica su oblik i dimenzija. Zavisno od postupka proizvodnje i prirode metala ili legure, dobijaju se čestice (granule) različitog oblika [1,2].

Oblik se identifikuje direktnim posmatranjem: golim okom, lupom, optičkim ili elektronskim mikroskopom (u zavisnosti od veličine čestica). Treba obratiti pažnju da individualne čestice imaju tendenciju da "leže" na njihovim užim pljosnima (debljina), tako da ono "što se vidi" je najčešće njihov najveći presek.

Većina zaključaka koji su značajni za prah mogu se proceniti iz veličine (dimenzija) i oblika čestica. Osnova za analizu može biti bilo koja od očiglednih geometrijskih veličina kao što su: realna površina, projektovana površina, maksimalna dimenzija, minimalni poprečni presek ili zapremina. Dimenzije sferne čestice se lako određuju za razliku od dimenzija kod izduženih globularnih, nepravilnih i drugih. Znajući da je elektrolitički dobijeni

prah uglavnom nepravilnog (dendritičnog) oblika, jasno je zašto je teško definisati izraz "veličina", jer se jedino sferne (okrugle čestice) mogu definisati samo prečnikom.

Rad sa prahovima, koji se sastoje od čestica, podrazumeva da se moraju ispitati osobine ne samo individualnih čestica nego i zajedničke osobine praha kao celine, kao i korelacije između njih.

Raznovrsnost zahteva koji se postavljaju u zavisnosti od oblasti njihove primene a takođe i osobina samih metala, objašnjavaju postojanje različitih metoda proizvodnje prahova. Pri tome fizičke, hemijske i tehnološke osobine prahova takođe zavise od metode dobijanja praha. Tako, na primer, prahovi koji imaju isti hemijski sastav, ali različite fizičke karakteristike imaju različite tehnološke osobine, što zahteva različite uslove za izradu proizvoda iz njih.

S druge strane, konkretan postupak je određen i ekonomskim aspektom, tj. cenom koštanja praha, cenom njegove dalje prerade, stepenom čistoće i mogućnošću dobijanja praha sa potrebnim fizičkim, električnim ili magnetnim karakteristikama.

Uzimajući sve ovo u obzir jasna je neophodnost postojanja većeg broja metoda za proizvodnju metalnih prahova, legura i jedinjenja. Danas su mnoge metode već našle široku primenu u industriji (mehaničke, redukcija iz oksida i jedinjenja, elektrolitičke i dr.), a neke se nalaze u stadijumu laboratorijskog i poluindustrijskog razvoja.

I sa naučnog, i sa komercijalnog (proizvodnog) aspekta postoji veliko interesovanje za amorfnim i nano-kristalnim prahovima. Oni su obično ispod mikrometarskih dimenzija a koriste se kako za proizvodnju sinterovanih materijala, tako i za druge svrhe kao što su magnetne informativne memorije ili katalizatori. Proizvode se varijetatom raznih procesa, uključujući i hemijske metode kao što su: reakcija gasne faze, isparavanje i kondenzacija.

Adresa autora: ¹Tehnološki fakultet, Zvornik, Republika Srpska, ²IHTM-Centar za elektrohemiju, Beograd, ³Institut za nuklearne nauke, "Vinča", Vinča, ⁴Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Nasuprot procesima koji primenjuju mehaničku dezintegraciju, ovi procesi omogućavaju ne samo da se proizvedu prahovi sa regulisanom veličinom zrna, nego da se regulišu i osobine praha koje su relevantne za njegovu krajnju primenu.

Postojeće metode dobijanja prahova mogu se podeliti na dve osnovne grupe: mehaničke i fizičko-hemijske metode.

U mehaničke metode dobijanja prahova spadaju: drobljenje i mlevenje, atomizacija rastopa metala i legura, granulacija i obrada metala rezanjem. Kao rezultat primene mehaničkih metoda dobijanja prahova, polazni materijal se dejstvom spoljašnjih sila usitnjava bez izmene hemijskog sastava.

U fizičko-hemijske metode dobijanja prahova treba ubrojati: redukciju oksida ili soli, elektrolizu vodenih rastvora soli ili rastopa, disocijaciju karbonila, isparavanje i kondenzaciju, interkristalnu koroziju, elektroeroziju, redukciju iz rastvora cementaciju) i termodifuziono zasićavanje. Pri dobijanju prahova ovim metodama dolazi do fizičko-hemijskih promena polaznog materijala. Pri tome se krajnji proizvod, po pravilu, razlikuje od polaznog materijala po hemijskom sastavu.

Elektrolitička metoda dobijanja prahova ima niz prednosti u poređenju sa drugim metodama proizvodnje prahova. U te prednosti treba svrstati visoku čistoću dobijenog praha i njegove visoke tehnološke karakteristike (moć presovanja i sinteabilnost). U nizu slučajeva za dobijanje metalokeramičkih proizvoda koriste se isključivo prahovi dobijeni elektrolizom, na primer: pri izradi samopodmazujućih ležajeva i magnetnih materijala.

Elektrolizom je moguće uspešno proizvesti prahove oko 60 metala. Danas se elektrolizom vodenih rastvora i rastopa dobijaju prahovi bakra, srebra, železa, cinka, nikla, kadmijuma, olova, kalaja, antimona, titana, cirkonijuma, vanadijuma, tantalata, urana, torijuma i dr. Većina metala se dobija primenom rastopljenih elektrolita a oko 20 metala može da se istaloži iz rastvora [1,2].

Kao što je već naglašeno, elektrolitički proizvedeni prahovi imaju visoku čistoću i vrlo su "aktivni" tokom sinterovanja. Međutim, imaju sledeće nedostatke:

- proces zahteva prečišćavanje da bi se izdvojile rezidualne nečistoće iz elektrolita, posebno rezidui soli posle elektrolize rastopljene soli;
- cena elektrolize koja je često visoka;
- proces se ograničava na proizvodnju metalnih prahova u čistom obliku, jer ovom metodom nije moguće proizvesti legirane prahove.

Rezultujući oblik čestica taloga uglavnom je određen brzinom nukleacije i koncentracijom ato-

ma metala koji se taloži. Velike brzine nukleacije i visoke koncentracije metala uobičajeno dovode do glatkih i gustih taloga. Elektroliti kao npr.: rastopljene soli, teže da oblikuju krupne dendritne forme. Da bi se osiguralo direktno taloženje praha na katodi pri visokim strujnim iskorišćenjima treba da budu zadovoljeni određeni uslovi.

Poslednjih godina je pokazano [3-29] da je variranjem sastava elektrolita i režima elektrolize moguće dobiti prahove sa širokim dijapazonom osobina kao i predvideti odlučujuće karakteristike prahova koje su od vitalne važnosti za kvalitet praha i odgovarajuću namenu. U zavisnosti od uslova elektrolize, a takođe od prirode metala koji se taloži, mogu se dobiti tri vrste katodnih taloga [30]:

1) Čvrsti krti talozi u vidu gustih slojeva, krljušti ili razgranatih kristala, koji se mrve u prah;

2) Meki sunderasti talozi (konglomerati sitnih kristala) koji se lako usitnjavaju trljanjem;

3) Rastresiti (crni) talozi, koji predstavljaju visoko-disperzne prahove.

Prva vrsta taloga dobija se kada pri elektrolizi postoji velika koncentracija jona vodonika u elektrolitu, kada je mali sadržaj jona metala i velika gustina struje. Osim režima elektrolize i sastava elektrolita, procesu dobijanja čvrstih krtih taloga može doprineti dodavanje elektrolitu specijalnih dodataka (glicerina, amonijak, čvrsto mazivo i dr.).

Druga vrsta taloga - *sunderasti talozi* – izdvajaju se pri niskim gustinama struje. Sklonost ka obrazovanju sunderastih taloga primećuje se kod cirkonijuma, cinka, kadmijuma, kalaja, olova, antimona i dr. Osim malih gustina struje, obrazovanju sunderastih taloga doprinosi pH-vrednost elektrolita, smanjenje koncentracije jona metala u elektrolitu, postojanje primesa jona metala koji su elektro pozitivniji od metala koji se taloži i postojanje nekih oksidansa (vodonik-peroksida, nitrata i dr.). Uticaj temperature na proces izdvajanja taloga različit je za razne metale.

Treća vrsta taloga (crni) se može dobiti elektrolizom, kako iz vodenih rastvora, tako i iz rastopljenih elektrolita strujom velike gustine.

Od tri vrste taloga koji se dobijaju elektrolizom i primenjuju za dobijanje visoko disperznih prahova, najpogodniji su talozi koji su dobijeni pri visokim gustinama struje. Krti čvrsti talozi zahtevaju dopunsko mlevenje a ponekad zagrevanje i mlevenje. Sunderasti talozi koji se dobijaju pri malim gustinama struje, takođe zahtevaju dopunsko mlevenje. Osim toga, njihovo dobijanje praćeno je uticajem faktora koji vrše oksidaciju pri elektrolizi, zbog čega takvi talozi uvek sadrže znatnu količinu oksida koji su nepoželjni pri korišćenju prahova.

Rastresiti katodni prahovi, koji se dobijaju pri velikim gustinama struje mogu biti u potpunosti slobodni od oksida i ne zahtevaju ni mlevenje, ni zagrevanje i predstavljaju skoro gotov produkt. Ali, sa druge strane, pri relativno velikim gustinama struje mogu se dobiti veoma gusti talozi (aglomerati čestica). Zbog toga je potrebno poznavanje uslova elektrolize za dobijanje jedne ili druge vrste katodnih taloga.

Bakar je proučavan daleko više od bilo kog drugog metala i sa teoretske i sa praktične tačke proizvodnje praha. Takodje je industrijska proizvodnja bakarnog praha elektrolitičkim putem daleko veća od proizvodnje bilo kog drugog metalnog praha [3,31]. Bakarni prahovi proizvedeni elektrolizom su visoke čistoće a moguće ih je proizvesti u širokom opsegu osobina tako da mogu da zadovolje mnoge zahteve. Čestice elektrolitičkog bakarnog praha imaju prvenstveno dendritični oblik. Specifična površina prahova je velika ($800-2500 \text{ cm}^2/\text{g}$) a nasipna masa se kreće u opsegu ($0.4-4.7 \text{ g/cm}^3$) [31-34].

Generalno uzevši, bakarni prahovi se dele na "teške" [nasipne mase ($2.1-2.6 \text{ g/cm}^3$)] i "lake" [nasipne mase ($0.9-1.95 \text{ g/cm}^3$)]. Oblik čestica ima direktan uticaj na nasipnu masu. Laki prahovi su bogato dendritični, nežni i vrlo razgranati, dok su teški jedva dendritični, više globularni, zaokrugljeni sa više-manje grubim površinama. Šta više, nasipna masa značajno utiče na karakteristike finalnih produkata.

Bez sumnje, najbolji elektroliti za dobijanje bakarnog praha elektrohemijom su sulfatni [3, 32, 34], mada se u literaturi mogu naći i hloridni [3, 35, 36], koji do sada nisu našli primenu u industriji. Sulfatni elektroliti sadrže bakar-sulfat i sumpornu kiselinu, kao glavne komponente [$(5-45) \text{ g/dm}^3 \text{ Cu}^{+2}$ i $(120-250) \text{ g/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ respektivno], i ponekad hloridne jone (radi regulisanja dendritičnosti praha, kao sekundarnu komponentu).

Glavni parametri pri proizvodnji bakarnog praha elektrolitičkim putem su:

- katodna gustina struje
- sadržaj bakra i sumporne kiseline u elektrolitu
- temperatura elektrolita
- brzina cirkulacije elektrolita
- trajanje perioda rasta praha.

Značajno menjajući ove parametre moguće je dobiti prahove bakra različitih morfoloških oblika, dimenzija i nasipnih masa.

Katodne gustine struje su uobičajeno od $2000-4000 \text{ A/m}^2$, u zavisnosti od sastava elektrolita, i veće su od $10-20$ puta od katodnih vrednosti u konvencionalnim elektrolitima za rafinaciju bakra. Temperatura elektrolita se uglavnom održava na $(50 \pm 2)^\circ \text{C}$, a vreme narastanja praha se kreće u granicama od $(15-120) \text{ min}$. U zavisnosti od željenih

osobina praha, brzina cirkulacije elektrolita se kreće od $0.1-3$ izmene zapremina ćelije na sat.

U principu se upotrebljavaju bakarne šipke kao katode a kao anode se mogu koristiti livene, valjane i elektrolitičkim putem dobijene ploče. Po završetku taloženja prah se ispira i štiti od oksidacije.

Elektrolitički dobijeni bakarni prahovi su okarakterisani dendritičnom strukturom, visokom čistoćom, niskim sadržajem kiseonika, dobrom otpornošću na oksidaciju i dobrom sinterabilnošću.

Cilj ovog rada je dobijanje bakarnog praha određenih morfoloških karakteristika primenom različitih strujno-naponskih režima, odnosno ispitivanje uticaja različitih režima elektrolize (konstantna i reversna struja), na nastajanje i mikromorfologiju čestica bakarnog praha, skenirajućom elektronskom mikroskopijom.

EKSPERIMENTALNI DEO

Svi eksperimenti su izvedeni u uvećanom laboratorijskom postrojenju kao i u ranijim radovima [37,38] u elektrolitičkoj ćeliji sa kosim dnom. Da prah lako klizi na određeno mesto u kadi, dno kade je napravljeno sa nagibom od 45° . Zapremina elektrolitičke ćelije je iznosila 10 dm^3 .

Elektrolit sastava $145 \text{ g/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ i $18 \text{ g/dm}^3 \text{ Cu}^{2+}$ se iz sabirnog rezervoara zapremine 100 dm^3 , pomoću kiselo-otporne pumpe, prebacivao u napojni rezervoar, zapremine 25 dm^3 , iz koga je slobodnim padom punio elektrolitičku ćeliju. Brzina cirkulacije elektrolita iz napojnog rezervoara u elektrolitičku ćeliju se kontrolisala pomoću digitalnog protokomera i iznosila je 2 izmene zapremine ćelije na sat. Iz elektrolitičke ćelije elektrolit se slobodnim padom preko prelivne cevi ponovo vraćao u sabirni rezervoar.

Za materijal elektrolitičke ćelije i napojnog rezervoara upotrebljen je PVC debljine 12 mm , dok je za materijal sabirnog rezervoara upotrebljen polipropilen debljine 20 mm . Radna temperatura elektrolita se održavala u granicama $48 \pm 2^\circ \text{C}$, pomoću grejača i automatskog termoregulatora.

Kao anodni materijal korišćen je katodni bakar iz pogona rafinacije bakra (Bor), prosečnog sastava $99.97\% \text{ Cu}$ i sledećih primisa (g/t): $\text{Ag} = 5$, $\text{Au} = 0.1$, $\text{Bi} = 0.5$, $\text{Ca} = 7.0$, $\text{Fe} = 1.3$, $\text{Ni} = 1$, $\text{Pb} = 0.2$, $\text{Sb} = 0.1$, $\text{Se} = 1$, $\text{Si} = 2$, $\text{Sn} = 2$ i $\text{Zn} = 1$. Broj anoda u ćeliji je 5 , dimenzija: $(120 \times 120 \times 10) \text{ mm}$. Međuelektrodno osno rastojanje istoimenih elektroda je iznosilo 60 mm .

Kao katodni materijal je korišćen vučeni bakar tipa češlja, sa 4 šipke po katodi; broj katoda 4 a osno rastojanje između šipki 30 mm . Dužina šipke 120 mm , prečnik $\phi = 8 \text{ mm}$. Međuelektrodno osno rastojanje raznoimenih elektroda je iznosilo 30 mm .

Po završetku taloženja prah je skidan sa elektroda četkom svakih 30 min. Zatim je dobijen prah ispiran, zaštićen od oksidacije i izvršen je proces stabilizacije i sušenja sa benzojevom kiselinom [39]. Svi elektroliti su spravljani od tehničkih hemikalija i demineralizovane vode.

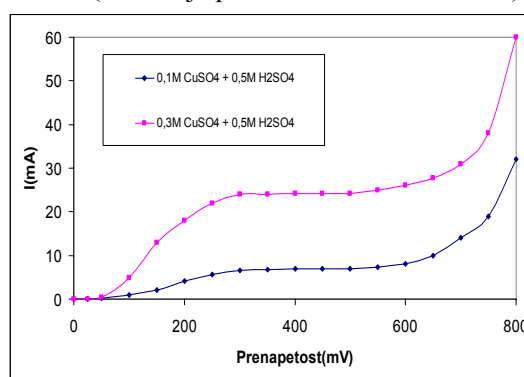
Pri radu sa konstantnom strujom, jednosmerna struja je obezbeđivana iz izvora struje 600 A/12 V i rađeno je pri gustinama struje 7.71, 15.42, 30 i 36 A/dm². Pri radu sa reversnom strujom korišćen je ispravljač od 200 A/15 V, sa mogućnošću rada u milisekundnoj i sekundnoj oblasti. Da bi se ispitao uticaj strujnog talasa reversne struje na nasipnu masu i morfologiju bakarnog praha, elektrohemijsko taloženje praha izvedeno je u sekundnom području. Amplitudna gustina struje je imala vrednost 18, 24, 30 i 36 A/dm². U svim slučajevima vreme katodnog taloženja je iznosilo 1s, a vreme anodnog rastvaranja 0.4 s. Vreme narastanja praha je u svim eksperimentima iznosilo 30 min, a svi drugi parametri su bili isti kao u slučaju rada sa konstantnom strujom.

Nakon procesa stabilizacije i sušenja praha ispitivana je morfologija svih dobijenih taloga pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) JEOL 6460LV pri 25kV.

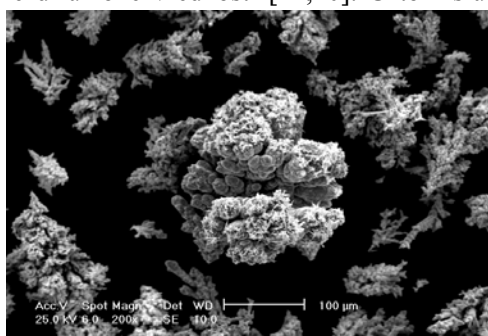
REZULTATI I DISKUSIJA

Na slici 1 prikazane su stacionarne polarizacione krive za proces taloženja bakra iz elektrolita datog sastava (model elektrolit). Poznato je da se metalni prahovi mogu dobiti pri gustinama struje većim od granične difuzione vrednosti [12,40]. U tom slučaju

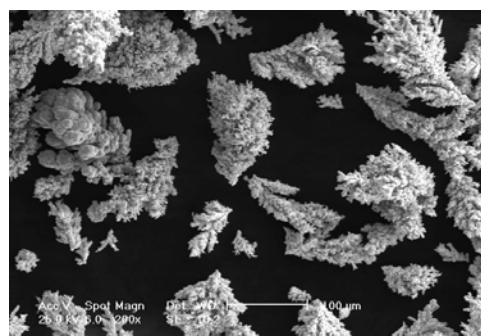
prenapetost taloženja je određena kodepozicijom vodonika. Dakle, što je veća razlika između aktualne gustine struje i granične difuzione gustine struje za taloženje bakra, veća je i prenapetost taloženja. S druge strane, povećanje prenapetosti ili gustine struje dovodi do povećanja brzine nukleacije [41], kao i do broja mesta koja su pogodna za početak trenutnog dendritičnog rasta [4]. Broj mesta za nukleaciju na početnoj površini je očigledno ograničen, dok nukleacija na zrnima koja rastu može da teče kontinualno. Pretpostavljajući da su zrna praha kao i subčestice zrna produkt daljeg dendritičnog rasta na nukleusima koji su se formirali na početnoj površini i na samim zrnima, respektivno, lako je objasniti dobro poznatu činjenicu da se veličina zrna čestica praha smanjuje sa povećanjem gustine struje [42], kao i veličina subčestica (kao što je prikazano na slikama 2 i 3).



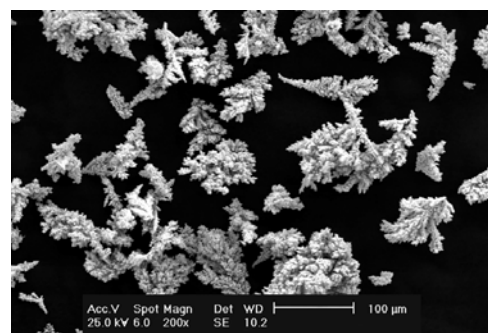
Slika 1 - Polarizacione krive za katodni proces taloženja bakra



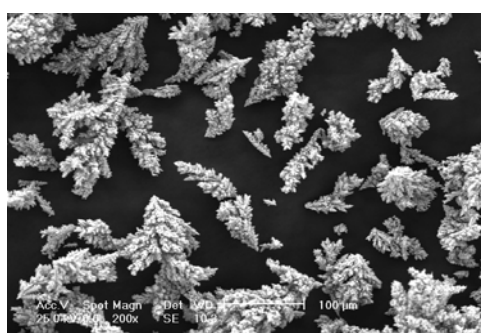
a)



b)



c)



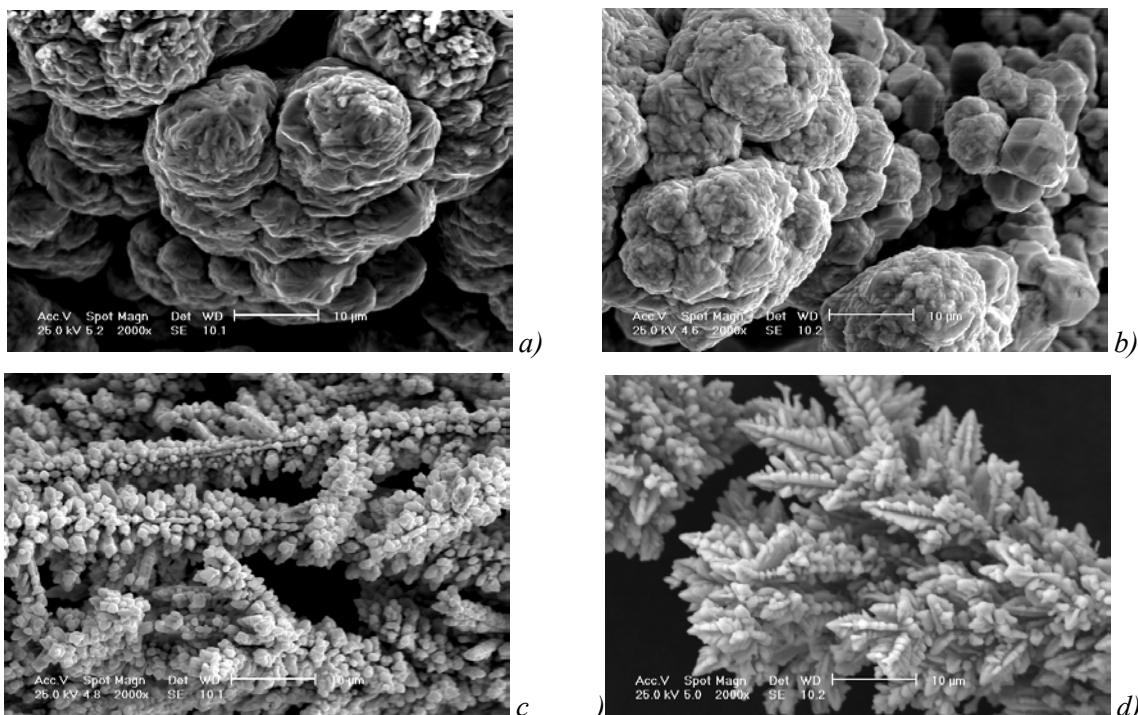
d)

Slika 2 - SEM mikrofotografije čestica bakarnog praha dobijenih pri konstantnoj gustini struje. Gustina struje: a) 7.71 A/dm², b) 15.42 A/dm², c) 30 A/dm² i c) 36 A/dm². X200.

Poznato je da se na udeo praškastog taloga metala u ukupnoj količini taloga, kao i na veličinu čestica u praškastom talogu može uticati s jedne strane promenom sastava elektrolita, njegove temperature, viskoznosti i hidrodinamike, a sa druge strane izborom režima taloženja (galvanostatski ili potenciostatski). Ukoliko se metal, umesto konstantnom brzinom, taloži periodično promenljivom brzinom, otvaraju se nove mogućnosti za podešavanje veličine i morfologije čestica, varijacijom oblika talasa periodično promenljive prenapetosti

ili struje [3,4,42,43]. Sa teorijske tačke gledišta od posebnog je značaja režim pulsirajuće prenapetosti, ali za širu primenu u praksi pogodno je koristiti reversnu struju pravougaonog oblika.

Mikrofotografije čestica bakarnog praha dobijene u konstantnom režimu elektrolize, ali pri uveličanju od 2000 puta, prikazane su na slici 3. Očigledno je da povećanje gustine struje vodi do nastajanja disperznijeg taloga i strukture čestica praha, kao što se i očekuje [42].



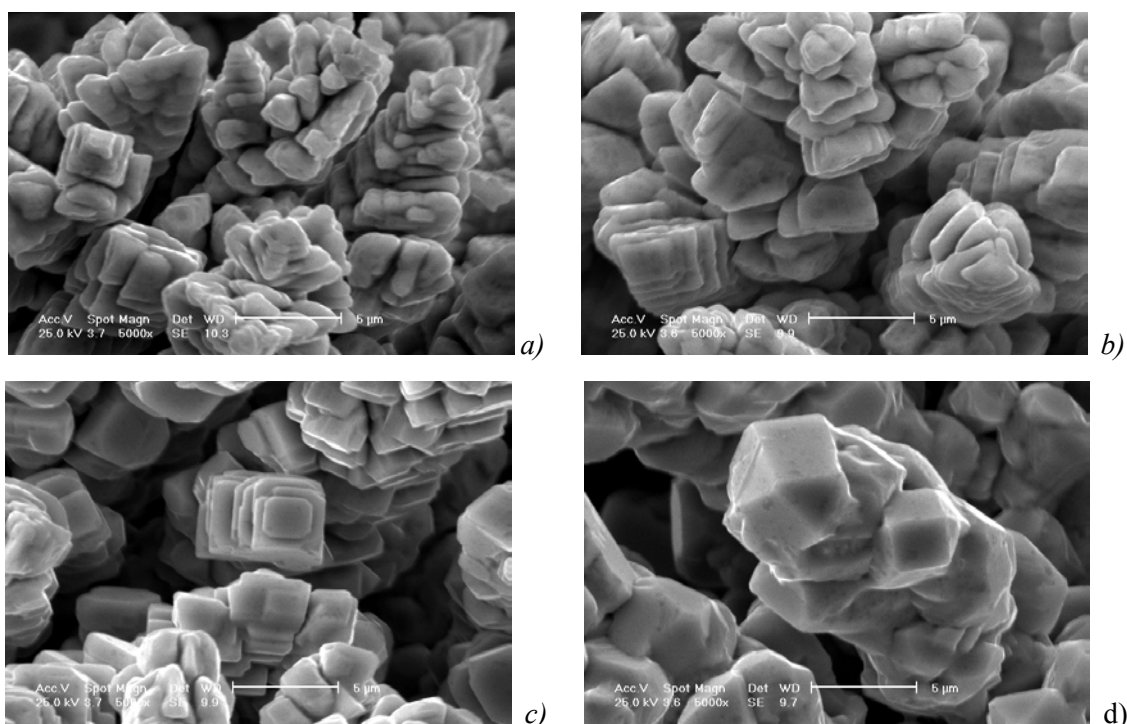
Slika 3 - SEM mikrofotografije čestica bakarnog praha dobijenih pri konstantnoj gustini struje. Gustina struje: a) 7.71 A/dm^2 , b) 15.42 A/dm^2 , c) 30 A/dm^2 i d) 36 A/dm^2 . X2000.

Indukciono vreme za početak dendritičnog rasta je jednako prelaznom vremenu u galvanostatskom taloženju pri gustinama struje koje su veće od granične difuzione struje [12,40]. Nesumnjivo, na samom početku taloženja dolazi do formiranja dendrita, dovodeći do velikog povećanja realne površine elektrode [44], što dovodi do toga da se realna gustina struje taloženja kao i prenapetost taloženja naglo smanjuju [45]. Pri prenapetostima koje su niže od neke kritične vrednosti samo se taloži kompaktno metal na početnoj dendritičnoj strukturi. Usled ovoga čestice praha nemaju dendritičnu strukturu nego strukturu kukuruza.

Pri gustinama struje od 7.71 A/dm^2 i 15.42 A/dm^2 (slike 3a i 3b), zapaža se da su polikristalne površine veoma rapave, sa puno neravnina tako da postoje idealni uslovi za stvaranje novih nukleusa i rast kristala (mešovita aktivaciono-difuziona kon-

trola). Sa povećanjem gustine struje na 30 A/dm^2 i 36 A/dm^2 (slike 3c i 3d), posmatrano na mikronivou (uvećanje x2000), povećava se udeo difuzione kontrole, čestice postaju dendritičnije, značajno sitnije sa strukturom koja liči na kukuruz.

Morfologija bakarnih prahova, koji su formirani u uslovima taloženja reversnim režimom elektrolize, držeći sve ostale uslove elektrolize nepromenjenim, prikazana je na slici 4. Uočljivo je sa slika 3 i 4 da je mikrostruktura zrna taloga, koja su dobijena reversnom i konstantnom strujom, potpuno različita. Čak su i subčestice istaložene istom katodnom gustinom struje (slike 3c, 3d, 4c i 4d), različite po veličini i strukturi. Subčestice istaložene konstantnom strujom su manje i polikristalinične dok su u slučaju reversne struje one veće i karakterišu ih definisane kristalne pljosni.

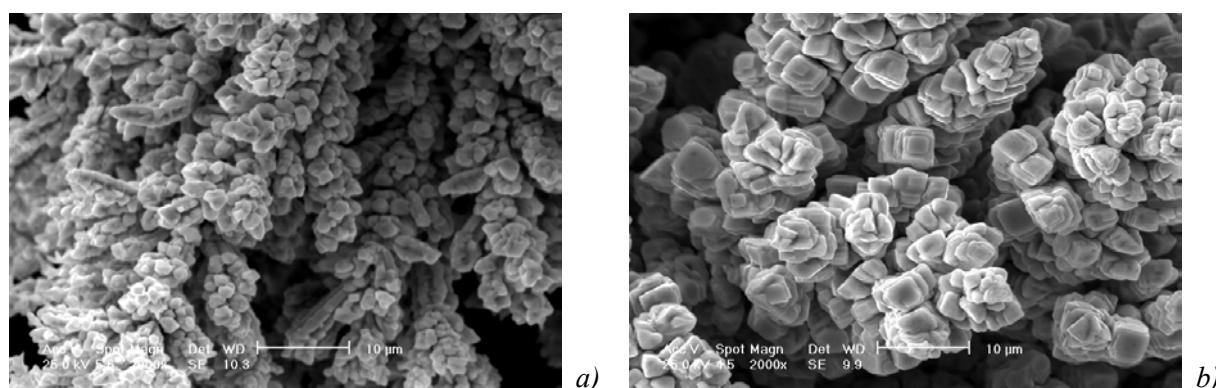


Slika 4 - SEM mikrofotografije čestica bakarnog praha dobijenih reverznom režimom elektrolize. Odnos katodnog i anodnog vremena 2.5. Vreme katodnog taloženja 1s. Vreme anodnog rastvaranja 0.4s. Katodne (anodne) amplitudne gustine struje i srednje gustine struje: a) $j_k=j_a=18 A/dm^2$, $j_{sr}=7.71 A/dm^2$, b) $j_k=j_a=24 A/dm^2$, $j_{sr}=10.28 A/dm^2$, c) $j_k=j_a=30 A/dm^2$, $j_{sr}=12.85 A/dm^2$ i d) $j_k=j_a=36 A/dm^2$, $j_{sr}=15.42 A/dm^2$. X5000

Poznato je da se [13] izrasline (vrhovi), koje karakteriše mali radijus zakrivljenosti (koje se rastvaraju brže od ravnih delova površina ili tačaka sa većim radijusom), rastvaraju brže za vreme anodnog pulsa rastvaranja, nego one sa većim radijusom zakrivljenosti, zbog uticaja poluprečnika vrha dendrita na reverzibilni elektrodni potencijal [46]. Za vreme taloženja u režimu konstantne struje svi stabilni nukleusi oformljeni na početku, rastu za vreme daljeg (produženog) taloženja; u uslovima režima reverzne struje mnogi nukleusi se rastvaraju za vreme anodnih pulseva, omogućavajući dalji rast pri značajno manjem broju mesta rasta. Na ovaj način može se očekivati povećanje u veličini subčestica, u režimu taloženja praha reverznom strujom u poređenju sa taloženjem praha konstantnom strujom. Što je veća amplitudna gustina struje to je i uniformnije rastvaranje elektrodne površine i stvaranje kompaktnije čestice. Polikristalni bakarni talozi se dobijaju pri prenapetostima koje su niže od kritične prenapetosti

za početak dendritičnog rasta, ali još uvek u difuziono-kontrolisanom taloženju [22]. Dakle, ova vrsta taloga se može očekivati u produženom taloženju čestica praha zbog smanjenja prenapetosti, usled povećanja realne površine. U režimu taloženja čestica praha reverznom strujom, anodna gustina struje je aktivaciono kontrolisana. Poznato je da j_0 (gustina struje izmene), jako zavisi od orijentacije kristala [47], i različita je od tačke do tačke na elektrodnoj površini. Budući da se selektivno rastvaranje odigrava za vreme trajanja anodnih pulseva ono proizvodi taloge (zrna) sa definisanim kristalnim pljosnima. Sličan efekat se dobija pri taloženju bakra pulsirajućom prenapetošću [21].

Uticaj vremena trajanja reverzne struje je ilustriran na slici 5. Ustanovljeno je da povećanje efektivnog (neto) vremena dendritičnog rasta odnosno, povećanje perioda talasa reverzne struje, dovodi do stvaranja disperznijeg taloga praha [48,49].



Slika 5 - SEM mikrofotografije čestica bakarnog praha dobijenih reveršnim režimom elektrolize. Odnos katodnog i anodnog vremena 5. Katodna (anodna) amplitudna gustine struje: a) $j_k=j_a=18 \text{ A/dm}^2$, $j_{sr}=12 \text{ A/dm}^2$. Vreme katodnog taloženja: a) 10s i b) 0.5s. X2000

Smanjenje anodne amplitudne struje ispoljava se u izrazitom efektu na strukturu subčestica. Kao što se može očekivati iz ranije diskusije, smanjenje anodne amplitudne struje dovodi do formiranja disperznije strukture subčestica [48,49]. Takođe treba naglasiti da smanjenje anodne količine elektriciteta, za vreme jednog ciklusa pri taloženju reveršnom strujom, dovodi do promene strukture subčestica, koje su karakterizovane promenom od dobro definisanih kristalnih pljosni do polikristaliničnog taloga.

ZAKLJUČAK

Pokazano je da se može uticati na mikromorfologiju subčestica promenom koncentracija, mešanja i/ili temperature [50]. Takođe, ovi uticaji mogu se postići promenom talasa reversne struje, uključujući i promenu u kristalnoj strukturi istaloženih čestica praha.

LITERATURA

- [1] Randall M. German, "Powder Metallurgy Science", Metal Powder Industries Federation, 2nd ed., Princeton, New Jersey, 1994, str. 16-122.
- [2] Werner Schatt, Klaus-Peter Wieters, "Powder Metallurgy - Processing and Materials", European Powder Metallurgy Association, Technical University Dresden, Germany, 1997, str. 8-98.
- [3] A. Calusaru, "Electrodeposition of Metal Powders", Materials Science Monographs, 3, Elsevier, Amsterdam - Oxford - New York, 1979, 333-342.
- [4] K. I. Popov, M. G. Pavlović, "Electrodeposition of metal Powders with Controlled Particle Grain Size and Morphology", in "Modern Aspects of Electrochemistry", Vol. 24, (Eds. R. E. White, B. E. Conway and J. O'M. Bockris), Plenum Press, New York, 1993, str. 299-391.
- [5] K. I. Popov, M. G. Pavlović, J. N. Jovičević, "The Shape and Size of Metal Particles Obtained During Electrodeposition from Aqueous Solutions", in "Advanced Metallic and Ceramic Materials", (Eds. M. D. Rogers and J. N. Jovičević), ECSC-EEC - EAEC, Brussels-Luxembourg, 1998, str.48-75.
- [6] M. G. Pavlović, Š. Kindlova, I. Roušar, *Electrochim. Acta*, 37 (1992) 23.
- [7] M. G. Pavlović, K. I. Popov, G. Ž. Remović, V. P. Komnenić, Ž. V. Štrbački, *Hydrometallurgy*, 35 (1994) 267.
- [8] K. I. Popov, M. D. Maksimović, M. G. Pavlović, G. R. Ostojić, *J. Appl. Electrochem.*, 7 (1977) 331.
- [9] M. G. Pavlović, M. D. Maksimović, K. I. Popov, M. B. Kršul, *J. Appl. Electrochem.*, 7 (1978) 61.
- [10] K. I. Popov, M. G. Pavlović, M. D. Maksimović, S. S. Krstajić, *J. Appl. Electrochem.*, 8 (1978) 503.
- [11] K. I. Popov, M. G. Pavlović, M. D. Maksimović, D. T. Lukić, *J. Appl. Electrochem.*, 10 (1980) 299.
- [12] K. I. Popov, M. G. Pavlović, M. D. Maksimović, *J. Appl. Electrochem.*, 12 (1982) 525.
- [13] K. I. Popov, M. G. Pavlović, G. Ž. Remović, *J. Appl. Electrochem.*, 21 (1991) 743.
- [14] M. G. Pavlović, K. I. Popov, E. R. Stojilković, *Bulletin of Electrochemistry, India*, 14 (1998) 6.
- [15] M. G. Pavlović, "Uticaj strujnog i hidrodinamičkog režima na strukturu i morfologiju metalnih taloga", knjiga "Primena pulsnih režima u galvanskoj tehnici", (Urednici: M. G. Pavlović i A. Dekanski), Izd. IHTM - Centar za elektrohemiju, Beograd, 1992, str. 1-47.
- [16] K. I. Popov, "Periodično promenljivi režimi u elektrohemijском taloženju metala" u knjizi "Primena pulsnih režima u galvanskoj tehnici" (Urednici: M. G. Pavlović i A. Dekanski), Izd. IHTM - Centar za elektrohemiju, Beograd, 1992, str. 49-73.
- [17] K. I. Popov, M. G. Pavlović, J. N. Jovičević, *Hydrometallurgy*, 23 (1989) 127.

- [18] K. I. Popov, T. M. Kostić, N. D. Nikolić, E. R. Stojilković, M. G. Pavlović, *J. Electroanal. Chem.*, 464/2(1999) 245.
- [19] K. I. Popov, Lj. M. Đukić, M. G. Pavlović, M. D. Maksimović, *J. Appl. Electrochem.*, 9 (1979) 527.
- [20] K.I.Popov, M.G.Pavlović, M. D.Spasojević, V. M. Nakić, *J. Appl. Electrochem.*, 9 (1979) 533.
- [21] K.I.Popov, M.G.Pavlović, Lj.J.Pavlović, M. I. Čekerevac, G.Ž.Remović, *Surf. Coat. Technol.*, 34 (1988) 355.
- [22] K.I.Popov, Lj.J.Pavlović, M.G.Pavlović, M. I. Čekerevac, *Surf. Coat. Tehnol.*, 35 (1988) 39.
- [23] K. I. Popov, M. G. Pavlović, B. A. Mitrović, B.V. Toperić, *J. Appl. Electrochem.*, 21 (1991) 50.
- [24] M.G.Pavlović, Dž.E.Hadžismajlović, B.V.Toperić, K.I.Popov, *J. Serb. Chem. Soc.*, 57 (1992) 687.
- [25] K.I.Popov, M.G.Pavlović, E.R.Stojilković, V.Radmilović, *J. Serb. Chem. Soc.*, 61 (1996) 47.
- [26] K. I. Popov, E. R. Stojilković, V. Radmilović, M. G. Pavlović, *Powder Technology*, 93 (1997) 55.
- [27] K.I.Popov, M.D.Maksimović, J.D.Trnjavčev, M. G. Pavlović, *J. Appl. Electrochem.*, 11 (1981) 239.
- [28] V.Radmilović, K.I.Popov, M.G.Pavlović, A. Dimitrov, S.Hadži Jordanov, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2 (1998) 162.
- [29] K. I. Popov, T. M. Kostić, E. R. Stojilković, N. D. Nikolić, M.G.Pavlović, *J. Serb. Chem. Soc.*, 63 (1998) 537.
- [30] C.L.Mantell, *J. Electrochem. Soc.*, 106 (1959) 70.
- [31] T.A.Novikova, "Mednye poroshki", *Izd. Metallurgizdat, Moskva*, 1962, str. 21-64.
- [32] E.Peissker, *International Journal of Powdered Metallurgy and Powder Technology*, 20 (1984) 87.
- [33] D.W.Drumiler, R.W.Moulton, G.L.Putnam, *Ind. Eng. Chem.*, 42 (1950) 2099.
- [34] M.I.Nomberg, "Proizvodstvo mednogo poroshka elektroliticheskim sposobom", *Izd. Metallurgiya*, 1971, str. 12-27.
- [35] V.Stender, N.Fedotev, *Soviet. Patent N° 2319* (1927).
- [36] I.Crisan, *Revista de Chimie, A.S.I.T., Bucharest*, 9 (1959) 518.
- [37] K.I.Popov, Lj.J.Pavlović, E.R.Ivanović, V.Radmilović, M.G.Pavlović, *J. Serb. Chem. Soc.*, 67(2002)61.
- [38] M. G. Pavlović, Lj. J. Pavlović, E. R. Ivanović, V. Radmilović, K.I.Popov, *J. Serb. Chem. Soc.*, 66(2001)923.
- [39] M. G. Pavlović, Lj. J. Pavlović, I. D. Doroslovački, N. D. Nikolić, *Hydrometallurgy*, 73(2004)155.
- [40] O. Kudra, M. E. Lerner, *Ukrain. Khim. Zh.*, 17 (1951) 890.
- [41] I. Gucov, *Izv. Inst. Fizickochim. Bulg. Akad. Nauk*, 4(1964)69.
- [42] N. Ibl, "The Formation of Powdered Metal Deposits", in "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", (Eds. P. Delahay and C. W. Tobias), Vol. 2, Interscience, New York, 1962, str. 50-68.
- [43] K.I.Popov, M.D.Maksimović, in "Modern Aspects of Electrochemistry", Vol. 19 (Eds. B.E.Conway, J.O'M. Bockris and R.E.White), Plenum Press, New York, 1989, str. 193.
- [44] G.Wranglen, *Electrochim. Acta*, 2(1960)130.
- [45] M.D.Maksimović, K.I.Popov, Lj.J.Jović, M. G. Pavlović, *Bull. Soc. Chim. Beograd*, 44(1979)547.
- [46] J.L.Barton, J.O'M.Bockris, *Proc. Roy. Soc., London*, A 268 (1962) 485.
- [47] A.Damjanović, *Plating*, 52(1965)1017.
- [48] M. G. Pavlović, K. I. Popov, G. Ž. Remović, V. P. Komnenić, Ž. V. Štrbački, *Hydrometallurgy*, 35 (1994) 267.
- [49] M. G. Pavlović, K. I. Popov, Lj.J.Pavlović, E. R. Ivanović, V.D.Jović, *Mat. Sci. Forum*, 453-454(2004)393.
- [50] D.Russev, *J. Appl. Electrochem.*, 11(1981)177.

ABSTRACT

THE MORPHOLOGY OF COPPER POWDER OBTAINED BY DIFFERENT REGIMES OF ELECTROLYSIS

The effect different deposition regimes (constant and reversing currents), on the powdered copper electrodeposits morphology were investigated. The morphology of electrodeposited copper powder were investigated using a scanning electron microscope (SEM). The effect of the current amplitude, cathodic to anodic time ratio and period of the current wave are discussed. It is shown that the parameters determining the reversing current wave determine the micromorfology of the copper powder particles deposited.