

92 9297

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET
1982

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

POVRŠINSKO HRAPAVLJENJE, RAST DENDRITA I NASTAJANJE
PRAHOVA PRI ELEKTROHEMIJSKOM TALOŽENJU METALA

- doktorska disertacija -



Miomir G. Pavlović

BEOGRAD, mart 1982.

78184

УНИВЕРЗИТЕТСКА БИБЛИОТЕКА
"СВЕТОЗАР МАРКОВИЋ" - БЕОГРАД
И. Бр. 78184

UNIVERSITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

POVRINSKO HRAPAVLJENJE, RAST DENDRITA I NASTAJANJE
PRAHOVA PRI ELEKTROHEMIJSKOM TALOŽENJU METALA

- doktorska disertacija -

Milica S. Pavlović



BEOGRAD, mart 1983.

Ekperimentalni deo ovog rada
izradio je na katedri za fizičku he-
miju i elektrohemiju Tehnološko-me-
talurškog fakulteta u Beogradu i u
Institutu za hemijska, tehnološka i
metalurška istraživanja, OOUR Insti-
tuta za elektrohemiju.

Na podršku i pomoć koja mi je
paušena tokom izrade ovog rada želja
da se zahvalim.

dr ing. Konstantinu Popovu, int-
erijatoru i rukovodiocu ovog rada,

profes **MOJIM RODITELJIMA** andru De-
spicu, dr ing. Badeslavu Adžiću i
dr ing. Miodragu Maksimoviću na kritič-
kom pregledu teksta rada,

koligama i prijateljima na dar-
kustijama, objašnjenjima i direktnoj po-
moci.

SADRŽAJ

1.0.0.	UVOD	1
2.0.0.	PREGLED LITERATURE	4
2.1.0.	USLOVI U KOJIMA DOLAZI DO NERAVNOMERNE RASPO- DELE FLUKSA I STRUJE NA ELEKTRODNOJ POUVRŠINI	4
2.1.1.	Nedendritično raspodjele na elektrode površine	4
2.1.2.	Vremenska zavisnost ukupne struje pri konstantnoj prenapetosti	11
2.2.0.	DENDRITIČNI RAST	14
2.2.1.	Uvodno razmatranje	14
2.2.2.	Klasifikacija i kristalografski aspekt dendritičnih depozita	16
2.2.3.	Pojava i rast	16
2.2.4.	Vremenska zavisnost dendritičnog rasta	25
2.2.5.	Razvoj kinetičkih prenapetosti	29
2.3.0.	NASTAJANJE METALNIH depozita	34
2.3.1.	Opšte odlike i ranje praha	34
2.3.2.	Teorije o formiranju (i) Opšta shvatanja (ii) Izdvajanje (iii) Formiranje (iv) Razelektrisanje	37

*Eksperimentalni deo ovog rada
uradjen je na Katedri za fizičku he-
miju i elektrohemiju Tehnološko-me-
talurškog fakulteta u Beogradu i u
Institutu za hemijska, tehnološka i
metalurška istraživanja, OOUR Insti-
tut za elektrohemiju.*

*Na podršci i pomoći koja mi je
pružena tokom izrade ovog rada želim
da se zahvalim*

*dr ing. Konstantinu Popovu, ini-
cijatoru i rukovodiocu ovog rada,
profesoru dr ing. Aleksandru De-
spiću, dr ing. Radoslavu Adžiću i
dr ing. Miodragu Maksimoviću na kritič-
kom pregledu teksta rada,
kolegama i prijateljima na dis-
kusijama, objašnjenjima i direktnoj po-
moći.*

SADRŽAJ

(v) Kvantna teorija rastezivanja jona u oblasti granične struje	42
(vi) Uticaj koloidnih supstanci	44
1.0.0. U V O D	1
2.0.0. P R E G L E D L I T E R A T U R E	4
2.1.0. USLOVI U KOJIMA DOLAZI DO NERAVNOMERNE RASPO- DELE FLUKSA I STRUJE NA ELEKTRODNOJ POVRŠINI .	4
2.1.1. Nedendritično hrapavljenje elektrodne površine	4
2.1.2. Vremenska zavisnost ukupne struje pri konstantnoj prenapetosti	11
2.2.0. DENDRITIČNI RAST	14
2.2.1. Uvodno razmatranje	14
2.2.2. Klasifikacija i kristalografski aspekt dendritnih depozita	16
2.2.3. Pojava i rast dendrita - nespecifična teorija.	19
2.2.4. Vremenska zavisnost ukupne struje pri dendritičnom rastu	25
2.2.5. Razvoj kinetičkog shvatanja kritične prenapetosti pojave dendrita	29
2.3.0. NASTAJANJE METALNIH PRAHOVA	34
2.3.1. Opšte odlike i uslovi koji favorizuju formi- ranje praha	34
2.3.2. Teorije o formiranju praha	37
(i) Opšta shvatanja	37
(ii) Izdvajanje vodonika	39
(iii) Formiranje oksida	40
(iv) Razelektrisanje kompleksnih jona	41
3.3.0. NASTAJANJE PARNIČNE FAZE I POENCIJOSTATSKOM TALOŽENJU METALA	83

6.4.0.	UTICAJ PRENAPETOSTI NA MORFOLOGIJU TALOGA	35
5.3.0.	KVANTITATIVNA ANALIZA IZVEDENIH	
	(v) Kvantna teorija razelektrisanja jona	
	u oblasti granične struje	42
5.4.0.	POKREĆENJE KRITIČNIH USLOVA ZA TALOŽENJE	
	(vi) Uticaj koloidnih supstanci	44
	(vii) Iscrpljenje rastvora blizu katode	45
2.3.3.	Kritična gustina struje formiranja praša i	
	granična gustina struje taloženja metala	47
5.0.0.	A. Odsustvo konvekcije	47
7.0.0.	B. Prisustvo konvekcije	50
2.3.4.	Uloga difuzione kontrole pri formiranju praša	53
2.3.5.	Prelaz sa kompaktnog na praškast talog	55
3.0.0.	P O S T A V K A P R O B L E M A	57
3.1.0.	NEDENDRITIČNO HRAPAVLJENJE I PORAST	
	STRUJE SA VREMENOM TALOŽENJA	57
3.2.0.	DENDRITIČNI RAST I PORAST STRUJE SA	
	VREMENOM TALOŽENJA	61
3.3.0.	USLOVI I KRITERIJUMI RAZGRANIČENJA NEDENDRI-	
	TIČNOG I DENDRITIČNOG HRAPAVLJENJA	64
4.0.0.	E K S P E R I M E N T A L N I D E O	66
4.1.	PROGRAM I METODIKA EKSPERIMENATA	66
4.2.0.	ĆELIJA, ELEKTRODE, ELEKTROLITI, RADNI USLOVI	
	I MERNI TEHNIKA	69
5.0.0.	R E Z U L T A T I I D I S K U S I J A	72
5.1.0.	ODREDJIVANJE OBLASTI U KOJOJ VAŽI	
	APROKSIMACIJA $\delta \gg h$	72
5.2.0.	INDUKCIONO VREME I KRITIČNA PRENAPETOST DEN-	
	DRIČNOG RASTA PRI POTENCIOSTATSKOM TALOŽENJU	
	METALA	76
5.3.0.	NAJMANJA PRENAPETOST NASTAJANJA DENDRITA PRI	
	POTENCIOSTATSKOM TALOŽENJU METALA	83

5.4.0.	UTICAJ PRENAPETOSTI NA MORFOLOGIJU TALOGA ..	85
5.5.0.	KVANTITATIVNA ANALIZA IZVEDENIH RELACIJA ZA η_i I η_c	92
5.6.0.	POREDJENJE KRITIČNIH USLOVA ZA POČETAK DENDRITIČNOG RASTA PRI POTENCIOSTATSKOM I GALVANOSTATSKOM TALOŽENJU METALA	96
5.6.1.	Teoretska razmatranja	96
5.	Eksperimentalna provera	101
6.0.0.	Z A K L J U Č A K	113
7.0.0.	L I S T A S I M B O L A	117
	LITERATURA	121
	ABSTRACT	128
	REGISTAR AUTORA	131
	REGISTAR POJMOVA	133
	BIOGRAFIJA	135

1.0.0. U V O D

Poznato je da se pri taloženju metala graničnom strujom dobijaju hrapavi, dendritični i praškasti talozi. Činjenica je, međutim, da se pri taloženju metala graničnom difuzionom strujom, u zavisnosti od primenjene prenapetosti, mogu dobiti kompaktni - difuzijom profilisani talozi, kao i rastresiti praškasti talozi u istom sistemu.

Još 1970 god., Despić je pokazao /1/, da pri taloženju bakra na platou granične difuzione struje na 300 mV katodne prenapetosti nastaje hrapav, ali kompaktan talog, dok na 600 mV katodne prenapetosti nastaju dendriti. Slično se događa i sa drugim metalima.

Calusaru /2/ je sproveo sistematsko ispitivanje ovih fenomena i empirijski ustanovio da do određene prenapetosti dolazi do nastajanja kompaktnih taloga. Između te prenapetosti i neke znatno više, pri kojoj se formira prah, po Calusaru-u se nalazi prelazna oblast. Isto tako je eksperimentalno ustanovljeno, da kompaktni talozi mogu da budu difuzijom profilisani, dok su praškasti talozi dendritičnog karaktera.

Pokazalo se, naime, da su na određeni način svi ovi procesi (povećanje hrapavosti površine elektrode u toku depozicije, nastajanje i rast dendrita, te nastajanje metalnih prahova) kontrolisani difuzijom, tako da ih ta duboka fizička suština čini međusobno veoma bliskim.

Nastajanje i rast dendrita, kao i povećanje hrapavosti površine elektrode u toku depozicije, iako fenomenološki davno

poznate /3/, doskora su bile sasvim neobrađene oblasti u analitičkom smislu. Rad na ovom polju, može da se smatra, započet je radom Barton-a i Bockris-a /4/, koji su prvi postavili i eksperimentalno proverili nespecifičnu teoriju rasta dendrita na primeru rasta dendrita srebra iz rastopa soli.

Krichmar /5/ analogno svojim radovima na teorijskom izučavanju rastvaranja metala u uslovima difuzione kontrole /6-10/ prvi put diskutuje uslove, pod kojima može da dodje do amplifikacije neravnina na elektrodnoj površini. Konačno, Despić, Diggle i Bockris /11,12/, nezavisno od Krichmar-a postavljaju sličnu teoriju o uzrocima nastajanja dendrita, u potpunosti analognu jednoj ranijoj približnoj teoriji Krichmar-a o elektrohemijском poliranju, šire teoriju Barton-a i Bockris-a i uspostavlja ju vezu između oblasti u kojoj se uveličavanje visina neravnina sa vremenom odigrava po eksponencijalnom zakonu (Krichmar /5/), i oblasti u kojoj je rast već formiranog dendrita linearan sa vremenom (Barton i Bockris /4/). Osim toga Despić, Diggle i Bockris /11/ daju i analitički izraz za porast struje sa vremenom u uslovima potenciostatske difuzijom kontrolisane depozicije, kojim objašnjavaju ne samo svoje rezultate, već i kvalitativne rezultate Ibl-a i saradnika, koji su opazili fenomen porasta struje pri taloženju bakra u uslovima difuzione kontrole na rotirajućem disku /13,14/.

Dakle, analitički pristup ovoj problematici do sada je vršen iz dva pravca; razmatran je mehanizam dendritičnog rasta (Barton-Bockris /4/, Diggle-Despić-Bockris /12/, Despić-Purenović /15/) s jedne strane i mehanizam nedendritičnog porasta ispupčenja na

površini (Krichmar /7/, Despić-Diggle-Bockris /11/, Despić-Popov /16/) sa druge strane, bez jasno definisane međusobne zavisnosti ova dva procesa. Poznavanje ove međusobne zavisnosti je jedno od ključnih pitanja nastajanja nepravilnih taloga, jer bi omogućilo da se pomenuti efekti strogo razgraniče, i time reši niz problema vezanih za hrapavljenje i dendritični rast, podjednako značajnih kako za vođenje procesa u kojima se želi kompaktni talog i u onima gde je cilj dobijanje metalnih prahova.

Cilj ovoga rada je da se nadju kriterijumi (relacije) na osnovu kojih bi se pružila mogućnost razgraničenja jednog procesa nezavisnog od prenapetosti i drugog koji od nje zavisi, pa time i određivanje vrednosti prenapetosti pri kojima se ovo događa. Učinjen je i pokušaj uprošćenog razmatranja porasta površinske hrapavosti u galvanostatskim uslovima s motivom dobijanja relativno jednostavnih relacija, koje bi se pogodno mogle primeniti na izbor odgovarajućih parametara, kako pri određivanju mehanizma nastajanja metalnih prahova, tako i određivanja korisne oblasti gustina struje pri taloženju kompaktnih i glatkih taloga metala.

Rezultati ovoga rada objavljeni su u četiri naučna rada /17-20/ a takodje su saopšteni na simpozijumima elektrohemijara /21-24/.

2.0.0. P R E G L E D L I T E R A T U R E

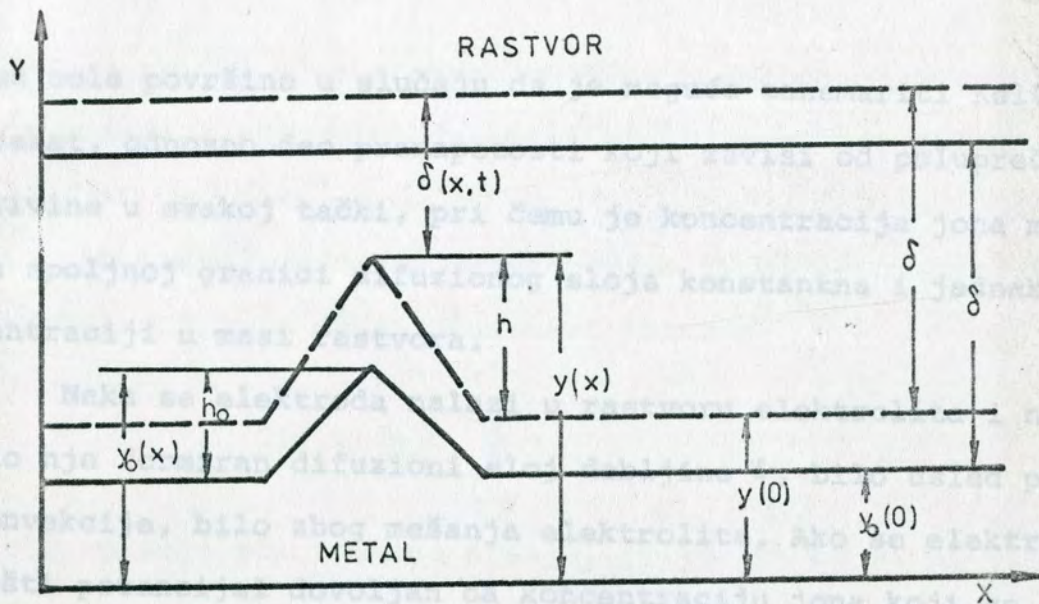
2.1.0. USLOVI U KOJIMA DOLAZI DO NERAVNOMERNE RASPODELE FLUKSA I STRUJE NA ELEKTRODNOJ POVRŠINI

2.1.1. Nedendritično hrapavljenje elektrodne površine

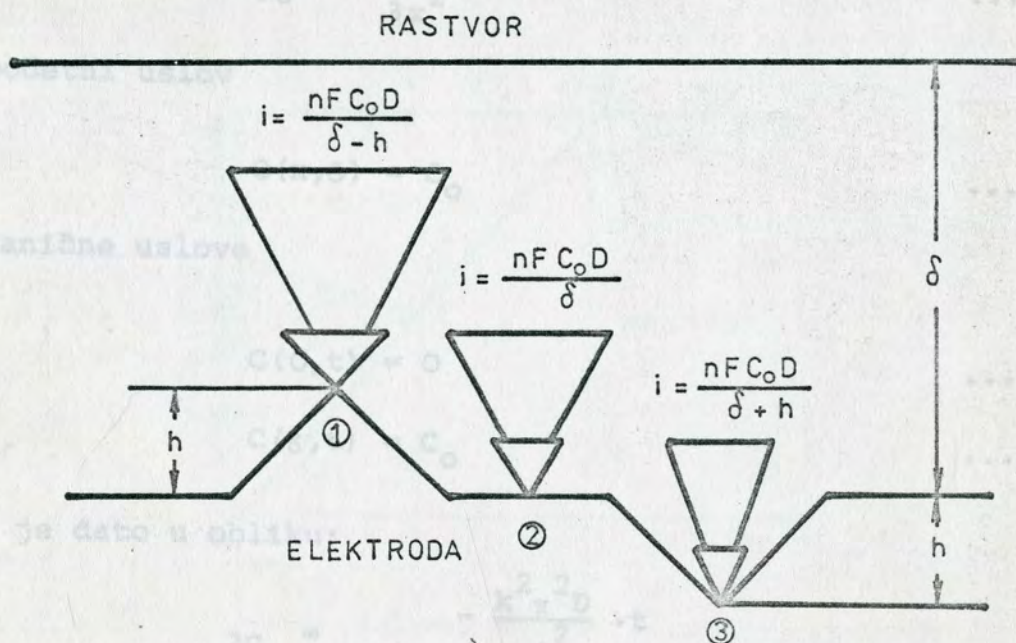
Hrapavljenje elektrodne površine može da se javi samo u slučajevima kada je raspodela fluksa materije, čija difuzija određuje prirodu procesa, neravnomerna po elektrodnoj površini. Verovatno u bližoj budućnosti, zbog matematičkih ograničenja, elektrodna površina neće moći da se tretira kao neidealna hrapava površina u rešavanju konkretnih difuzionih problema; po svemu sudeći približna analitička rešenja će moći da se iznadju samo za stacionarno stanje, dok će u nestacionarnim uslovima morati da se pribegne pomoći računskih mašina.

Wagner /25/ je prvi izvršio analizu raspodele fluksa na hrapavoj elektrodnoj površini u uslovima difuzione kontrole procesa, objasnivši time proces elektrohemijskog glačanja metala. Obrnut slučaj, hrapavljenje površine tokom taloženja metala obradili su na sličan način Krichmar /5/, Despić, Diggle i Bockris /11,12/. Pristup Despić-a, Diggle-a i Bockris-a u znatno pojednostavljenom vidu, biće tretiran u ovom radu.

Model situacije uz elektrodnu površinu u kojoj dolazi do uvećanja prvobitne hrapavosti prikazan je na slici 1., odnosno 2.. U stacionarnom stanju, kod depozicije pri potenciostatskim uslovima u reversibilnom sistemu uspostavljen je gradijent koncentracije na taj način, što je čitava površina metala na istom potencijalu i što je koncentracija jona metala koji se deponuje ista



Sl.1. Situacija uz elektrodnu površinu u kojoj dolazi do povećavanja prvobitnih neravnina na elektrodi /11/



Sl.2. Uprošćena fizička slika raspodele struje na reljefnoj površini elektrode u uslovima pune difuzine kontrole /26/

duž cele površine u slučaju da je moguće zanemariti Kelvinov efekat, odnosno deo prenapetosti koji zavisi od poluprečnika krivine u svakoj tački, pri čemu je koncentracija jona metala na spoljnoj granici difuzionog sloja konstantna i jednaka koncentraciji u masi rastvora.

Neka se elektroda nalazi u rastvoru elektrolita i neka je oko nje formiran difuzioni sloj debljine δ , bilo usled prirodne konvekcije, bilo zbog mešanja elektrolita. Ako se elektrodi saopšti potencijal dovoljan da koncentraciju jona koji se istalože učini u dovoljnoj meri malom na samoj elektrodnoj površini, stanje sistema koji se posmatra može da se opiše rešenjem jednačine:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \dots \quad 1$$

uz početni uslov

$$C(x, 0) = C_0 \quad \dots \quad 2$$

i granične uslove

$$C(0, t) = 0 \quad \dots \quad 3$$

$$C(\delta, t) = C_0 \quad \dots \quad 4$$

koje je dato u obliku:

$$C(x, t) = C_0 \frac{x}{\delta} + \frac{2C_0}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k} e^{-\frac{k^2 \pi^2 D}{\delta^2} \cdot t} \cdot \sin \frac{k\pi x}{\delta} \quad \dots \quad 5$$

Predpostavka je, da je za svako x

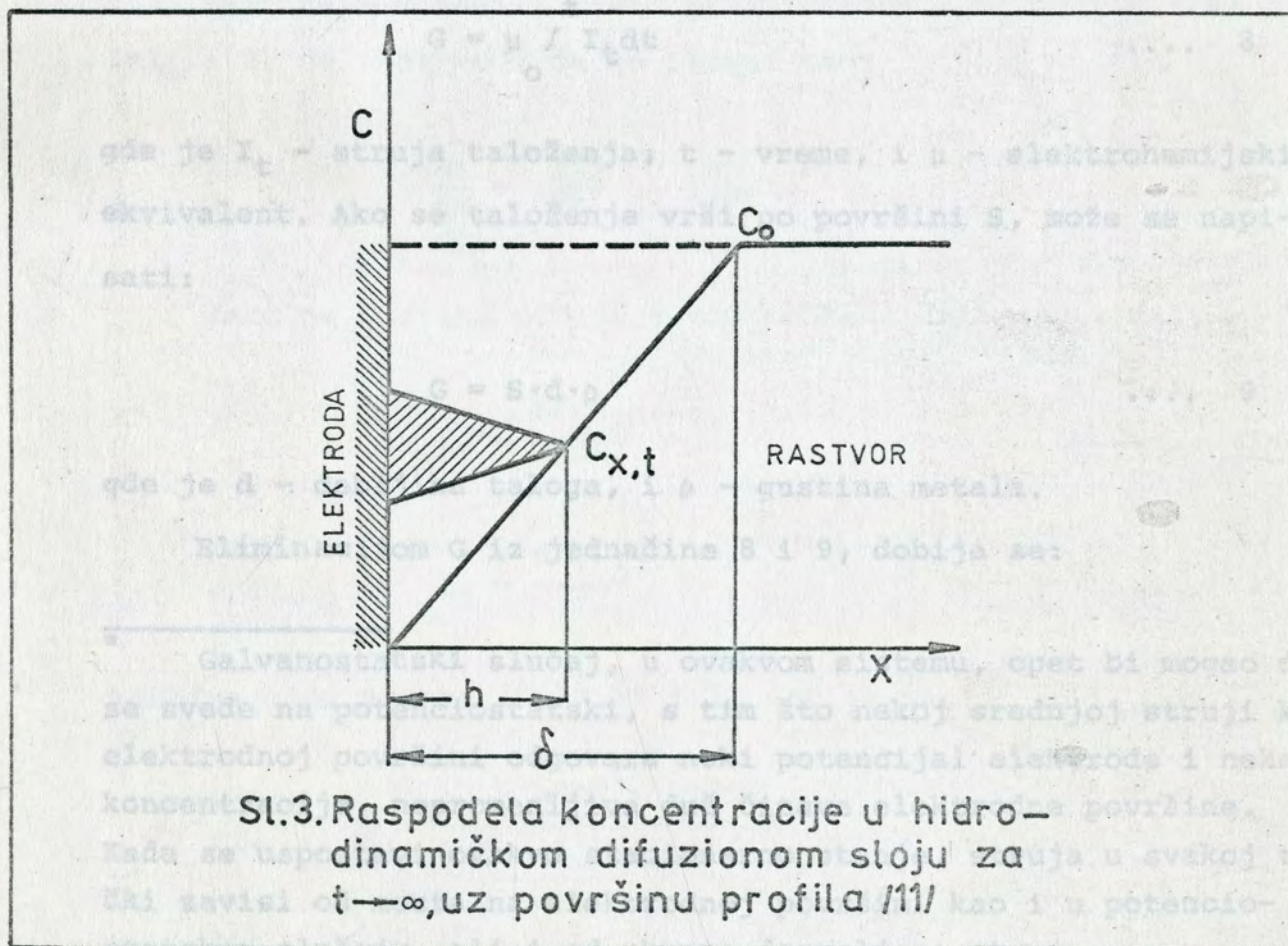
$$y_0(x) \ll h \quad \dots \quad 6$$

odnosno, da su visine ispupčenja na elektrodoj površini zanemarljive u odnosu na debljinu hidrodinamičkog difuzionog sloja.

Na kraju, za dosta veliko vreme $t \gg \frac{\delta^2}{k^2 \pi^2 D}$ odnosno za $t \rightarrow \infty$, jednačina 5 može da se predstavi izrazom:

$$C(x,t) = C_0 \frac{x}{\delta} \dots 7$$

površina može da se izvede iz Faradajevih zakona na sledeći način koji opisuje stacionarno stanje, prikazano na slici 3. .



Porast hrapavosti usled neravnomerne raspodele fluksa biće razmatran upravo od momenta uspostavljanja stacionarnog stanja nadalje. Razlike u fluksu potiču tada od razlika u efektivnim vrednostima debljine difuzionog sloja*. U sistemima sa prirodnom konvekcijom, stacionarno stanje se uspostavlja nakon pedesetak sekundi /27/.

Brzina rasta taloga metala u određenoj tački elektrodne površine može da se izvede iz Faradejevih zakona na sledeći način. Uz pretpostavku da je iskorišćenje struje jednako jedini-
ci, priraštaj mase metala G , pri elektrohemijском taloženju metala dat je izrazom:

$$G = \mu \int_0^t I_t dt \quad \dots 8$$

gde je I_t - struja taloženja; t - vreme, i μ - elektrohemijski ekvivalent. Ako se taloženje vrši po površini S , može se napisati:

$$G = S \cdot d \cdot \rho \quad \dots 9$$

gde je d - debljina taloga, i ρ - gustina metala.

Eliminacijom G iz jednačine 8 i 9, dobija se:

* Galvanostatski slučaj, u ovakvom sistemu, opet bi mogao da se svede na potenciostatski, s tim što nekoj srednjoj struji ka elektrodnoj površini odgovara neki potencijal elektrode i neka koncentracija, nepromenljiva duž čitave elektrodne površine. Kada se uspostavi ovakvo stacionarno stanje, struja u svakoj tački zavisi od mesta na elektrodnoj površini kao i u potenciostatskom slučaju, ali i od ukupne dozvoljene struje.

$$S \cdot d \cdot \rho = \mu \int_0^t I_t dt \quad \dots 10$$

odnosno, kako je $i = \frac{I_t}{S}$, gde je i gustina struje:

$$d = \frac{M \int_0^t i dt}{nF \cdot \rho} \quad \dots 11$$

pri čemu je $\mu = M/n \cdot F$.

Diferenciranjem jednačine 11, dobija se:

$$\frac{dd}{dt} = \frac{iM}{nF\rho} \quad \dots 12$$

Razlika u brzinama rasta sloja metala u tačkama 1 i 2 (slika 2) će tada moći da se izrazi kao:

$$\frac{dh}{dt} = \left(\frac{dd}{dt}\right)_1 - \left(\frac{dd}{dt}\right)_2 \quad \dots 13$$

Kako je gustina struje u tim tačkama data izrazima:

$$i_1 = \frac{nFDC_0}{\delta - h} \quad \dots 14$$

$$i_2 = \frac{nFDC_0}{\delta} \quad \dots 15$$

kombinacijom izraza 12, 13, 14 i 15 dobija se:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{M}{\rho nF} \left(\frac{nFDC_0}{\delta - h} - \frac{nFDC_0}{\delta} \right) \quad \dots 16$$

odnosno:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{MDC_0}{\rho} \cdot \frac{h}{(\delta-h)\delta} \quad \dots 17$$

Za slučaj kada je $\delta \gg h$ jednačina 17 se može integrisati u obliku:

$$h = h_0 \exp \left(\frac{MDC_0}{\rho \delta^2} \cdot t \right) \quad \dots 18$$

gde je h_0 - početna razlika u visinama između vrha posmatranog ispupčenja i ravne površine. Ako se jednačina 18 prepiše u obliku:

$$h = h_0 \exp \left(\frac{t}{\tau} \right) \quad \dots 19$$

tada je vremenska konstanta τ - data izrazom:

$$\tau = \frac{\delta^2 \rho}{MDC_0} \quad \dots 20$$

Iz jednačine 18 sledi da povećanje površinske hrapavosti u mehanizmu nedendritičnog rasta ne zavisi od primenjene prenapetosti na platou granične difuzione struje te da se svako ispupčenje na površini uveličava eksponencijalno*. Posledica ovakvog rasta površinske hrapavosti u potenciostatskom radu je porast prividne gustine struje zbog porasta realne površine elektrode. Ovaj fenomen su prvi opisali Ibl i Schadegg /14/, a kvantitativnu interpretaciju dali su Despić, Diggle i Bockris /11,12/.

* Despić i Popov /16,28/ su proveli široku eksperimentalnu studiju proveravajući navedene izvode i potvrdili ih.

2.1.2. Vremenska zavisnost ukupne struje pri konstantnoj prenapetosti

Neposredna posledica porasta hrapavosti i grubosti površine treba da bude porast struje taloženja pri konstantnoj prenapetosti (konstantnom elektrodnom potencijalu) /14/. Porast struje se javlja zbog porasta realne površine elektrode odnosno, zato što granična gustina struje u svakoj uzvišenoj tački površine raste sa vremenom kako se ta tačka pomera u difuzionom sloju. Kvantitativna interpretacija ovog fenomena može biti izvedena na bazi ranije date teorije uveličanja površinske hrapavosti /11,12/.

Da bi se to postiglo treba naznačiti da je promena u visini sa vremenom u svakoj tački x , u odnosu na referentnu ravan, $dh(x)/dt$, (vidi sliku 1.), proporcionalna razlici u gustinama struje taloženja u te dve tačke, tj.:

$$\frac{dh(x)}{dt} = \frac{dy(x)}{dt} - \frac{dy(0)}{dt} = \frac{M}{\rho n F} \left[i(x) - i(0) \right] \quad \dots \quad 21$$

$i(0)$ je vremenski nezavisna veličina. Dakle, vremenska zavisnost $i(x)$ se dobija diferenciranjem jednačine 19 i zamenom u 21.

Prema tome,

$$i(x, y, t) = i(0) + \frac{\rho n F}{M} \frac{dh(x)}{dt} = i(0) + \frac{\rho n F h_0(x)}{M \tau} e^{-\frac{t}{\tau}} \quad \dots \quad 22$$

Treba naznačiti da tri zakona važe na tri dela površine. Na



ravnom delu, gustina struje je nezavisna od vremena, a na ivicama uzvišenja (na stranama nepravilnosti) i na njihovim vrhovima je eksponencijalna, ali sa različitim vremenskim konstantama. Ako se uzme da su udeli površine, koji odgovaraju ovim trima kategorijama označeni kao S_r , S_l i S_v , ukupna gustina struje biće data kao:

$$i = S_r i(o) + S_l \left[i(o) + \frac{\rho n F}{M \tau_1} (h_o)_l \exp \left(\frac{t}{\tau_1} \right) \right] + S_v \left[i(o) + \frac{\rho n F}{M \tau_s} (h_o)_v \exp \left(\frac{t}{\tau_s} \right) \right] \quad \dots \quad 23$$

gde $(h_o)_l$ i $(h_o)_v$ predstavljaju površinske integrale "srednjih" uzvišenja ivica i vrhova, respektivno. τ_1 i τ_s su vremenske konstante za linearnu i sfernu difuziju. Veza izmedju vremenskih konstanti za linearnu i sfernu difuziju je:

$$\tau_s = \tau_1 \frac{r}{\delta} \quad \dots \quad 24$$

gde je r poluprečnik krivine vrha*.

Kako je zbir ovih triju frakcija jednak jedan, sredjivanjem jednačine 23, se dobija:

* Jednačina 24 daje veoma važan podatak iz ove teorije. (Važi uz uslov da je $\delta \gg n F D C_o / i_o f_c(\eta)$ i ako Kelvinov efekat u ovom slučaju može da se zanemari, pri čemu je $f_c(\eta) = \frac{\alpha_c F}{RT} \cdot \eta$). Naime, odnos vremenskih konstanti govori da vrh pokazuje težnju da raste mnogo brže nego strane neravnine i ravan deo površine ($r < \delta$), tj.: neravnina teži da se izduži. Za dendritični rast metala ovaj izvod je od izvanrednog značaja.

$$\ln[i-i(o)] = \ln S_1 \frac{(h_o)_l}{\tau_1} \exp\left(\frac{t}{\tau_1}\right) + S_v \frac{(h_o)_v}{\tau_s} \exp\left(\frac{t}{\tau_s}\right) + \ln \frac{\rho n F}{M} \dots 25$$

Linearna relacija izmedju $\ln[i-i(o)]$ i vremena može se očekivati u slučaju kada je jedan od dva člana na desnoj strani jednačine 25 zanemarljiv. Ovo se može očekivati za drugi član, jer udeo površine koji odgovara vrhovima ispupčenja može da se smatra ekstremno malim. Dakle, u tom slučaju,

$$\ln[i-i(o)] = \frac{1}{\tau_1} \cdot t + \ln \frac{\rho n F S_1 (h_o)_l}{M \tau_1} \dots 26$$

$\log[i-i(o)]$ su linearni sa vremenom, ako se $i(o)$ može uzeti zanemarljivo malim. Ovo je potvrđeno rezultatima mikroskopskih ispitivanja, jer u većini slučajeva talog na ravnim delovima površine je znatno tanji, nego na trouglastim uzvišenjima. Eksperimentalna istraživanja Despića i Popova /16/, u sistemu koji u potpunosti odgovara opisanom modelu, su potvrdila eksponencijalnu zavisnost gustine struje sa vremenom. Iz nagiba dobijenih pravih (jednačina 26), našli su vrednosti parametara τ i analizirali njihovu zavisnost od koncentracije, prenapetosti i debljine difuzionog sloja, pri čemu su dobili dosta dobro slaganje izmedju eksperimenta i teorije.

2.2.0. DENDRITIČNI RAST

2.2.1. Uvodno razmatranje

Fenomen dendritičnog rasta primećen je u mnogim sistemima, a isto tako i pri elektrokristalizaciji metala i pri termičkoj kristalizaciji iz metalnih rastopa. Pretežni deo metalnih kristala ako se izvuku iz rastopa pokazuju dendritičnu strukturu. Predpostavlja se da rogljevi nekog kubusa u ronjeni u istopljeni metal brže odvođe toplotu od pljosni kuba, pa je prema tome rast na rogljevima brži i konačno se dobijaju dendritični oblici. Istraživanja dendritičnog rasta pokazuju da se takav rast dobija kada je vrlo brza kristalizacija određenog metala. Brza kristalizacija iz rastopa traži brzo odvođenje latentne toplote kristalizacije kroz sam rastop; dakle, dendriti u ovom slučaju nastaju iz podhladjenih rastopa i brzina njihovog napredovanja zavisna je od stepena podhladjenja /29/.

Pri elektrokristalizaciji dendriti se isto tako javljaju usled brze kristalizacije, pa prema tome brzina napredovanja dendrita zavisi od onih energetskih i kinetičkih faktora koji na svojstven način doprinose brzom ugradnji atoma u kristalnu rešetku. Sve ovo navodi na zaključak da dendritični rast metala pri elektrokristalizaciji ne treba očekivati pri bilo kojoj prenapetosti ili gustini struje, već da ove veličine moraju da prevaziđu određene vrednosti karakteristične za dati sistem. Iz ovih saznanja proistekli su izrazi kritična prenapetost i kritična gustina struje.

Barton i Bockris /4/ su na osnovu rezultata temeljnog ispitivanja rasta dendrita srebra iz rastopa, došli do novih saznanja u vezi sa fenomenom dendritičnog rasta kao što su:

- a) da bi došlo do dendritičnog rasta, mora biti prevaziđena izvesna kritična prenapetost;
- b) rast dendrita pokazuje indukcionni period pre nego što postane vidljiv;
- c) kritična gustina struje za dendritični rast je direktno srazmerna koncentraciji jona koji se talože;
- d) pojava dendrita raste sa porastom gustine struje;
- e) jednom kad je dendrit krenuo da raste, raste konstantnom brzinom pri datom potencijalu;
- f) svi dendriti ne rastu istom brzinom uz iste uslove potencijala i koncentracije, već postoji gornja granica brzine;
- g) za jedan primenjeni potencijal, dendriti koji rastu najbrži su oni koji su inicirani pri višem potencijalu;
- h) za jedan odredjeni dendrit, sukcesivno povećanje prenapetosti izaziva povećanje brzine, ali se zatim odmah dostiže tačka kada se konfiguracija vrha menja, formirajući ili lepezast rast minijaturnih dendrita ili počínjući grananje. U poslednjem slučaju brzina napredovanja je mnogo manja od one koju je posedovao prvobitni dendrit (roditelj);
- i) smanjenje rasta dendrita usled smanjenja prenapetosti praćeno je promenom oblika vrha od parabolićnog u prizmatičan.

Sakupljeni eksperimentalni podaci dali su osnovu da se izvede kvantitativna nespecifična teorija dendritičnog rasta. Barton i Bockris /4/, su pokazali da većina zapaženih fenomena rezultuje iz poteškoća u prenosu jona koji se talože na metalnu površinu. Oni su prepostavili da brži rast dendrita, u odnosu na ostali deo elektrodne površine, potiče od uspostavljanja uslova sferne difuzije na vrhu dendritne izrasline, dok linearna difuzija dominira na drugim mestima. Obzirom da sferna difuzija obezbeđuje dobar transfer deponujućih jona, brzina ugradnje i uopšte brzina procesa je mešovito kontrolisana. Na ostalom delu površine gde preovladjuje linearna difuzija, a uz to ona je i najsporiji proces, dolazi do poteškoća u transportu deponujućeg jona, tj., brzina procesa na elektrodi je kontrolisana difuzijom.

2.2.2. Klasifikacija i kristalografski aspekt dendritnih depozita

Sistematsko ispitivanje dendritičnog rasta u elektrokristalizaciji je relativno skorog datuma. Prvo široko sakupljanje podataka za niz sistema (Pb, Ag, Sn, Cd) dao je Wranglen /30/.

Wranglen je sistematizovao rezultate po gustinama struje nastajanja dendrita i u skladu sa strukturnim karakteristikama taloga. Narastanje ili daljnji rast opisan je na bazi pravca rešetke sa koga telo i grane dendrita rastu prema njihovom prostornom položaju (pljosnat ili dvodimenzionalan, 2D, trodimenzionalan, 3D), prema broju i nivou grananja (primarni, P,

sekundarni, S, tercijsni, T), i na kraju, prema uglovima koji grane dendrita grade sa njegovim telom. Zatim je sledio veliki broj studija /3,31-39/ sa pokušajem da se odrede osnovni faktori koji upravljaju ovim tipom depozicije.

Dve grupe pitanja nastaju prilikom razmatranja svih ovih eksperimentalnih podataka. Prva grupa se odnosi na uslove nastanka dendrita, njihov rast, frekvenciju pojave i brzinu rasta. Druga grupa pitanja je vezana za oblik nastalih kristala i pravac rasta, i što se tiče tela dendrita i što se tiče njegovih strana.

Dendritna forma metalnih kristala je jedan specifičan fenomen koji se javlja pri dosta velikim brzinama kristalizacije. Dendritični kristali pokazuju visoku geometrijsku i kristalografsku pravilnost spoljašnjeg oblika. Granaju se pod određenim uglom u odnosu na definisano stablo dendrita. Unutrašnja struktura dendrita je atomistički dosta dobro sredjena i u izvesnim slučajevima dendrit se može smatrati kao monokristalna supstanca.

Kristalografska i strukturna pravilnost dendrita neminovno je povezana sa elementarnom rešetkom odgovarajućeg metala. Naime, dendriti zadržavaju pri svome rastu određene pravce i uglove koji su karakteristični za odgovarajući tip rešetke.

Veliki broj istraživača težio je ka razjašnjavanju mehanizma rasta dendrita pri elektrodepoziciji metala, jer se dendritna forma depozita smatra nepoželjnom, sa izuzetkom dobijanja metalnih prahova. Učinjen je pokušaj da se na neki način svi faktori za koje se predpostavlja da mogu da daju ob-

jašnjenje dendritnoj formi depozita, objedine u celinu, na osnovu koje bi se mogao doneti zaključak o mehanizmu rasta i prostornoj orijentaciji dendrita u odnosu na elementarnu rešetku i kristalografsku orijentaciju supstrata.

Wranglen /30/ je zapazio da osnovno stablo dendrita čine najgušće pakovane ravni odgovarajuće kristalne rešetke. Za površinski centriranu kubnu rešetku to su ravni $|111|$ i $|100|$.

Justinijanović i Despić /40/ su pokazali da osnovu dendritnog stabla cinka čine najgušće pakovane bazalne ravni $|0001|$ koje su verovatno pod pravim uglom u odnosu na supstrat (što ne mora da znači u odnosu na elektrodu), što automatski dozvoljava da se dendrit razvije po $|10\bar{1}0|$ ili po $|11\bar{2}0|$. Ori-jentacija grana za pravac $|10\bar{1}0|$ bila bi $|1\bar{1}00|$ i $|10\bar{1}0|$ što obezbeđuje ugao od 120° između grana.

Bockris, Nagy i Damjanović /41/ su u eksperimentima vođenim na krupnozrnom cinku želeli da ispituju prostornu orijentaciju dendrita. Na prenapetostima od -100 mV dobijeni su sitni blokovi, koji pri dužem vremenu, nešto manje od 1% predju u dendrite. Stiče se utisak da su ovi dendriti nastali pre nukleacijom nego na spiralnim dislokacijama, jer ako bi rast na dislokacijama bio glavni mehanizam, onda bi se mogla očekivati potpuna epitaksija. Međutim, u navedenim uslovima bilo je odstupanja od epitaksije.

Naybour /42/ je ispitao kako utiče kristalografska orijentacija monokristalnog supstrata na broj dendrita i njihovu kristalografsku orijentaciju. Radeći u galvanostatskom režimu sa gustinom struje od 100 mA/cm^2 u zasićenom rastvoru cinkata,

Naybour je našao $10^6/\text{cm}^2$ dendrita na ravni $|0001|$, $5 \times 10^5/\text{cm}^2$ na ravni $|10\bar{1}0|$ i $10^6/\text{cm}^2$ na ravni $|11\bar{2}0|$. Vidi se da je to približno ista količina dendrita tako da izgleda da su za dendritni depozit odgovorniji uslovi depozicije, nego kristalografska forma supstrata.

2.2.3. Pojava i rast dendrita - nespecifična teorija

Fenomenološki posmatrano rast metalnih dendrita nastaje iz sličnih razloga usled kojih dolazi do amplifikacije površinskih neravnina. Međutim, dva fenomena razlikuju pojavu dendrita od proste amplifikacije površinskih neravnina /16/:

1. Postoji izvesna kritična prenapetost ispod koje dendriti neće da rastu;
2. Dendriti pokazuju visoko sredjenu strukturu tj., rastu, granaju se u vrlo definisanim pravcima.

Kako je već naglašeno (podnaslov 2.2.1.), osnovni razlog za brži rast dendrita u odnosu na nedendritične neravnine na elektrodnoj površini leži, prema Barton-u i Bockris-u /4/, u činjenici da se stvaraju uslovi sferne difuzije oko vrhe dendrita, dok se drugde odvija linearna difuzija. S druge strane, što je veći sferni difuzioni fluks manji je poluprečnik krivine vrha dendrita, što bi moglo da uzrokuje beskonačno istanjivanje dendrita tokom njegovog rasta. Smanjenjem vrha prečnika dendrita, Kelvinov efekat dolazi do izražaja, menjajući reversibilni potencijal ka negativnijim vrednostima, i na taj način smanjuje efektivnu prenapetost, umanjujući pogonsku silu za rast vrha*.

* Smanjenje prečnika vrha dendrita, analogno je povećanju napona pare tečnosti sa smanjenjem poluprečnika kapljica (Kelvinov efekat).

Vrednost i_0 u sistemu koji je izučavan u vezi sa fenomenom dendritičnog rasta srebra iz rastopa /4/, je takva da je struja ka površini makroelektrode difuziono kontrolisana u stacionarnom stanju pri svim prenapetostima. Korišćenjem jednostavnih relacija vezanih za elektrodnu kinetiku, predpostavljajući samo difuzionu kontrolu, lako je pokazati da između, i , i_0 i η , postoji linearna veza:

$$i = \frac{(nF)^2 DC_v}{RT\delta} \cdot \eta, \quad \dots \quad 27$$

gde svi simboli imaju uobičajeno značenje, a δ se uzima kao efektivna debljina difuzionog sloja u stacionarnom stanju.

Da bi doveli u vezu brzinu, v , dendritičnog rasta sa gustinom struje, i , na ravni normalnoj sa osom rasta, pri konstantnom potencijalu, potrebno je pretpostaviti da nataloženi atomi ne migriraju suviše daleko od mesta na kome se vrši razelektrisanje iz rastvora. Tada,

$$v = \frac{i_v V}{F} \quad \dots \quad 28$$

gde je V molarna zapremina srebra, a i_v ($A \text{ cm}^{-2}$) je gustina struje na vrhu.

Teorija Barton-a i Bockris-a /4/, uzima u obzir još dve pretpostavke: 1^o. da je vrh približno paraboličan i da u tački minimalnog prečnika iskrivljenja tj., na vrhu, gustina struje je ista kao kod sfere prečnika jednakog ovom minimumu prečnika iskrivljenja i 2^o. do rasta dolazi na takav način da prečnik vrha dendrita ostaje konstantan sa vremenom pri konstantnom potencijalu.

Pri relativno velikim prečnicima dendrita Kelvinov efekat je zanemarljiv. Međutim, kada poluprečnik vrha postane dovoljno mali, Kelvinov efekat prestaje da bude zanemarljiv, što dovodi do negativiranja vrednosti reversibilnog potencijala i time do smanjenja efektivne prenapetosti, koja je pokretačka sila dendrita. Prema tome, treba da postoji optimalna vrednost poluprečnika vrha dendrita pri kojoj je rast dendrita maksimalno brz. Za vrh dendrita poluprečnika r , efektivna prenapetost η , merena u odnosu na referentnu elektrodu velikog poluprečnika, kod koje je zbog beskonačno velikog poluprečnika krivine Kelvinov efekat zanemarljiv /4/:

$$\eta = \eta_a + \eta_d + \Delta\eta =$$

$$= \frac{i}{i_0} \cdot \frac{RT}{nF} + \frac{irRT}{n^2 F^2 C_{VD}} + \frac{2\gamma V}{Fr}$$

gde je:

η_a - aktivacioni deo prenapetosti;

η_d - difuzioni deo prenapetosti;

$\Delta\eta$ - promena reversibilnog potencijala usled Kelvinovog efekta;

γ - medjupovršinska energija (površinski napon) između metala i rastvora.

Optimalni prečnik se dobija diferenciranjem jednačine 29, i uobičajenim postupkom jer, i , zavisi od kvadrata r . Vrednost optimalnog prečnika data je jednačinom:

$$r_{\text{opt}} = \frac{1 + \left[1 + \frac{n^2 F^2 C_v D \cdot n}{2 \gamma V i_0} \right]^{1/2}}{\frac{n F \eta}{2 \gamma V}} \quad \dots 30$$

Smenom r_{opt} iz jednačine 30 u jednačinu 29, dobija se veoma komplikovan izraz za maksimalnu struju na vrhu dendrita, kao

$$v_{\text{max}} = \frac{V \eta}{RT} \left[1 - \frac{1}{1 + \sqrt{\left\{ 1 + \frac{DF^2 \eta C_v}{2 \gamma V i_0} \right\}}} \right] \frac{1}{DC_v F} \frac{2 \gamma V}{F \eta} \left\{ 1 + \sqrt{\left(1 + \frac{DF^2 \eta C_v}{2 \gamma V i_0} \right)} \right\} + \frac{1}{i_0} \quad \dots 31$$

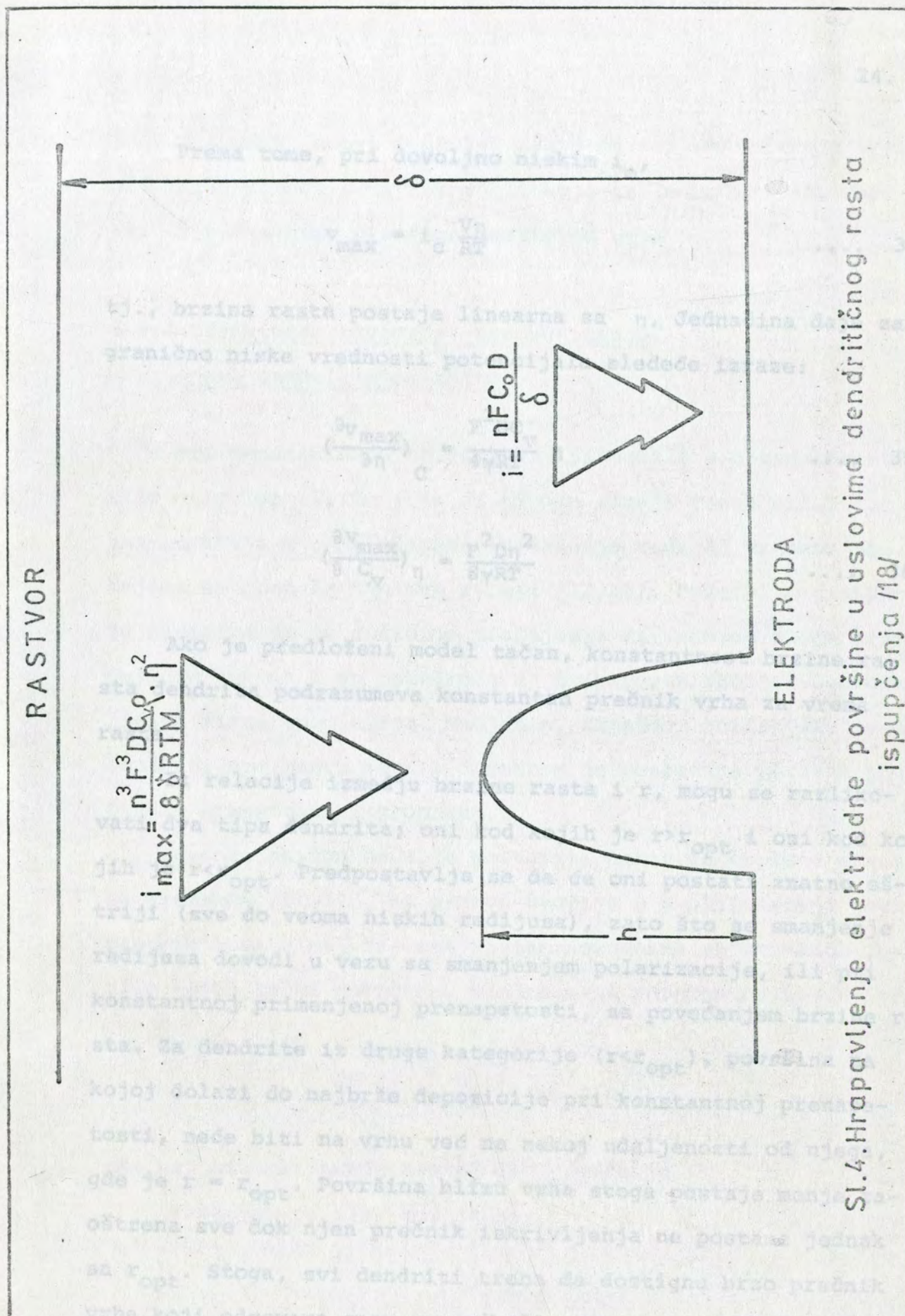
Kada je proces kontrolisan isključivo difuzijom i površinskom energijom metala, maksimalna gustina struje na vrhu dendrita data je jednačinom 32, a situacija na elektrodoj površini u uslovima dendritičnog rasta ispupčenja, prikazana je na slici 4.

$$i_{\text{max}} = \frac{n^3 F^3 DC_v}{8 \gamma RTV} \cdot \eta^2 \quad \dots 32$$

a isto tako, iz jednačine 31, za $i_0 \rightarrow \infty$

$$v_{\text{max}} = \left[\frac{F^2 DC_v}{8 \gamma RT} \right] \eta^2 \quad \dots 33$$

takodje pod čistom difuzijom i površinskom energijom metala, $v_{\text{max}} \propto \eta^2$.



Prema tome, pri dovoljno niskim i_0 ,

$$v_{\max} = i_c \frac{V\eta}{RT} \quad \dots \quad 34$$

tj., brzina rasta postaje linearna sa η . Jednačina daje za granično niske vrednosti potencijala sledeće izraze:

$$\left(\frac{\partial v_{\max}}{\partial \eta}\right)_c = \frac{F^2 DC}{4\gamma RT} v \eta \quad \dots \quad 35$$

$$\left(\frac{\partial v_{\max}}{\partial C_v}\right)_\eta = \frac{F^2 D\eta^2}{8\gamma RT} \quad \dots \quad 36$$

Ako je predloženi model tačan, konstantnost brzine rasta dendrita podrazumeva konstantan prečnik vrha za vreme rasta.

Iz relacije između brzine rasta v i r , mogu se razlikovati dva tipa dendrita; oni kod kojih je $r > r_{\text{opt}}$ i oni kod kojih je $r < r_{\text{opt}}$. Predpostavlja se da će oni postati znatno oštriji (sve do veoma niskih radijusa), zato što se smanjenje radijusa dovodi u vezu sa smanjenjem polarizacije, ili pri konstantnoj primenjenoj prenapetosti, sa povećanjem brzine rasta. Za dendrite iz druge kategorije ($r < r_{\text{opt}}$), površina na kojoj dolazi do najbrže depozicije pri konstantnoj prenapetosti, neće biti na vrhu već na nekoj udaljenosti od njega, gde je $r = r_{\text{opt}}$. Površina blizu vrha stoga postaje manje zaostrena sve dok njen prečnik iskrivljenja ne postane jednak sa r_{opt} . Stoga, svi dendriti treba da dostignu brzo prečnik vrha koji odgovara onom za najbrži rast.

U stvari, mnogi dendriti rastu ne pri maksimalnoj brzini, datoj pomoću numeričkog slaganja iz jednačine 31, već pri (konstantnim) brzinama manjim od ove.

2.2.4. Vremenska zavisnost ukupne struje pri dendritičnom rastu

Pri dendritičnoj kristalizaciji metala u potenciostat-
skim uslovima zapaženo je da ukupna struja raste približno
kao funkcija t^2 , za vremena depozicije veća od vremena na
kojima se postiže minimum struje /12,15/. Početni pad stru-
je indicira da je došlo do pražnjenja difuzionog sloja rea-
gujućim jonima i do poteškoća u transportu kod još neoform-
ljenog difuzionog sloja. Međutim, zapaženi porast struje pri
dendritičnom rastu metala direktna je posledica porasta povr-
šinske hrapavosti i grubosti.

Kvantitativno se može postaviti izraz za promenu struje
sa vremenom /11,12/, na osnovu teorije o amplifikaciji povr-
šinskih neravnina. Promena visine neravnine sa vremenom, na
bilo kojoj tački površine, u odnosu na referentnu ravan je:

$$\frac{dh(x)}{dt} = \frac{M}{\rho n F} [i(x) - i(o)] \quad \dots 37$$

gde svi simboli imaju napred dato značenje.

Rešenjem po $i(x)$ dobija se:

$$i(x) = i(o) + \frac{\rho n F}{M} \frac{dh(x)}{dt} \quad \dots 38$$

S druge strane,

$$\frac{dh(x)}{dt} = \frac{d}{dt} h(0) \exp \frac{t}{\tau} = \frac{1}{\tau} h(0) \exp \left(\frac{t}{\tau} \right) \quad \dots \quad 39$$

a konačnim sredjivanjem sledi,

$$i(x,t) = i(0) + \frac{onF}{M} \frac{h(0)}{\tau} \exp \left(\frac{t}{\tau} \right) \quad \dots \quad 40$$

Vidi se da ukupna struja eksponencijalno raste sa vremenom, u odnosu na struju taloženja na ravnoj površini $i(0)$.

Pri dendritičnom rastu metala promena struje sa vremenom može se pratiti u dva perioda /12/:

1. u periodu iniciranja dendrita
2. u periodu napredovanja dendrita.

Uzimajući ove okolnosti u obzir, ukupna struja se može parcijalno raščlaniti na struju koja se odnosi na ravnu površinu - supstrat, i struju koju nose dendriti, tj.:

$$i = i_{sup.} + i_{den.} = i_{sup.} + A_t N_t i'_d \quad \dots \quad 41$$

gde je:

A_t - površina jednog dendrita;

N_t - površina određenog broja dendrita;

i'_d - gustina struje na stranama dendrita.

Površina jednog dendrita se može izraziti, predpostavljajući da dendriti imaju pravougaoni presek, sa širinom W , debljinom b , i dužinom Y , za vreme t . Uzimajući ove parametre

u obzir, Diggle, Despić i Bockris /12/ su izveli izraz za struju koju nose dendriti i koji važi van difuzionog sloja:

$$i_{\text{den.}} = (W+b)i_0 u \frac{M}{\rho n F} i_d N_0 K' (t-t_1)^2 \quad \dots 42$$

Za vremena depozicije koja su dosta veća od indukcionog perioda ($t \gg t_1$), dobija se:

$$i_{\text{den.}} = (W+b)i_0 u \frac{M}{\rho n F} i_d N_0 K' t^2 \quad \dots 43$$

gde su:

W i b - širina i debljina dendrita;

M i ρ - molarna masa i gustina;

N_0 - broj mesta za iniciranje na 1 cm^2 površine;

K' - konstanta brzine iniciranja.

Veličina, u , zavisi od aktivacionih parametara procesa, i data je izrazom:

$$u = \exp\left(-\frac{\alpha_c F}{RT}\eta\right) - \exp\left(\frac{2\gamma V}{RT\tau}\right) \exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT}\eta\right) \quad \dots 44$$

Izvedeni izrazi omogućuju da na izvestan način možemo da predvidimo kako pojedini parametri utiču na promenu ukupne struje i struje koju nose dendriti.

Od interesa je naglasiti da je osnovni model rasta dendrita iz jonskih rastvora dat od Barton-a i Bockris-a /4/ za Tafelovu oblast prenapetosti te može da se napiše u obliku/12/:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha_c F} \ln \frac{i}{i_0} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{i_L - i}{i_L} \right) + \frac{2\gamma V}{nFr} \quad \dots 45$$

gde je:

$$i_L = \frac{nFD}{r} C_V = i_{L(s)} \quad \dots 46$$

pri čemu subskript (s) indicira sfernu difuziju, V je molar-
na zapremina metala, r je radijus vrha dendrita na kome je
koncentracija deponovanog metala C_V , γ je površinska energi-
ja medjufaze metal-elektrolit, a ostali parametri imaju uo-
bičajeno značenje.

Za sisteme sa malom gustinom struje izmene je pokazano
/16/, da dendrit može da raste u široj oblasti prečnika kri-
vine nepravilnosti na elektrodi (široj oblasti prenapetosti).
Tada je struja vezana prenapetošću /12/ data jednačinom:

$$i_d = i_0 \frac{C_V}{C_0} \exp \left(\frac{\eta - \Delta\eta}{\eta_0} \right) \quad \dots 47$$

gde je

$$\Delta\eta = \frac{2\gamma V}{nFr}$$

Dalja analiza rada u dendritičnoj oblasti u ovoj tezi,
bazirana je na primeni jednačine 47.

2.2.5. Razvoj kinetičkog shvatanja kritične prenapetosti pojave dendrita

Pri dendritičnoj kristalizaciji metala, prema modelu koji je predložen od Barton-a i Bockris-a /4/, u pojedinim fazama dendritičnog rasta javlja se mešovita aktivaciona i difuziona prenapetost. Isti model pretpostavio je da se iniciranje dendrita odvija putem rotacije spiralne dislokacije. Alternativno rešenje bi bilo da se i drugi mehanizmi kristalizacije uzmu u razmatranje kao dopunski mehanizam kristalizacije dendrita. U daljem razmatranju biće delom obradjena kristalizaciona prenapetost i implikacije koje iz nje proističu.

U opštem slučaju kristalizaciona prenapetost se javlja kod depozicije metala sa dosta visokom gustinom struje izmene (Ag i dr.), što na izvestan način izgleda kontradiktorno činjenici da se dendritični rast metala upravo javlja kod metala sa visokom gustinom struje izmene, i to pri dosta maloj prenapetosti (3 mV za srebro). Svakako, odgovor treba tražiti u difuzionom fenomenu dendritičnog rasta izloženog ranije. Nameće se zaključak, da je kritična prenapetost dendritičnog rasta, na pr.: srebra, pre odraz nekih kinetičkih, difuzionih ili drugih parametara nego čisto kristalizacionih, iz razloga što bi kristalizaciona prenapetost pri odredjenom stepenu prezasićenja bila čak i veća od kritične prenapetosti rasta srebrovih dendrita.

U uslovima depozicije, kada se javlja kristalizaciona prenapetost, uspostavlja se izvesna prezasićenost ad-atoma na

površini supstrata. Presićenost može da varira u širokom intervalu; na pr.: u radovima Pangarov-a /43,44/, nadjeno je da se stepen presićenosti kreće od 4-7. Pri ovakvim stepenima presićenosti očigledno da kristalizacioni procesi na spiralnim dislokacijama nisu u stanju da uspostave ravnotežnu koncentraciju ad-atoma, pa se stvaraju uslovi za dvodimenzionu nukleaciju. Prema tome, kristalizacija može da se odvija putem sledeća dva mehanizma /43,44/:

1. putem kristalizacije bez obrazovanja klica - na spiralnim dislokacijama;
2. putem kristalizacije sa učestanim obrazovanjem dvodimenzionih i monodimenzionih nukleusa.

Koji će mehanizam kristalizacije biti dominantan zavisi od stepena presićenosti, odnosno prenapetosti pri depoziciji. U uslovima niskih prenapetosti, kada je stepen presićenosti mali, najverovatnije je da će se kristalizacija prioritarno odvijati na spiralnim dislokacijama. Pri višoj prenapetosti, tj., višem stepenu presićenosti, dostižu se uslovi za stvaranje dvodimenzionih nukleusa, pa se kristalizacija odvija i jednim i drugim mehanizmom.

Sumarno se može reći da zbir svih vidova energije-prenapetosti, predstavlja ukupnu termodinamički potrebnu energiju koju sistemu treba saopštiti da bi kristalizacija tekla optimalnom brzinom /15/. Termodinamička kritična prenapetost kristalizacije bi bila minimalna prenapetost potrebna da se započne obrazovanje novih kristala.

Ako se pretpostavi da dendritični rast metala nastaje kao posledica obrtanja spiralne dislokacije ili putem učestane dvodimenzionalne nukleacije, zahtev za viškom energije mora se ispuniti da bi se postigla površinska koncentracija ad-atoma, u poredjenju sa vrednošću kakva se nalazi u ravnoteži. Ovo naravno odgovara određenom višku prenapetosti u odnosu na onu koja je potrebna za normalnu redukciju jona. Višak prenapetosti u ovom slučaju predstavljao bi termodinamičku prenapetost, a neophodna vrednost prenapetosti za započinjanje dendritičnog rasta bi bila termodinamička kritična prenapetost /15/.

Očigledno je, iz gore navedenih razloga, bilo potrebno pored termodinamičkih razloga potražiti i neke kinetičke razloge za pojavu inhibicije dendritičnog rasta ispod određene prenapetosti. Dakle, kada se uzimaju kinetički faktori oni neminovno uključuju neki indukcion period, pa prema tome kinetički koncept kritične prenapetosti mora da uključiti u sebe i vreme na koje se odnosi.

Despić i Purenović /15/ postavljaju po prvi put koncept kinetičke kritične prenapetosti pri dendritičnoj kristalizaciji metala. Na primeru taloženja cinka iz alkalnih rastvora cinkata oni daju eksperimentalnu potvrdu kinetičkom shvatanju kritične prenapetosti i značenje indukcionom periodu, izvodeći izraze za iste.

Prema tome, po kinetičkoj definiciji kritične prenapetosti, to bi bila ona prenapetost ispod koje se dendriti ne

javlja se tokom datog vremena posmatranja. Vreme koje prodje od početka depozicije do pojave prvih dendrita predstavljalo bi indukciono vreme - vreme iniciranja. Izgleda da se termodinamički koncept kritične prenapetosti može primeniti jedino kod metala sa visokom gustinom struje izmene. Kod svih ostalih metala sa relativno niskom gustinom struje izmene moraju se uzeti kinetički faktori u obzir.

Ukoliko se kao kinetička kritična prenapetost uzme ona prenapetost pri kojoj indukciono vreme postaje x - puta (na pr.: 100 puta), veće od granične vrednosti indukcionog vremena t_i , može se izvesti izraz za kinetičku kritičnu prenapetost za razumno visoke vrednosti radijusa vrha /15/, kao:

$$-\eta_{c,k} = \frac{2,3RT}{\alpha_c F} \log \frac{nFD}{\delta(x^{1/2}-1)} + \frac{2,3RT}{\alpha_c F} \log \frac{C_o}{i_o} \quad 48$$

gde sve oznake imaju uobičajeno značenje.

Čini se da je problem kritične prenapetosti i indukcionog vremena dendritičnog rasta, od strane pomenutih autora korektno postavljen ne samo za Zn, nego i za ostale fenomene kontrolisane transportom u metaldepoziciji. Međutim, način i osnovni put eksperimentalnog određivanja indukcionog vremena, prenapetosti nultog prinosa (u okviru kojeg se ne javlja dendritični rast), kao i vrednosti x , u jednačini 48, subjektivno su procenjeni te stoga izraz ima samo kvalitativan značaj.

S jedne strane, kao kriterijum za označavanje indukci-

onog vremena korišćeno je 10 % povećanje u ukupnoj struji. S druge, osnovni problem eksperimentalnog određivanja inercionog vremena i prenapetosti nultog prinosa pričinjavao je metod pomoću kojeg bi se mogao utvrditi prinos dendrita (odnos količine dendritnog cinka, prema ukupnoj količini deponovanog cinka izražen u procentima). Predpostavljeno je da su dendritična forma i ostale osobine cinkovih depozita, na prenapetostima blizu ranije ustanovljene kritične prenapetosti (60-80 mV)/45/, u dovoljnoj meri rastresite da se putem struganja odgovarajućim nožem može odvojiti od kompaktnog dela depozita, jače vezanog za elektrodu. To je svakako predstavljalo određeni problem, s obzirom da se rastresiti depoziti koji se lako mogu odvojiti, dobijaju tek na prenapetostima iznad 140 mV /40/, a uz to, zajedno sa dendritima se na ovaj način odvaja i sundjerast deo taloga koji je raspoređen u prostoru oko podnožja dendrita, jer se kidanjem dendrita zajedno sa njim delimično odvaja i ovaj deo taloga. Samim tim pitanje tačnosti određivanja istog dovedeno je u pitanje, što se želelo izbeći u ovom radu, koristeći jednu indirektnu metodu koja se pokazala prilično sigurnom i reproduktivnom.

1. Ispostavljeni (Kompaktni)

Pregled literature je izvršen po Chem. Abstr. i po vaskularnim izdanjima isključivo za 1978. g., a obradba je u naučnom radu Pavlović, M. G., "Elektrohemija i tehnika dobijanja nekvaliteta priča i standardna ispitivanja odabranih uslova", TŽ, Beograd (1978), a po istom do decembra 1981. g., u ovoj temi

2.3.0. NASTAJANJE METALNIH PRAHOVA*

2.3.1. Opšte odlike i uslovi koji favorizuju formiranje praha

Kristalne strukture taloga na katodi mogu se klasifikovati na sledeći način /46/:

Grupa I. Svi početni nukleusi ili kristali nastavljaju rast kroz čitav talog.

1. Izolovani kristali

a. simetrični

b. igličasti

2. Srasli kristali

a. stubičasti

b. vlaknasti

Grupa II. Samo deo početnih nukleusa ili kristala nastavljaju rast.

a. Konični ("normalni")

b. Srasli

Grupa III. Kristali ne nastavljaju rast kroz neki duži period.

1. Isprekidani (kompaktni)

* Pregled literature je izvršen po Chem.Abstr. i po tekućim žurnalima zaključno sa 1978. g., a obradjen je u magistrskom radu; Pavlović, M.G., "Elektrohemijsko dobijanje bakarnog praha i standardna ispitivanja odabranih uzoraka", TMF, Beograd (1978), a po istim do decembra 1981.g., u ovoj tezi.

2. Dendritični

3. Praškasti (spužvasti).

Metalni prahovi prikazani su grupom III tipova kristala i "loše" su elektrolitičke prevlake. Uticaj raznih faktora na strukturu taloga, prikazan je u tabeli 1.:

Tabela 1.

Smer uticaja na strukturu taloga /47/.

Promena radnih uslova	Promena strukturne grupe		
Povećanje koncentracije metalne soli	III	→ II	→ I
Povećanje koncentracije metalnog jona	III	→ II	→ I
Mešanje rastvora	III	→ II	→ I
Povišenje temperature	III	→ II	→ I
Povećanje provodljivosti rastvora	III	→ II	→ I
Dodavanje koloida rastvoru	I	→ II	→ III
Povećanje viskoziteta rastvora	I	→ II	→ III
Povećanje gustine struje	I	→ II	→ III

Svi metali koji mogu da se talože elektrohemijski, pokazuju tendenciju da se pojavljuju u oblicima prahova, pri gustinama struje većim od neke kritične vrednosti i_p . Taloženje prahova pri visokim gustinama struje, najverovatnije je direktna posledica sporog transporta istaloženih jona/16/.

Pri gustinama struje jednakim, i_p , i većim, primećen je indukcionni period, tokom kojega se taloži kompaktni talog. Vreme nastajanja praha, t_p , (mada ne suviše pouzdano), može

se pri galvanostatskim uslovima rada odrediti vizuelno, kada se elektroda naglo transformiše iz svetle u crnu.

Na fizička svojstva, kao što su veličina čestica, prividna gustina, tečljivost i dimenzionalna procena pri sinterovanju elektrolitički dobijenih prahova, utiče izvestan broj faktora. Najvažniji od ovih su: gustina struje, količina osnovnog metala i kiseline, temperatura i brzina cirkulacije elektrolita. Faktori koji favorizuju formiranje praha, prema tome, bi bili: niska koncentracija jona koji se talože, nemešanje rastvora, niske temperature, povećanje viskoznosti i znatna povećanja gustine struje /16,46,48,49,50,51,52/. Dodavanje koloida rastvoru ima vrlo složen uticaj i često njihov dodatak može da ima suprotan pravac od onog naznačenog u tabeli 1. Delovanje svake promenljive nije istog reda veličine. Efekti su kumulativni i medjusobno zavisni; promene u koncentraciji mogu biti važnije od variranja temperature, a snažno mešanje može kompenzovati povećanje gustine struje. No, očigledno je, da faktori koji utiču na povećanje difuzione kontrole procesa pospešuju nastajanje metalnih prahova.

Finoća praha može se menjati promenama u sastavu, temperaturi elektrolita, menjanju katodne gustine struje, te raznim dodacima.

Za primenu u metalurgiji prahova od interesa je niz osobina kao što su: nasipna težina, veličina čestica, tečljivost, koroziona postojanost, oblik čestica, specifična površina i kvalitet sinterovanih predmeta. Lako je zaključiti da su sve

nabrojene osobine u krajnjoj liniji funkcija dimenzija čestica i njihovog oblika. Generalno gledano, dimenzije čestica rastu sa porastom radne temperature, koncentracijom jona koji se talože, povećanjem brzine mešanja i smanjenjem radne gustine struje /46,48,50,53,54,55/. Sa povećanjem dimenzija čestica menja se i njihov oblik u smislu nastajanja kompaktnijih i manje dendritičnih formi. Prema tome, svi faktori koji povećavaju verovatnoću nastajanja praha, utiču na smanjenje dimenzija čestica. S druge strane, većina zaključaka koji su značajni za prah, mogu se proceniti iz dimenzija njegovih čestica.

U daljem tekstu biće ukratko izneti uzroci koji su najčešće smatrani bitnim za formiranje praha.

2.3.2. Teorije o formiranju praha

(i) Opšta shvatanja

Nije mali broj istraživača /16,54,56,57/ koji ističu ideju da formiranje praha u principu bazira na elektrokristalizaciji. Ovaj pristup je do sada bio kvalitativan i nije uspostavljena precizna veza između opštih zakona elektrokristalizacije i depozicije praha.

Činjenica je da struktura taloga zavisi od brzine formiranja novih nukleusa i brzine rasta postojećih kristala. Takođe, na veličinu zrna utiče i odnos ove dve brzine tj., ukoliko je brzina nukleacije mala a brzina rasta velika, javlja se talog sa grubim zrnima. U suprotnom slučaju, talog

ima fina zrna. Formiranje praha se stoga, po njima, može smatrati graničnim slučajem, gde je brzina nukleacije velika a rast već postojećih kristala veoma usporen.

Međutim, već Damjanović i Bockris /58,59/ pokazuju da se mogu očekivati značajne brzine nukleacije jedino na prenapetostima od 80-100 mV i većim. Pored toga, eksperimentalno je nadjeno da na Cu viskerima, za koje se smatra da su vezani idealno ravnim površinama, bez stepenica i mesta rasta na njima, nema depozicione struje, ukoliko prenapetost nije reda veličine 100 mV /60/. Međutim, kada se radi sa hrapavim elektrodama i stepenastim površinama, verovatnoća nukleacije je manja, nego na površinama slobodnim od dislokacija, budući da je koncentracija adjona, čak i u tački na sredini između stepenica, manja /61/. Analiza pokazuje da se na površini sa visokom gustinom dislokacija ($\sim 10^{10}/\text{cm}^2$) ne može očekivati nukleacija, ili je njena brzina beznačajna.

Nesumnjivo je da nukleacija postaje brža sa povećanjem gustine struje i smanjenjem koncentracije metalnih jona, te da će ona biti favorizovana na monokristalnoj površini oslobodjenoj od dislokacija. Ali, kada se posmatra polikristalna površina u rastvoru korespondentnih jona, teško je postići slučaj produžene nukleacione depozicije. Umesto toga, čini se da čim se stvori neki broj stabilnih nukleusa na dovoljno visokim prenapetostima, kontrolu depozicije preuzima neki drugi stupanj u depoziciji (na pr.: prenos naboja, površinska difuzija itd.). Povećanje veličine zrna će se verovatno dobiti kada je situacija takva da posle početka formiranja praha, zbog povećanja

površine, efektivna gustina struje pada ispod granične vrednosti na delovima površine praha.

(ii) Izdvajanje vodonika

Veliki je broj ranijih radova čiji autori ističu da do prelaza iz kompaktnog u praškast talog, što se uočava pod određenim uslovima, dolazi zbog početka izdvajanja vodonika /62-64/. Po njima, medjurast kristala je sprečen pomoću mhurića gasa ili možda pomoću adsorbovanog vodonika. U celini, ova teorija je odbačena kasnijih godina /50,54,65,66,67/. S jedne strane poznato je mnogo slučajeva simultanog izdvajanja vodonika i formiranja kompaktnih taloga (na pr.: pri depoziciji bakra iz CuCl_2 /56/, mangana /67/, nikla /67/ i kadmijuma /68/, a s druge strane, merenja prenapetosti na katodi pokazala su da formiranje praha može da počne pri potencijalima koji su pozitivniji nego odgovarajući potencijali kod izdvajanja vodonika. Ovo je poznato i za slučaj depozicije bakra iz rastvora CuSO_4 /54/. Indirektno delovanje formiranja vodonika je takodje bilo prihvaćeno u teoriji koju su razvili Galushko i Zavgorodnyaya /69/. Prema ovim autorima atomi vodonika, koji su stvoreni razelektrisanjem H^+ jona, redukuju metalne jone; (u slučaju bakra, jon Cu^{+2}). Ovaj vrlo brzi sekundarni proces, koji se javlja na izvesnoj udaljenosti od katode, formira veliki broj mikrokristala koji nisu medjusobno povezani niti su u vezi sa katodom. Mada ovakav mehanizam može da se javi u izvesnim slučajevima, malo je verovatno da je

on od opšte važnosti i da može da se primeni /70/, na pr.: na Cu, gde formiranje praha počinje pri potencijalu koji je pozitivniji od reversibilne vrednosti za razelektrisanje H^+ jona.

(iii) Formiranje oksida

U elektrolitičkim prahovima koji su nataloženi iz neza-kišeljanih rastvora, često se nadju bitne količine oksida. Kudra i Ivanov su pokazali da procenat oksida zavisi kako od položaja metala u elektrohemijском nizu tako i od oksidacione moći anjona soli iz koje se metal taloži /71-73/.

Po njima, formiranje oksida se ne javlja za vreme operacija koje ne slede isključenje struje, i do formiranja oksida dolazi prilikom same elektrolize zahvaljujući oksidujućim efektima anjona. Ovo se slaže sa rezultatima Ibl-a i ostalih /74/, da bakar koji je nataložen iz neutralnih soli, ima istu količinu bakarnog oksida bez obzira da li je skinut neposredno po isključenju struje i osušen pod vakuumom ili je ostavljen da stoji određeno vreme u elektrolitu. Ovo formiranje oksida se stoga smatralo uzrokom formiranja depozicije praha. Argument koji ide u prilog ovoj hipotezi je i otkriće da pri simultanom formiranju sundjera i kompaktnog metala na istoj katodi, samo je sundjer sadržavao oksid.

Sa druge strane, često se prah dobije pod uslovima kod kojih je talog u osnovi bez oksida. Drumiler /75/ i Chalyi /63/ su pokazali da je to slučaj kod bakra, koji je nataložen iz

kiselih rastvora CuSO_4 , odnosno iz amonijakalnih rastvora CuSO_4 . Šta više, zapaženo je da se oksid rastvara pošto se struja isključi, tako da je teško dobiti pouzdane vrednosti za količinu oksida koji je formiran tokom elektrolize.

Imajući u vidu da kompaktni elektrolitički bakar može da sadrži velike količine oksida, Kudra i Gitman /67/ su dobili rezultate za koje su smatrali da mogu da obore ispravnost teorije oksida, u slučaju prahova dobijenih pri visokim gustinama struje i niskim temperaturama.

Zaista je malo verovatno da oksidacija taloga, koja se javlja za vreme samog procesa elektrolize, ima bilo kakvu važnu ulogu pri formiranju praha.

(iv) Razelektrisanje kompleksnih jona

Ovu teoriju je razvio Kudra i u tesnoj je vezi (prema Ibl-u), sa fenomenom "sekundarnog dekompozicionog potencijala". Krive struja - napon, koje su dobijene pri elektrolizi raznih rastvora, pokazuju prvo prvi dekompozicioni potencijal; (oštro povećanje struje praćeno platoom), posle čega gustina struje ponovo raste. Potencijal pri kome dolazi do ovog novog povećanja struje je sekundarni dekompozicioni potencijal /67,68,76/.

Smisao je u sledećem: skoro svi jonski rastvori sadrže kompleksne jone osim prostih jona. Prvi dekompozicioni potencijal odgovara redukciji prostih metalnih katjona, dok se sekundarni dekompozicioni potencijal javlja zbog razelektrisanja kompleksnih jona. Prema rezultatima Kudre /67,68,76/, zbog toga

što je talog uvek bio kompaktan kod prvog dekompozicionog potencijala, a praškast kod sekundarnog, zaključeno je da do formiranja praha dolazi zbog razelektrisanja kompleksnih jona.

Postojanje sekundarnog dekompozicionog potencijala potvrdili su mnogi istraživači /77-80/. Međutim, kao argument protiv Kudrinog mehanizma je taj, što struja zasićenja, koja odgovara graničnoj difuzionoj brzini kod kompleksnih jona, nikad nije bila uočena posle sekundarnog dekompozicionog potencijala.

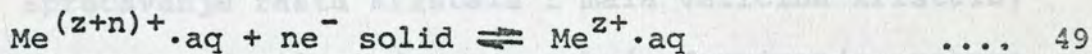
Zbog ovog razloga svi kasniji istraživači su zaključili da do sekundarnog potencijala ne može da dodje zbog razelektrisanja kompleksnih jona. Tačan mehanizam je još uvek kontraverzan, ali većina autora je predložila neku varijantu direktne reakcije ili dekompozicije molekula vode (ili uopštenije rastvarača), no činjenica je da ova teorija dovodi do mnogih kontradiktornih zaključaka.

(v) Kvantna teorija razelektrisanja jona
u oblasti granične struje

Poznato je da se ekstremno sitnokristaliničan talog takodje može da formira pod izvesnim uslovima, pri kojima je nukleacija favorizovana. S tim u vezi trebalo bi pomenuti teoriju koju su dali Atanasiu i Calusaru 1957 god. /81/. Po njima mehanizam razelektrisanja zavisi od položaja potencijala na krivoj struja-potencijal naročito u opsegu granične

struje. Ova zavisnost mehanizma kristalizacije od potencijala ima značenje povećane verovatnoće kvantnog prenosa elektrona putem tunelirajućeg efekta do koga dolazi pri većim udaljenostima pošto katodni napon postaje viši. Oni smatraju da se proširuje energetska barijera za kvantno mehaničko tuneliranje sa opadanjem koncentracije razelektrišujuće vrste. Pri zanemarljivo malim koncentracijama, elektroni počinju da nalaze jone na rastojanjima većim nego što je parametar rešetke metala. Ad-atomi metala vrlo visokog sadržaja slobodne energije, tada će se slobodno kretati u sloju nešto udaljenom od metalne površine, nego što je to slučaj pri običnoj depoziciji i podležće trodimenzionalnoj nukleaciji. Nukleus bi trebao da bude vezan za površinu metala kao i svaka druga čestica, da stvara električni kontakt i dalje će da raste iz navedenih razloga, sve dok ne postane suviše težak i otkine se.

U stvari potencijalna energija slobodnih elektronskih nivoa ne varira linearno sa udaljenošću od elektrode; zavisnost je izražena specijalnom funkcijom /82,83/, čija je određenost neophodna za preciznija izračunavanja. Medjutim, teorija može biti primenjena na jednostavnu redoks reakciju tipa /81,84,85/:



Ovo je jedan atraktivan model, ali druge mogućnosti ne treba prevideti. Kvantni mehanizam može se koristiti kod re-

dukcije anjona, naročito ako nema njihove specifične adsorpcije na katodi.

(vi) Uticaj koloidnih supstanci

Koloidi često imaju veliki uticaj na strukturu elektrodpozita. U većini slučajeva sprečen je rast kristala, ali veličina zrna postaje manja. Međutim, ovo ne mora da znači da dolazi do formiranja nekompaktnog metala. Naprotiv, koloidi često dovode do stvaranja taloga koji imaju fina zrna, i glatki su i sjajni.

Često se smatralo da prisustvo koloidnih supstanci dovodi do formiranja prahova ili sundjera /50,52,65,86/. Koloidi se mogu dodati rastvoru namerno, ali također mogu da se stvore za vreme elektrolize; kao uobičajen slučaj je formiranje hidroksida ili baznih soli zbog povećanja pH, do čega lako može da dodje blizu katode, kada se izdvaja vodonik. Priroda ovih čestica, čija se velika količina mogla često da uoči, je još uvek kontraverzna. Prema Kuznetsov-u /87/ one se sastoje od hidroksida metala, dok Polukarov /88/ smatra da su u pitanju, metalne čestice jer se mogu uočiti u zakišljenim rastvorima CuSO_4 .

Sprečavanje rasta kristala i mala veličina kristala, očigledno nisu dovoljni da prouzrokuju formiranje prahova. Medjurast kristala također mora biti sprečen.

Do različitih uticaja koloida dolazi zbog činjenice da samo gel oblik (uglavnom nataloženi hidroksidi), prouzrokuju

formiranje praha, dok sol oblik (koloidni rastvor) često ima suprotan efekat i dovodi do formiranja glatkog taloga sa finim zrnima /65/. Zavisno od intenziteta delovanja koloida, dominira ili jedan ili drugi efekat; ili se dobija gladj talog sa finim zrnima, mada u isto vreme krtiji, ili se krhkost povećava do takvog stupnja da veza između kristalita potpuno prestaje i formira se prah.

Vrlo je verovatno /50,54,65/ da se koloidna teorija može direktnije primeniti na sundjere koji su formirani pri niskim gustinama struje i visokim temperaturama. Ona može da bude samo jedan od faktora koji utiče, pri određenim uslovima, više ili manje na formiranje praha.

(vii) Iscrpljenje rastvora blizu katode

Kada se struja povećava pri elektrolizi, opada mogućnost taloga da formiraju sundjer; ako se struja dalje povećava, iznad određene vrednosti se pojavljuje prah.

Daleko najviše izučavan primer je depozicija bakra iz rastvora sulfata. Mada taloženje hidroksida, do koga dolazi zbog paralelnog izdvajanja vodonika, može da utiče na svojstva praha koji je dobijen, teško da može da se smatra glavnim uzrokom formiranja praha u ovom slučaju, jer do prelaza iz kompaktnog u nekompaktni talog dolazi u jako zakišljenim rastvorima pri potencijalima na kojima se vodonik ne izdvaja /54,85/. S druge strane, nesumnjivo je dokazano da iscrpljenje metalnih jona blizu katode je značajan faktor u ovakvim

slučajevima /50,54,65,89/.

Uprkos velikom broju radova koji već postoje, teško se može reći da je tačan mehanizam formiranja praha rasvetljen na pouzdan način. To je vrlo kompleksan fenomen i zastupljeni su raznovrsni faktori. Uzroci se razlikuju zavisno od uslova elektrolize. Iz eksperimentalnih podataka koji su danas dostupni, mogu se grubo izdvojiti najmanje dve vrste loše vezanih taloga /54,56,77/:

- a) Prahovi dobijeni pri visokim gustinama struje i niskim temperaturama, kao što su uslovi koji su veoma povoljni za depoziciju praha;
- b) Sundjeri formirani pri niskim gustinama struje i visokim temperaturama.

Ako se uopšteno posmatraju rezultati do kojih se došlo u poslednjoj deceniji, može se zaključiti da se uglavnom slažu sa zaključkom da formiranje praha počinje pri graničnoj struji; odnosno, u svim slučajevima prelaz na talog praškastog oblika javlja se u oblasti platoa krive struja-napon, koji odgovara graničnoj struji. Preciznije se može reći da formiranje praha počinje kada se dostigne granična struja tj., kada je koncentracija metalnih jona na međupovršini katoda-rastvor jednaka nuli /54,70,90,91/. Ono što se može sa sigurnošću reći je da faktori koji dovode do formiranja praha su isti kao oni koji povećavaju difuzionu kontrolu procesa.

Oslanjajući se na činjenicu da se elektrohemijski dobijeni prah sastoji od dendritičnih čestica, i obzirom da u tom slučaju važe zakoni pojave i rasta dendrita, čini se da

potencijal razgraničenja nedendritičnog hrapavljenja i dendritičnog rasta, u uslovima potenciostatskog taloženja, obeležava i početak nastajanja praha.

Zbog toga što graničnom strujom i iscrpljenjem rastvora blizu katode upravljaju procesi prenosa mase, ovo dozvoljava u izvesnom smislu i kvantitativni tretman formiranja praha, o kome će biti reči u sledećem delu ovog rada.

2.3.3. Kritična gustina struje formiranja praha i granična gustina struje taloženja metala

Svi nabrojani faktori koji se odnose na formiranje praha (podnaslov 2.3.1.) pri visokim gustinama struje, očigledno su vezani za poteškoće u transportu jona koji se talože; (taloženje praha pri visokim gustinama struje, čini se da je direktna posledica sporog transporta istaloženih jona /16/). Za sada postoje eksperimentalni podaci koji pokazuju da u mnogim slučajevima početak formiranja praha može da se kvantitativno dovede u vezu sa graničnom strujom depozicije metala.

A. Odsustvo konvekcije. Ovaj slučaj je pogodan za testiranje teorije, da formiranje praha počinje kada se dostignu uslovi pune difuzione kontrole tj., kada se dostigne vreme prelaza.

Pri konstantnoj struji površinska koncentracija metalnih jona koji se dobijaju taloženjem smanjuje se sa vremenom, prema jednačini 50 /92/:

$$i\sqrt{t_p} = \left[\frac{nF}{2(1-n_c)} \right] (C_0 - C) \sqrt{(\pi D)} \quad \dots \quad 50$$

gde je t_p vreme formiranja praha.

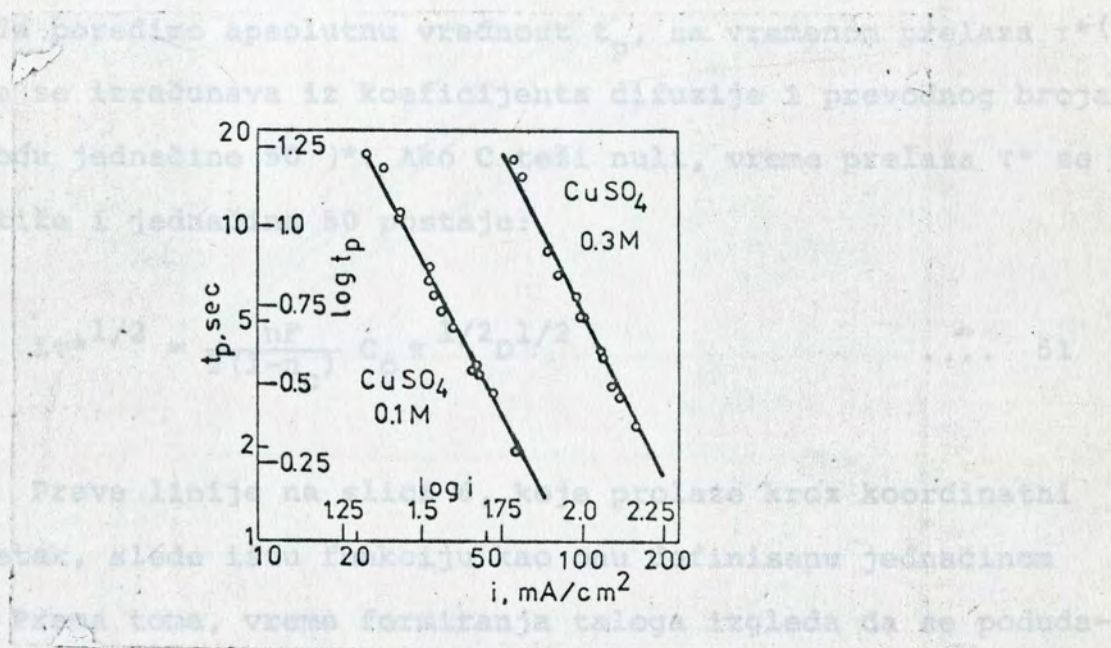
Ukoliko je gornja teorija tačna, kompaktni metal bi trebalo da bude nataložen u toku prvog perioda, sledeći uključivanje struje, a prah bi trebalo da se formira tek posle izvesnog vremena - kada struja postane granična struja tj., kada medjupovršinska koncentracija C padne na nulu. Ovakvo ponašanje je bilo uočeno pri elektrolizi raznih soli; posle početka elektrolize, nakon izvesnog vremena, katoda naglo potamni, što odgovara početku formiranja praha; (vreme koje protekne od početka elektrolize pa do početka formiranja praha se zove vreme formiranja praha).

Za datu vrstu soli pri konstantnoj koncentraciji mase rastvora, vreme formiranja praha bi na ovaj način trebalo da bude obrnuto proporcionalno kvadratu gustine struje, odnosno proizvod gustine struje i kvadratnog korena vremena formiranja praha je konstantna veličina /93,94/. Ovo je eksperimentalno potvrđeno pri depoziciji izvesnog broja metala iz raznih vodenih rastvora, između kojih i za CuSO_4 , CuCl_2 i $\text{Cu/NO}_3/2$.

Kao ilustracija, vreme formiranja praha, t_p , izmereno pri depoziciji bakra iz vodenog rastvora CuSO_4 , je nacrtano logaritamski prema gustini struje (Sl. 5.). Dobijena je prava linija s nagibom -2, kao što zahteva jednačina 50.

Proizvod $it_p^{1/2}$, kao što proizilazi iz jednačine 50, treba da bude proporcionalan koncentraciji supstance koja se ta-

loži, sa nagibom koji nešto zavisi i od anjona i od katjona (Sl.5.), /56/.



Sl.5. Zavisnost vremena formiranja praha, t_p , od gustine struje, i , pri elektrolizi rastvora CuSO_4 ; prema /94/.

Proučavan je takodje uticaj temperature na vreme formiranja praha /92,93/. Ustanovljeno je da se $i\sqrt{t_p}$ povećava 2,1 %/°C u slučaju CuSO_4 , dok bi povećanje izračunato iz jednačine 50, bilo 2,0 %/°C.

Činjenica je da se svi ovi rezultati slažu sa hipotezom da do prelaza u praškasti talog dolazi kada se dostigne granična struja. Medjutim, iako je ustanovljeno da je $i\sqrt{t_p}$ konstantno pri datom C_0 i da pokazuje očekivanu promenu sa C_0 i

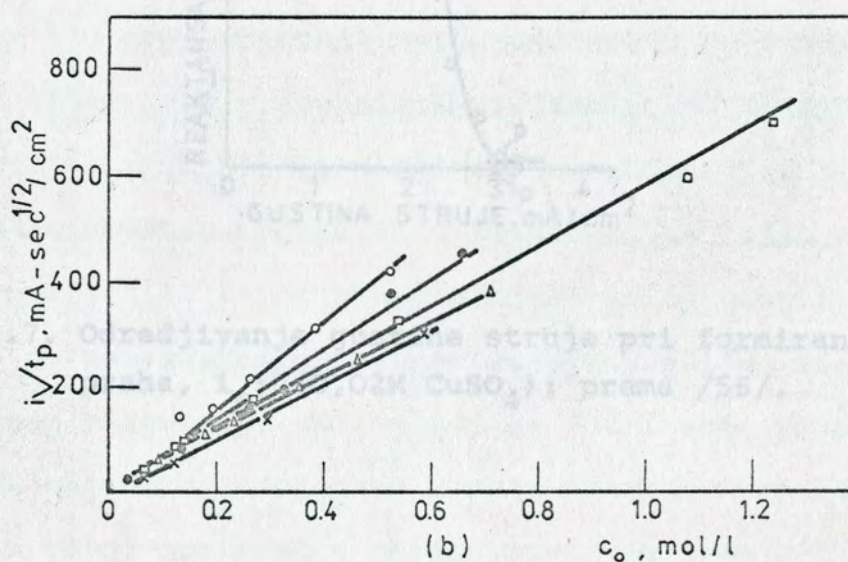
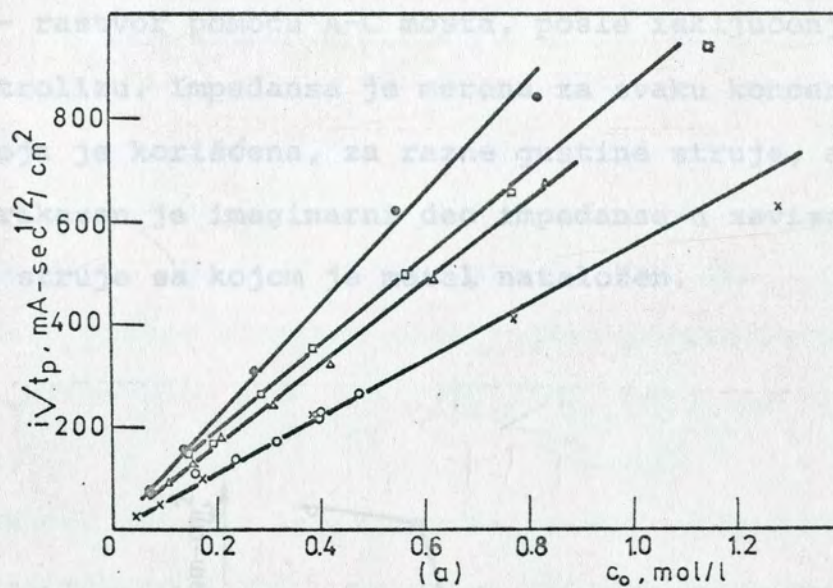
sa temperaturom, ipak nije konačan dokaz, zato što je moguće da ovi odnosi važe i ako C_0 ne mora da bude nula u jednačini 50. Da bi se ispitala ispravnost ove hipoteze, neophodno je da poredimo apsolutnu vrednost t_p , sa vremenom prelaza τ^* (koje se izračunava iz koeficijenta difuzije i prevodnog broja, pomoću jednačine 50)*. Ako C teži nuli, vreme prelaza τ^* se postiže i jednačina 50 postaje:

$$i\tau^{*1/2} = \frac{nF}{2(1-n_c)} C_0 \pi^{1/2} D^{1/2} \dots 51$$

Prave linije na slici 6, koje prolaze kroz koordinatni početak, slede istu funkciju kao onu definisanu jednačinom 51. Prema tome, vreme formiranja taloga izgleda da se podudara sa vremenom prelaza, odnosno, taloženje praha počinje kada se reakcioni sloj na elektrodi potpuno osiromaši jonima koji se talože; (ako se uzme u obzir da je vreme formiranja praha bilo određeno vizuelno, i neodređenost D i n_c , tada se slaganje može smatrati zadovoljavajućim).

B. Prisustvo konvekcije. Pod normalnim uslovima, pri niskim gustinama struje, nikad se ne dostigne vreme prelaza zato što prirodna konvekcija onemogućava da se površinska koncentracija smanji do nule. Ibl /91/ je za slučaj depozicije bakra na ravnim vertikalnim katodama, pod uslovima prirodne konvekcije, odredio početak formiranja praha ne vizuelno, nego merenjem impedanse (samoindukcijska otpornost) međupovršine

* Vreme τ^* koje protekne dok površinska koncentracija C ne padne na nulu, naziva se vremenom prelaza.



Sl.6. Zavisnost $i_p t_p^{1/2}$ od koncentracije, c_0 , u masi rastvora, pri elektrolizi za različite elektrolite prema /94/.

(a) Δ , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; \circ , CuSO_4 ; \times , CdSO_4 ;

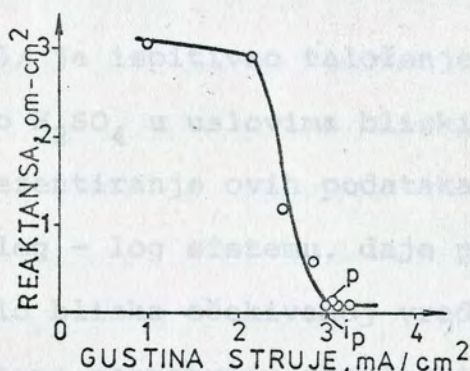
\square , CuCl_2 ; \bullet , $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

(b) Δ , ZnSO_4 ; \circ , $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; \square , CdCl_2 ;

\bullet , AgNO_3 ; \times , AgNO_3 u 25 % NH_3 .

Ove zavisnosti su karakteristične za difuziono kontrolisane procese.

katoda - rastvor pomoću A-C mosta, posle isključenja struje za elektrolizu. Impedansa je merena za svaku koncentraciju CuSO_4 koja je korišćena, za razne gustine struje, a na slici 7, prikazan je imaginarni deo impedanse u zavisnosti od gustine struje sa kojom je metal nataložen.



Sl.7. Odredjivanje gustine struje pri formiranju praha, i_p ; ($0,02\text{M CuSO}_4$); prema /56/.

Pri niskim gustinama struje na kojima se formiraju kompaktni i nekompaktni metali, reaktansa (induktivna otpornost) je velika. Ona naglo opada kada se poveća površina nataloženog bakra tj., kada se formira prah.

Tačka p na slici 7, uzeta je kao gustina struje i_p , gde se javlja prelaz iz kompaktnog u praškasti sloj.

Konvektivna difuziona granična gustina struje u ovom slučaju data je:

$$i_L = \left[\frac{0,67nF}{(1-n_c)} \right] C_o^{5/4} D^{3/4} \left(\frac{g\alpha^*}{\nu h'} \right)^{1/4} \dots 52$$

gde je g - ubrzanje zemljine teže, ν kinematski viskozitet, h' visina elektrode i α^* kompleksni faktor, ali u slučaju elektrolize čistog binarnog elektrolita jednak je densifikacionom koeficijentu $\alpha = (1/\rho') (d\rho'/dC)$, gde je ρ' gustina rastvora.

Hirakoso /95/ je ispitivao taloženje praha bakra iz $CuSO_4$ koji je sadržavao H_2SO_4 u uslovima bliskim onima za koje važi jednačina 52. Presentiranje ovih podataka u zavisnosti, i_p , od koncentracije u log - log sistemu, daje pravu liniju nagiba 1,21, koja je vrlo bliska očekivanoj vrednosti od 5/4.

Ako se uopšteno posmatraju rezultati do kojih se došlo, može se zaključiti da nije napravljeno neko kvantitativno poređenje sa teorijskom graničnom strujom, ali su se rezultati uglavnom slagali sa zaključkom da formiranje praha počinje pri graničnoj struji; odnosno u svim pomenutim slučajevima prelaz na talog praškastog oblika javio se u oblasti platoa krive struja - napon, koji odgovara graničnoj struji.

2.3.4. Uloga difuzione kontrole pri formiranju praha

Kompletna teoretska interpretacija pomenutih relacija, odnosno model mehanizma formiranja praha, još nije razjašnjen. No, ustanovljena jednakost između kritične gustine struje formiranja praha i granične gustine struje, je od odgovaraju-

ćeg praktičnog značaja, jer omogućava precizno određivanje oblasti gustina struja i indukcionih vremena, kod kojih se prahovi mogu očekivati.

Mnogi autori su ustanovili uglavnom, da se prividna gustina i veličina čestica povećava sa povećanjem radne temperature, povećanjem koncentracije metalnog jona i povećanjem brzine mešanja (vidi deo 2.3.1.). Faktori koji umanjuju difuzionu kontrolu procesa dovode do formiranja grubog praha. Povećanje površine sa vremenom, može takodje objasniti zašto duži intervali skidanja praha dovode do formiranja grubih čestica. Horiuchi /96/ je ustanovio da izdvajanje vodonika koji jako meša rastvor, može da dovede do povećanja veličine zrna; bakarni prah postaje grublji kada se gustina struje povećava do tačke kada se pojavljuju veliki mehuri vodonika.

Već je napomenuto /2,85/ da prahovi ne nastaju na prvoj polovini platoa granične struje, nego pri višim prenapetostima, kod kojih se uočava tendencija ka počinjanju odigravanja drugog procesa. Pri prenapetostima, kada praktično nastaje puna difuziona kontrola, formiraju se dosta nepravilni talozi (nalik na drveće), na vrhovima nepravilnosti osnovne površine. Prema tome, u uslovima granične struje, kada koncentracija jona koji se talože je približno nula i prenapetost prilično visoka, može da se pojavi talog visoke disperznosti, koji ne reprodukuje površinu osnove.

Rast čestica praha verovatno sledi iste zakone kao uvećanje površinske hrapavosti i rast dendrita. Pri tome, razlog tako loše vezanog taloga za osnovu kao u slučaju praha,

još nije razjašnjen. Ova loša veza, dovoljno jaka da omogući relativno dobar protok elektrona i dovoljno slaba da ne spreči opadanje praha pri malim potresima, čini prahove kategorijom različitom od drugih.

2.3.5. Prelaz sa kompaktnog na praškast talog

Veoma je važno eksperimentalno utvrditi oštar kontrast između kristalizacije pri nižim prenapetostima (ispod granične struje), i istog procesa pri višim prenapetostima (u oblasti granične struje). Stoga, glavni problem u interpretaciji formiranja praha leži u stvaranju eksperimentalnih uslova pri kojima dolazi do prelaza od kompaktnog do praškastog taloga. Ovaj prelaz se dešava kada je gustina struje povećana do svoje granične vrednosti i granične brzine procesa razelektrisanja (zbog transportnih fenomena), tako da dozvoljava održavanje prenapetosti karakterističnih za dendritični rast.

Od naročitog interesa je razjasniti da li prelaz određuju karakteristični i kritični parametri ili se nasuprot tome on javlja progresivno. Zavisno od parametra izabranog za klasifikaciju, eksperimentalno istraživanje formiranja elektrolitičkih prahova može se proučavati kao:

1. formiranje praha u funkciji gustine struje,
2. formiranje praha u funkciji potencijala elektrode.

Promena gustine struje je pogodan parametar za izučavanje hrapavosti taloga, koja je uvek evidentna kada je struja u graničnoj oblasti. Ako se razmatra isključivo gu-

stina struje, najvažniji parametar tj., prenapetost (pri koje se proces razvija i koji je ekvivalentan prezasićenosti pri običnoj kristalizaciji), se ignoriše. Detaljno teoretsko istraživanje mora da uzme u obzir i potencijal koji je parametar karakterističan za formiranje "stvarnih" prahova.

U poredjenju sa kompaktnim talozima prahovi imaju dve odlike koje sugerišu pogodan metod za određivanje tačke prelaza:

- a) razvijenost elektrodne površine i
- b) struktura dendritičnog tipa.

Stoga je moguće identifikovati formiranje praha bilo pomoću velike razvijenosti elektrodne površine, bilo određivanjem strukture.

3.1.0. NEDENDRITIČNO HRAPAVLJENJE I PORAST STRUJE SA VREMENOM TALOŽENJA

Granična difuziona struja, I , tokom nedendritičnog rasta površinske hrapavosti u vremenu t , data je izrazom:

$$I = \frac{nFDC_0}{\sqrt{t}} + \frac{I_0(1-\theta)}{\sqrt{t}} \quad \dots \quad 53$$

Kvantitativna interpretacija ovog fenomena data je i ranije na bazi poznate teorije amplifikacije površinskih naponskih /16/, ali na nešto drugačiji način.

3.0.0. P O S T A V K A P R O B L E M A

U delu rada (poglavlje 2.0.0.) su razmatrani uslovi u kojima dolazi do neravnomerne raspodele fluksa i struje na elektrodnoj površini. U vezi s tim dat je osvrt na klasične teorije nedendritičnog hrapavljenja elektrodne površine i dendritičnog rasta, kao i opšte odlike i uslove koji favorizuju formiranje praha. Nabrojani su i problemi koje treba rešiti da bi se objasnila promena mehanizma taloženja metala na platou granične difuzione struje i da se objasni mehanizam nastajanja metalnih prahova. Zbog toga su u okviru ovog poglavlja data originalna teorijska razmatranja, na osnovu kojih je moguće kako postaviti matematički model odredjenih fizičkih zbivanja na morfologiju metalnih taloga, tako i odabrati eksperimente koji ih neposredno potvrđuju.

3.1.0. NEDENDRITIČNO HRAPAVLJENJE I PORAST STRUJE SA VREMENOM TALOŽENJA

Granična difuziona struja, I , tokom nedendritičnog rasta površinske hrapavosti u vremenu t , data je izrazom*:

$$I = S\theta \frac{nFDC_0}{\delta} + \frac{S(1-\theta)}{N} \sum_{j=1}^{j=N} \frac{nFDC_0}{\delta - h_{j,t}} \quad \dots 53$$

* Kvantitativna interpretacija ovog fenomena data je i ranije na bazi pomenute teorije amplifikacije površinskih neravnina /16/, ali na nešto drugačiji način.

gde je θ , udeo ravne površine.

Količina elektriciteta koja odgovara kompaktnom talogu data je jednačinom 54:

$$Q_c = S\theta \frac{nFDC_o}{\delta} t + \frac{S(1-\theta)}{N} \sum_{j=1}^{j=N} \int_0^{t_{i,j}} \frac{nFDC_o}{\delta - h_{j,t}} dt \quad \dots 54$$

Najviše nepravilnosti na površini elektrode potiču od predhodnog mehaničkog tretiranja površine. U prvoj aproksimaciji one su iste visine. Dendriti će početi da rastu na vrhovima tih nepravilnosti, u vremenima koja su veća od indukcionog vremena dendritičnog rasta.

Uz predpostavku da su ispupčenja na elektrodi iste visine i ako je $\delta \gg h$, jednačina 54 se može napisati u obliku:

$$Q_c = \frac{S\theta nFDC_o t}{\delta} + \frac{S(1-\theta)nFDC_o}{\delta} t_i \quad \dots 55$$

ili

$$Q_c = \frac{SnFDC_o}{\delta} t_i + \frac{S\theta nFDC_o}{\delta} (t - t_i) \quad \dots 56$$

odnosno,

$$Q_c = I_o t_i + \theta I_o (t - t_i) \quad \dots 57$$

jer je

$$I_o = \frac{SnFDC_o}{\delta} \quad \dots 58$$

gde je I_0 početna granična struja za $\delta \gg h$. Očito da je

$$Q_c = 0 \quad \dots \quad 59$$

ako je

$$\theta = 0 \quad \text{i} \quad t_1 = 0 \quad \dots \quad 60$$

Udeo površine po kojoj se taloži kompaktni talog, θ , može se dobiti diferenciranjem jednačine 57 kao,

$$\theta = \frac{1}{I_0} \cdot \frac{dQ_c}{dt} \quad \dots \quad 61$$

i odrediti iz nagiba pravih u koordinatnom sistemu - količina kompaktnog taloga u funkciji vremena taloženja.

S druge strane, ukoliko se posmatra Q_c -t zavisnost pruža se jedna druga mogućnost; može da se odredi vremenski interval u kome se aproksimacija $\delta \gg h$ može smatrati dobrom. Naime, kada količina kompaktnog taloga prevaziđe onu koja bi se dobila da je taloženje vršeno početnom graničnom strujom tada jednačine 55-57 više ne važe, a količine elektriciteta koje odgovaraju kompaktnom talogu mogu se izračunati koristeći jednačinu 54. Najveće vreme t_a , u kome jednačine 55-57 još važe može da se odredi ekstrapolacijom zavisnosti $Q_c - t$, na presečnu tačku sa pravom čiji je nagib I_0 , tako da važe sve relacije koje uključuju aproksimaciju $\delta \gg h$ za $t_1 < t_a$.

Jednačinom 53 data je granična difuziona struja kod nedendritičnog rasta površinske hrapavosti u vremenu t . Budući da se zna interval u kome aproksimacija $\delta \gg h$ važi, može se odrediti i visina svakog ispupčenja na elektrodi koja se menja sa vremenom po zavisnosti /16,26/:

$$h_j = h_{oj} \exp\left(-\frac{VDC_o}{\delta^2} t\right) \quad \dots 62$$

za $\delta \gg h$. Smenom h_j iz jednačine 62 u jednačinu 53, dobija se:

$$\ln I = \ln \left[s\theta \frac{nFDC_o}{\delta} + \frac{s(1-\theta)}{N} \sum_{j=1}^{j=N} \frac{nFDC_o}{\delta - h_{oj} \exp\left(-\frac{VDC_o}{\delta^2} t\right)} \right] \quad \dots 63$$

odnosno,

$$\frac{d \ln I}{dt} = \frac{\frac{s(1-\theta)}{N} \frac{nFVD^2 C_o^2}{\delta^2} \sum_{j=1}^{j=N} \frac{h_{oj} \exp\left(-\frac{VDC_o}{\delta^2} t\right)}{\left[\delta - h_{oj} \exp\left(-\frac{VDC_o}{\delta^2} t\right)\right]^2}}{s\theta \frac{nFDC_o}{\delta^2} + \frac{s(1-\theta)}{N} \sum_{j=1}^{j=N} \frac{nFDC_o}{\delta - h_{oj} \exp\left(-\frac{VDC_o}{\delta^2} t\right)}} \quad \dots 64$$

Za $t \rightarrow 0$ i ako je $\delta \gg h_{oj}$,

$$\frac{d \log I}{dt} = \frac{VDC_o}{2,3, \delta^3} \frac{1-\theta}{N} \sum_{j=1}^{j=N} h_{oj} \quad \dots 65$$

Prema tome, početni nagib zavisnosti $\log I-t$, ne zavisi od prenapetosti.

3.2.0. DENDRITIČNI RAST I PORAST STRUJE SA VREMENOM TALOŽENJA

Situacija unutar difuzionog sloja kada dolazi do rasta dendrita prikazana je na slici 4.. Za sisteme sa malom gustom struje izmene je pokazano /16/, da dendrit može da raste u široj oblasti prečnika krivine nepravilnosti na elektrodi. Tada je struja vezana prenapetošću /12/ data jednačinom:

$$i_d = i_o \frac{C_v}{C_o} \exp \left(\frac{\eta - \Delta\eta}{\eta_o} \right) \quad \dots \quad 66$$

gde je $\Delta\eta = \frac{2\gamma V}{nFr}$.

Koncentracija oko vrha dendrita u difuzionom sloju /12/ data je jednačinom:

$$C_v = C_o \frac{h}{\delta} \quad \dots \quad 67$$

pa se jednačina 66 može izraziti u obliku:

$$i_d = i_o \frac{h}{\delta} \exp \left(\frac{\eta - \Delta\eta}{\eta_o} \right) \quad \dots \quad 68$$

Brzina rasta vrha dendrita data je jednačinom:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{V}{nF} i_d = \frac{Vh}{nF\delta} i_o \exp \left(\frac{\eta - \Delta\eta}{\eta_o} \right) \quad \dots \quad 69$$

odnosno,

$$h = h_i \exp \left[\frac{V i_o t}{n F \delta} \exp \left(\frac{\eta - \Delta \eta}{\eta_o} \right) \right] \quad \dots 70$$

Smenom h iz jednačine 70 u 68, dobija se:

$$i_d = i_o \frac{h_i}{\delta} \left\{ \exp \left[\frac{V i_o t}{n F \delta} \exp \left(\frac{\eta - \Delta \eta}{\eta_o} \right) \right] \right\} \cdot \exp \left(\frac{\eta - \Delta \eta}{\eta_o} \right) \quad \dots 71$$

Ako se uzme da je struja po čitavoj površini dendrita proporcionalna struji na vrhu, može se pisati:

$$I = K \frac{i_o}{\delta} \left\{ \exp \left[\frac{V i_o t}{n F \delta} \exp \left(\frac{\eta - \Delta \eta}{\eta_o} \right) \right] \sum_{j=1}^{j=N} h_{i,j} \right\} \exp \left(\frac{\eta - \Delta \eta}{\eta_o} \right) \quad \dots 72$$

odnosno,

$$\ln I = \ln A + \frac{V i_o t}{n F \delta} \exp \left(\frac{\eta - \Delta \eta}{\eta_o} \right) + \left(\frac{\eta - \Delta \eta}{\eta_o} \right) \quad \dots 73$$

gde je:

$$A = K \frac{i_o}{\delta} \sum_{j=1}^{j=N} h_{i,j} + \frac{\eta - \Delta \eta}{\eta_o} \quad \dots 74$$

Dakle:

$$\frac{d \log I}{dt} = \frac{V i_o}{2,3 n F \delta} \exp \left(\frac{\eta - \Delta \eta}{\eta_o} \right) \quad \dots 75$$

odnosno,

3.3.9. USLOVI I KRITERIJUMI RAZGRANIČENJA NEDEN-

$$\log \frac{d \log I}{dt} = \log \frac{V_{i0}}{2,3nF\delta} - \frac{\Delta\eta}{2,3\eta_0} + \frac{\eta}{2,3\eta_0} \dots 76$$

Očigledno je da jednačine 68-76 važe ako je brzina kretanja vrha dendrita znatno veća od brzine pomeranja ravne površine. Tada će nagib zavisnosti $\log I-t$, biti funkcija prenapetosti prema jednačini 76.

Kao prvo uslov $\delta \gg b$, koji je vezan za problem nedendritičkog hrapavljenja elektrode površine i gdje su bitni parametri koeficijent kompaktnosti taloga i udaljenost granice hidrodinamičkog difuzionog sloja od vrhova neravnina na površini. Ovaj uslov je značajan zbog obične veština relacija koje uključuju u sebe pretpostavku da je $\delta \gg b$, i u isto vreme obavezuje da izvedene jednačine važe u svim slučajevima.

Drugi kriterijum koji daje zavisnost $\log I-t$ od interesa je za određivanje induktivnog vremena dendritičkog rasta. Na osnovu istog kriterijuma moguće je odrediti nagib prvog dela prave, koji ne zavisi od prenapetosti i koji odgovara nedendritičkom hrapavljenju i nagib drugog dela zavisnosti $\log I-t$, koji odgovara dendritičkom rastu i funkcija je prenapetosti prema jednačini 76. Precizna tačka preseka ove dve zavisnosti odgovara induktivnom vremenu dendritičkog ra-

3.3.0. USLOVI I KRITERIJUMI RAZGRANIČENJA NEDENDRITIČNOG I DENDRITIČNOG HRAPAVLJENJA

Analizirajući podnaslove 3.1.0. i 3.2.0., gde su obradjivani problemi nedendritičnog hrapavljenja elektrodne površine i dendritičnog rasta, moguće je izdvojiti uslove i kriterijume na osnovu kojih se može pronaći mesto transformacije između dendritičnog rasta i nedendritičnog hrapavljenja elektrode, gde bi potencijal razgraničenja ujedno obeležavao i početak nastajanja praha u datom sistemu.

Kao prvo uslov $\delta \gg h$, koji je vezan za problem nedendritičnog hrapavljenja elektrodne površine i gde su bitni parametri: količina kompaktnog taloga i udaljenost granice hidrodinamičkog difuzionog sloja od vrhova neravnina na površini. Ovaj uslov je značajan zbog oblasti važenja relacija koje uključuju u sebe pretpostavku da je $\delta \gg h$, i u isto vreme obezbeđuje da izvedene jednačine važe u svim slučajevima.

Drugo, kriterijum koji daje zavisnost $\log I-t$, i od interesa je za određivanje indukcionog vremena dendritičnog rasta. Na osnovu istog kriterijuma moguće je odrediti nagib prvog dela prave, koji ne zavisi od prenapetosti i koji odgovara nedendritičnom hrapavljenju i nagib drugog dela zavisnosti $\log I-t$, koji odgovara dendritičnom rastu i funkcija je prenapetosti prema jednačini 76. Apscisa tačke preseka ove dve zavisnosti odgovara indukcionom vremenu dendritičnog ra-

sta. U isto vreme, prema jednačini 76, moguće je odrediti prenapetost pri kojoj dendriti mogu da počnu da rastu, ako se logaritmi nagiba pravih log I-t, koji odgovaraju dendritičnom rastu stave u funkciju prenapetosti i ekstrapolišu na vrednost logaritma nagiba koja odgovara nedendritičnom hrapavljenju elektrodne površine.

U ovom radu izvršena je eksperimentalna ispitivanja pretpostavki na primeru taloženja bakra iz kiselog rastvora bakra sulfata. Razlog za njegovu primanu treba tražiti u dobroj proučenosti elektrohemijskog ponašanja ovog sistema, jednostavnosti, dobroj reproduktivnosti merenja kao i zbog toga što Kelvinov efekat može da se zanemari zbog veoma visoke ukupne prenapetosti.

Urađene su sledeće serije eksperimenata:

Seriya A. Da bi se obezbedila reproduktivna osnovna površina i izbeglo početno izdvajanje vodonika pored bakra, prvo je vršena depozicija bakra na platinaku elektrodi na prenapetosti od 200 mV, iz rastvora 0,2M CuSO_4 u 0,5M H_2SO_4 u toku 10 minuta. Na taj način se izdvajala masa koja odgovara količini elektriciteta od 3 mAh/cm². Na ovakvu elektrodu je zatim taložen bakar pri prenapetostima koje odgovaraju platou granicne difuzione struje.

U cilju određivanja oblasti važenja aproksimacije (6.11),

4.0.0. E K S P E R I M E N T A L N I D E O

4.1.0. PROGRAM I METODIKA EKSPERIMENATA

U ovom radu vršena je eksperimentalna provera iznetih pretpostavki na primeru taloženja bakra i kadmijuma iz kiselih rastvora. Mehanizam porasta hrapavosti elektrodne površine, rast dendrita i elektrohemijsko nastajanje prahova metala proučavan je pri potenciostatskim i pri galvanostatskim uslovima taloženja. Galvanostatsko taloženje metala proučavano je na primeru bakra iz kiselog rastvora bakar sulfata. Razlog za njegovu primenu treba tražiti u dobroj proučenosti elektrohemijskog ponašanja ovog sistema, jednostavnom radu, dobroj reproduktivnosti merenja kao i zbog toga što Kelvinov efekat može da se zanemari zbog veoma visoke ukupne prenapetosti.

Uradjene su sledeće serije eksperimenata:

Seriya A. Da bi se obezbedila reproduktivna osnovna površina i izbeglo početno izdvajanje vodonika pored bakra, prvo je vršena depozicija bakra na platinsku elektrodu na prenapetosti od 200 mV, iz rastvora 0,2M CuSO_4 u 0,5M H_2SO_4 u toku 10 minuta. Na taj način se izdvajala masa koja odgovara količini elektriciteta od 3 mAh/cm^2 . Na ovakvu elektrodu je zatim taložen bakar pri prenapetostima koje odgovaraju platou granične difuzione struje.

U cilju odredjivanja oblasti važenja aproksimacije $\delta \gg h$,

i indukcionog vremena dendritičnog rasta, na ovako pripremljenu elektrodu taložen je bakar iz 0,1M i 0,2M rastvora CuSO_4 u 0,5M H_2SO_4 , pri prenapetostima od: 350, 400, 450, 500, 525, 550, 600, 650 i 700 mV. Istaložene količine bakra pri svim prenapetostima odgovarale su količinama elektriciteta od 10, 20 i 30 mAh/cm². Dendritični deo taloga otresan je sa elektrode, a kompaktni deo zaostao na njoj rastvaran je u azotnoj kiselini i titrisan kompleksonom III /97/. Taloženje je vršeno potenciostatskom tehnikom. Na osnovu dobijenih rezultata crtane su zavisnosti - količina kompaktnog taloga u funkciji vremena taloženja.

Seriya B. U cilju snimanja katodnih polarizacionih krivih i zavisnosti struja-vreme, taloženje bakra je vršeno na predhodno pobakrenoj vertikalnoj platinskoj cilindričnoj elektrodi (identičan slučaj kao u eksperimentima serije A), iz rastvora 0,2M CuSO_4 u 0,5M H_2SO_4 . Snimanje I-t krivih radjeno je na svim prenapetostima kao u slučaju eksperimenata serije A.

U slučaju kadmijuma, polarizacione krive i zavisnosti struja - vreme dobijene su taloženjem kadmijuma na predhodno kadmijumiziranoj vertikalnoj platinskoj elektrodi, iz rastvora 0,1M CdSO_4 u 0,5M H_2SO_4 . Predhodno kadmijumiziranje vršeno je iz istog rastvora na prenapetosti od 20 mV u vremenu 10 minuta. Dalji opis identičan je predhodnom. Snimanje I-t krivih izvedeno je na prenapetostima od 60, 70, 80, 90 i 100 mV. U ovoj seriji vršen je i uvid u morfologiju istaloženog bakra i kadmijuma.

Seriya C. Pri taloženju bakra pri galvanostatskom režimu rada učinjen je i pokušaj povezivanja promene prenapetosti u uslovima difuzione kontrole procesa, sa promenama gustine struje izazvanih promenom mikroreljefa elektrodne površine. S tim u vezi izabrane su tri različite gustine struje (tri različita početna uslova); 1° $i \geq i_L$; 2° $0,95 \cdot i_L$ i 3° $0,7 \cdot i_L$, merena je prenapetost tokom procesa i vršen je uvid u morfologiju taloga. U svakom od eksperimenata granična difuziona struja je određena potenciostatski. Date vrednosti struja za potenciostatski slučaj predstavljaju prividne početne gustine struje. Prenapetost je izabrana kao merena veličina, jer je poznato /17,98,99/ da pri galvanostatskom radu u uslovima difuzione kontrole procesa prenapetost opada sa vremenom taloženja zbog porasta realne površine elektrode i opadanja realne gustine struje taloženja.

Seriya D. U toku izrade ovoga rada izvedeno je i nekoliko velikih grupa oglada kojima je bio cilj da se eksperimentalno ustanove razlike između galvanostatski i potenciostatski dobijenog bakarnog praha.

Pri potenciostatskom radu varirana je vrednost prenapetosti od 600-800 mV, što odgovara drugoj polovini platoa granične difuzione struje.

Pri galvanostatskom radu konstantne struje sa kojima je radjeno, odgovarale su srednjim strujama u potenciostatskom radu.

Da bi uporedjivanje prahova dobijenih pri radu bilo što potpunije, svi su eksperimenti vodjeni tako da je uvek propu-

štena količina elektriciteta bila 100 mAh. Zbog toga su tokom svih eksperimenata snimane zavisnosti struje od vremena i vršena je grafička integracija u toku samog rada, tako da se u svakom trenutku znalo koja je količina elektriciteta protekla kroz sistem.

Krive raspodele procenat frakcije - srednja veličina zrna dobijene su na sledeći način; prečnici zrna za svaku seriju su klasifikovani po rastućoj veličini, čestice su prebrojavane, pa se zatim tražio procenat učešća svake grupe čestica u odnosu na ukupan broj. Svaka kriva raspodele konstruisana je na osnovu oko 1000 nezavisno snimljenih čestica.

4.2.0. ĆELIJA, ELEKTRODE, ELEKTROLITI,

RADNI USLOVI I MERNI TEHNIKA

Sva merenja su izvedena u standardnoj elektrohemijskoj ćeliji. Kontra i referentna elektroda su bile od elektrolitičkog bakra, u slučaju deponovanja bakra, dok je radna elektroda bila od platinske žice, prečnika 0,7 mm i dužine 23 mm ($S = 0,81 \text{ cm}^2$). U slučaju taloženja kadmijuma kontra i referentna elektroda su bile od elektrolitičkog kadmijuma, dok je radna elektroda takodje bila platinska žica istih dimenzija kao u prethodnom slučaju.

Taloženje bakra je vršeno iz rastvora 0,1 i 0,2M CuSO_4 u 0,5M H_2SO_4 , a taloženje kadmijuma iz rastvora 0,1M CdSO_4 u 0,5M H_2SO_4 .

Radi dobijanja uvida u morfologiju istaloženog bakra, taloženje istog je vršeno u nekim eksperimentima i na elektrodi od čelične žice, da bi se dobili metalografski uzorci. Ove su elektrode utapane u galakrilnu masu, nakon toga brušene, polirane i snimane pod uveličanjem 150 i 300 puta.

U slučaju utvrđivanja morfologije istaloženog kadmijuma, vršeno je taloženje iz 0,1M CdSO_4 u 0,5M H_2SO_4 , na bakarnoj elektrodi oblika žice. Priprema uzoraka za snimanje pod mikroskopom identična je predhodnom opisu.

Da bi se snimili metalografski uzorci predhodno bakrenje vršeno je na čeličnoj žici iz rastvora sledećeg sastava:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	30 g/dm ³
$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$	200 g/dm ³
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	22 g/dm ³
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	2 g/dm ³
KNO_3	8 g/dm ³

sa sledećim radnim uslovima:

pH	8,4
T	55°C
i	4 A/dm ²
t	5 min.

U svim eksperimentima rastvori su termostatirani; serija A i B je izvedena na $22 \pm 0,1^\circ\text{C}$, a serija C i D na $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Svi rastvori su spravljani sa jedanput destilovanom vodom i od hemikalija kvaliteta p.a.. U eksperimentalnom radu korišćene su standardna galvanostatska i potenciostatska tehnika, a korišćeni su sledeći instrumenti:

- potenciostat/galvanostat (PAR-model 173)
- generator funkcija (PAR-model 175)
- cevni voltmetar (HEWLETT PACKARD-DC VACUUM TUBE 412A)

Snimanje uzoraka obavljeno je na metalografskom mikroskopu (Reichert-Zetopan-Pol). Svi eksperimenti ponavljani su više puta pri čemu se dobijala reprodukcija rezultata u granicama greške.

Udeo površina po kojoj se taloži kompaktni talog, θ , može se odrediti iz nagiba prava prikazanih na slikama 8. i 9., i na osnovu jednačine 51. Ovo bi značilo da pri određenoj prenapetosti posle izvesnog vremena, kompaktni talog uopšte ne nastaje na elektrodi, odnosno za količine elektriciteta koje odgovaraju indukcionom vremenu dendritičnog rasta difuzija jona bakra iz male rastvora ka početnoj površini će biti potpuno sprečena grananjem dendrita. U isto vreme na nekoj višoj prenapetosti grananje dendrita će biti ranije israđeno i difuzija jona bakra ka početnoj površini neće biti u potpunosti sprečena.

Istovremeno se sa dijagrama kao što su ovi prikazani na slikama 8. i 9., može da odredi i vremenski interval - oblast, u kome aproksimacija $\theta \propto t^{1/2}$ važi. Oblik dobijenih zavisnosti moguće je objasniti na sledeći način: prava sa nagibom θ odgovara količini kompaktnog taloga koji bi se dobio kada bi

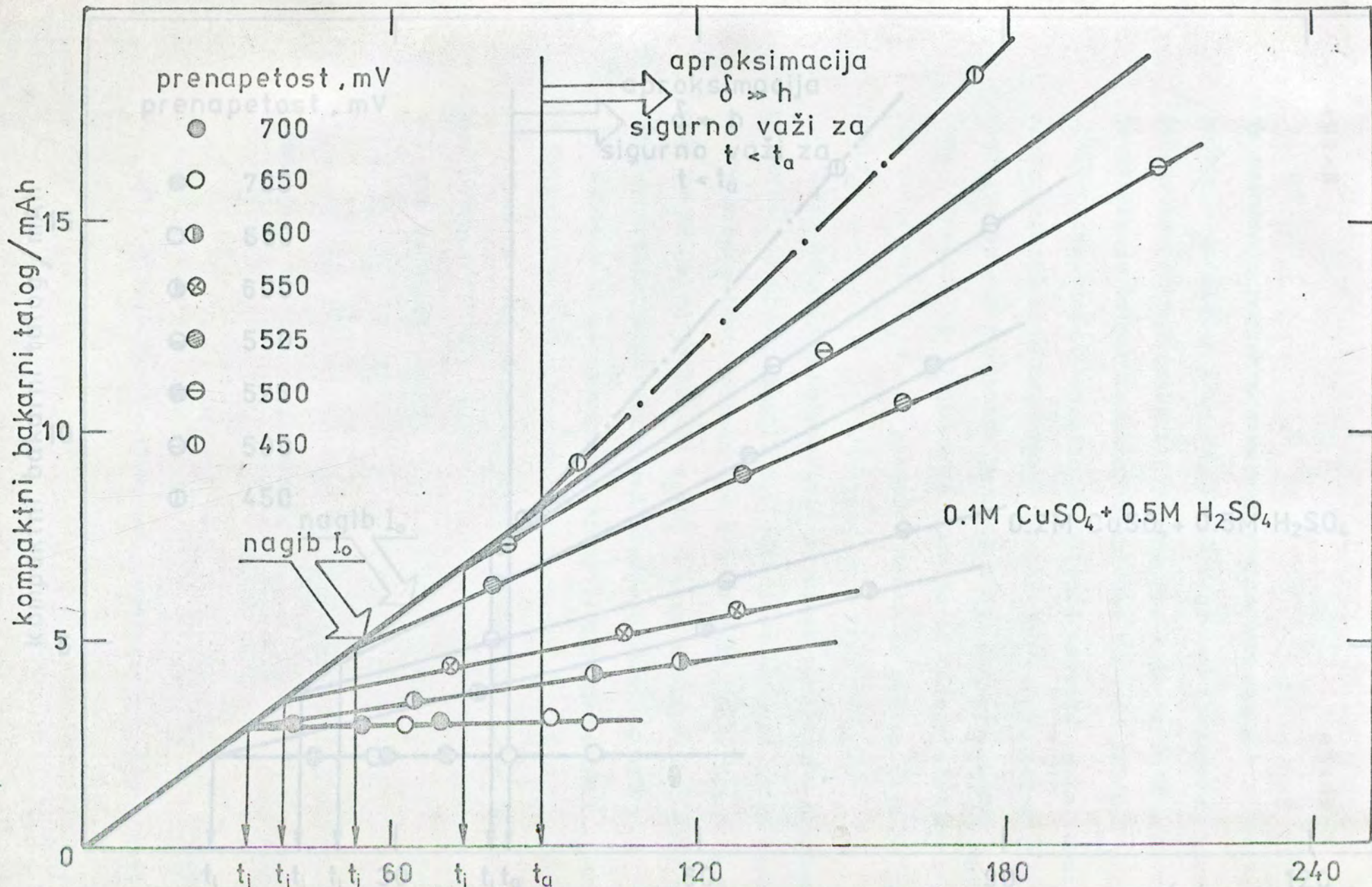
5.0.0. R E Z U L T A T I I D I S K U S I J A

5.1.0. ODREĐJIVANJE OBLASTI U KOJOJ VAŽI
APROKSIMACIJA $\delta \gg h$

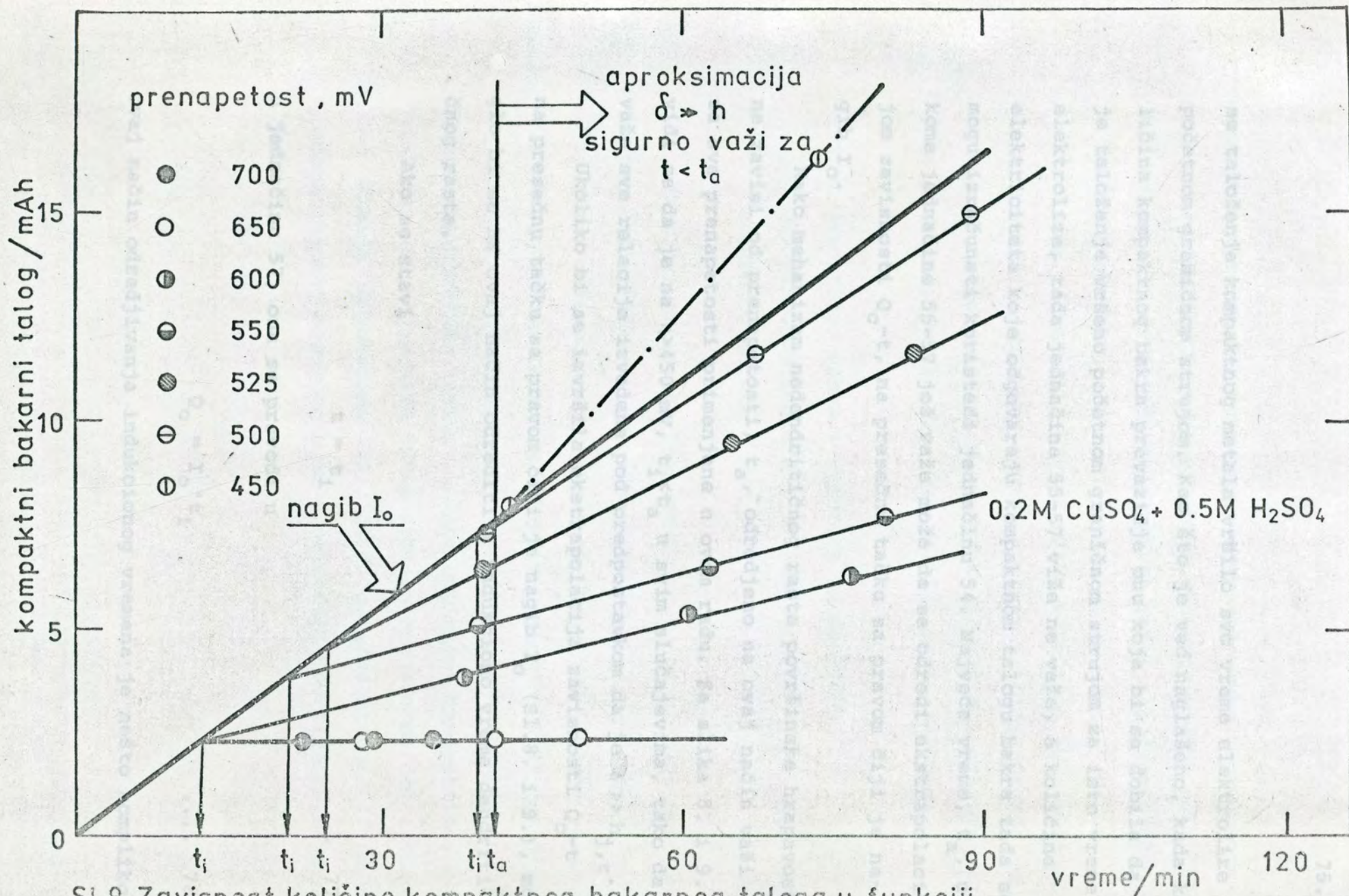
Količina elektriciteta koja odgovara kompaktnom bakru, Q_c , kao funkcija vremena taloženja na raznim prenapetostima data je na slikama 8. i 9.. Granična difuziona struja tokom nedendritičnog rasta površinske hrapavosti u vremenu t , data je izrazom 53, a količina elektriciteta koja odgovara kompaktnom talogu jednačinom 54.

Udeo površine po kojoj se taloži kompaktni talog, θ , može se odrediti iz nagiba pravih prikazanih na slikama 8. i 9., i na osnovu jednačine 61. Ovo bi značilo da pri određenoj prenapetosti posle izvesnog vremena, kompaktni talog uopšte ne nastaje na elektrodi, odnosno za količine elektriciteta koje odgovaraju indukcionom vremenu dendritičnog rasta difuzija jona bakra iz mase rastvora ka početnoj površini će biti potpuno sprečena grananjem dendrita. U isto vreme na nekoj nižoj prenapetosti grananje dendrita će biti manje izraženo i difuzija jona bakra ka početnoj površini neće biti u potpunosti sprečena.

Istovremeno se sa dijagrama kao što su ovi prikazani na slikama 8. i 9., može da odredi i vremenski interval - oblast, u kome aproksimacija $\delta \gg h_{j,t}$ važi. Oblik dobijenih zavisnosti moguće je objasniti na sledeći način: prava sa nagibom I_0 odgovara količini kompaktnog taloga koji bi se dobio kada bi



Sl.8. Zavisnost količine kompaktnog bakarnog taloga u funkciji vremena taloženja



Sl.9. Zavisnost količine kompaktnog bakarnog taloga u funkciji vremena taloženja

se taloženje kompaktnog metala vršilo svo vreme elektrolize početnom graničnom strujom. Kao što je već naglašeno, kada količina kompaktnog bakra prevaziđe onu koja bi se dobila da je taloženje vršeno početnom graničnom strujom za isto vreme elektrolize, tada jednačine 55-57 više ne važe, a količine elektriciteta koje odgovaraju kompaktnom talogu bakra tada se mogu izračunati koristeći jednačinu 54. Najveće vreme, t_a , u kome jednačine 55-57 još važe može da se odredi ekstrapolacijom zavisnosti Q_c-t , na presečnu tačku sa pravom čiji je nagib I_0 .

Kako mehanizam nedendritičnog rasta površinske hrapavosti ne zavisi od prenapetosti, t_a , određeno na ovaj način važi za sve prenapetosti primenjene u ovom radu. Sa slika 8. i 9. vidi se da je na $\eta > 450$ mV, $t_i < t_a$ u svim slučajevima, tako da važe sve relacije izvedene pod pretpostavkom da je $\delta \gg h_{j,t}$. Ukoliko bi se izvršila ekstrapolacija zavisnosti Q_c-t na presečnu tačku sa pravom čiji je nagib I_0 (Sl.8. i 9.), moglo bi se na ovaj način odrediti i indukciono vreme dendritičnog rasta.

Ako se stavi

$$t = t_i \quad \dots \quad 77$$

u jednačinu 57, ona se prevodi u

$$Q_c = I_0 \cdot t_i \quad \dots \quad 78$$

Ovaj način određivanja indukcionog vremena je nešto komplikovano.

vaniji i duži je put do saznanja konačnog rezultata u poređenju sa log I-t zavisnosti (biće reči u sledećem delu rada), mada rezultati do kojih se dolazi na jedan ili drugi način su u dobroj saglasnosti.

Gornja diskusija i izvodi očito važe kada su u pitanju i ostali metali, a ne samo bakar, obzirom na činjenicu da su u izvodjenju odgovarajućih relacija korišćene nespecifične teorije povećanja površinske hrapavosti i rasta dendrita.

5.2.0. INDUKCIONO VREME I KRITIČNA PRENAPETOST DENDRITIČNOG RASTA PRI POTENCIOSTATSKOM TALOŽENJU METALA

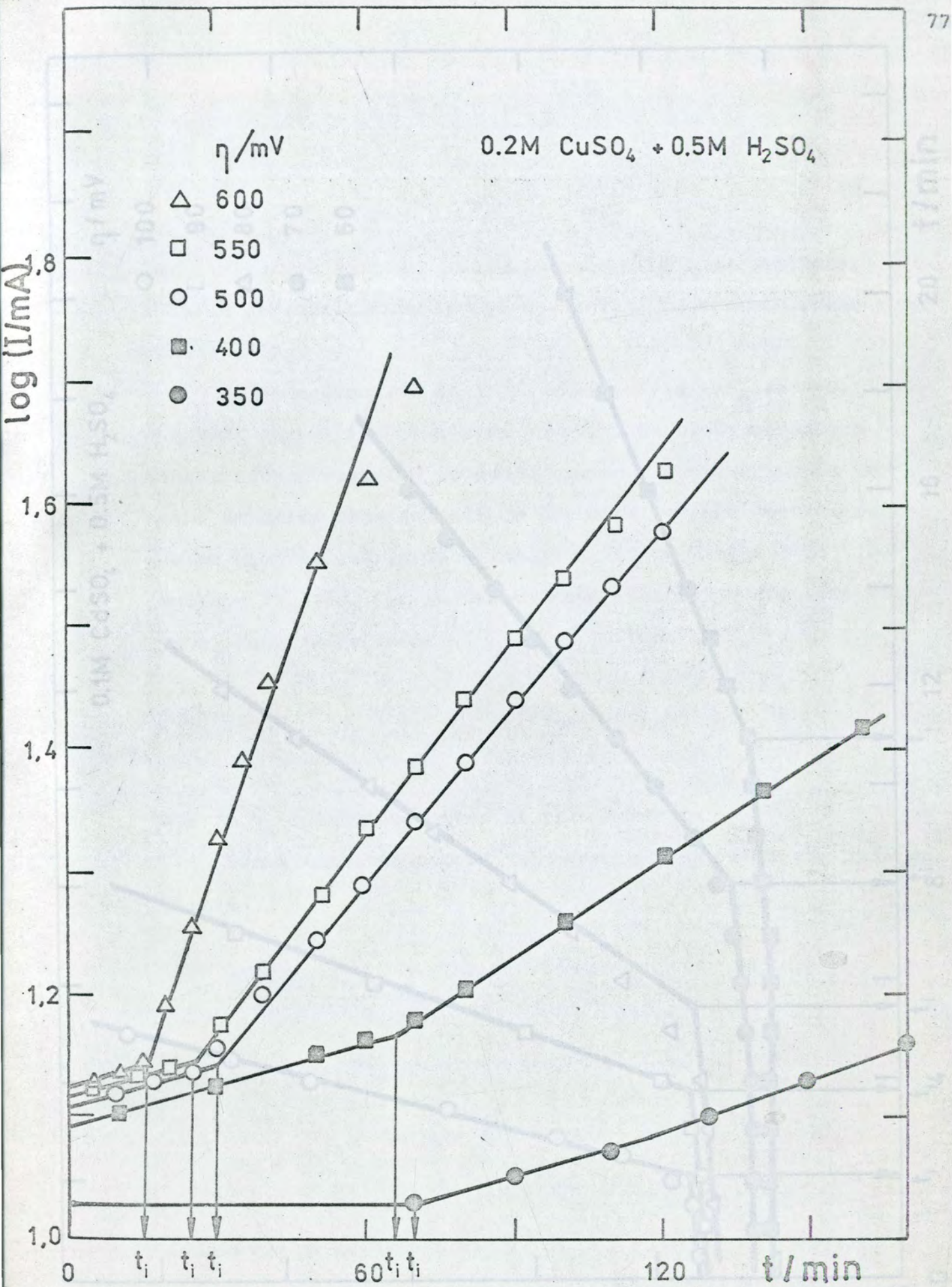
Tipične zavisnosti logaritma struje od vremena dobijene u ovom radu prikazane su na slikama 10. i 11.. Prema očekivanju, svaka zavisnost se sastoji od dva pravolinijska dela. Nagib prvog dela ne zavisi od prenapetosti dok drugi zavisi. Ako se uzme da prvi deo odgovara nedendritičnom hrapavljenju, a drugi dendritičnom rastu, indukciono vreme dendritičnog rasta biće jednako apscisi tačke preseka ove dve zavisnosti.

Ranije je pokazano /16/, da je gustina struje, i , na vrhu nedendritičnog ispupčenja na elektrodoj površini data jednačinom:

$$i = \frac{nFDC_0}{\delta-h}$$

.... 79

odnosno:



Sl.10. log I zavisnosti od vremena taloženja za različite prenapetosti /bakar/

$$i = \frac{nFDC_0}{\delta} \quad \dots \quad 80$$

za $h \gg h_0$, ako se sferna difuzija oko vrha može zanemariti. Visina nedendritičnog ispuščenja zavisi od vremena prema jednačini 62.

Iz jednačina 79, 80 i 68, sledi da je $i > i_d$ za $h \rightarrow 0$, i da će tada porast ispuščenja na površini da sledi mehanizam nedendritičnog rasta. U izvesnom vremenu, gustina struje na vrhu dendrita data jednačinom 68, biće jednaka gustini struje na vrhu nedendritičnog ispuščenja iste visine datoj jednačinom 79 i 80. Ovo se dešava kada ispuščenje dostigne visinu h_i datu jednačinom:

$$h_i = h_0 \exp\left(-\frac{VDC_0}{\delta^2} t_i\right) \quad \dots \quad 81$$

gde je t_i indukciono vreme za rast dendrita.

Prema tome, na osnovu jednačina 68, 79, 80 i 81, može se pisati:

$$\frac{nFDC_0}{\delta} = \frac{i_0 h_0}{\delta} \exp\left(-\frac{VDC_0}{\delta^2} t_i\right) \exp\left(\frac{\eta - \Delta\eta}{\eta_0}\right) \quad \dots \quad 82$$

odnosno:

$$t_i = \frac{2,3\delta^2}{VDC_0} \log \frac{nFDC_0}{i_0 h_0} - \frac{\delta^2}{VDC_0} \frac{\eta - \Delta\eta}{\eta_0} \quad \dots \quad 83$$

Očigledno je da $t_i = 0$ za

$$\eta_c = 2,3\eta_0 \log \frac{nFDC_0}{i_0 h_0} + \Delta\eta \quad \dots \quad 84$$

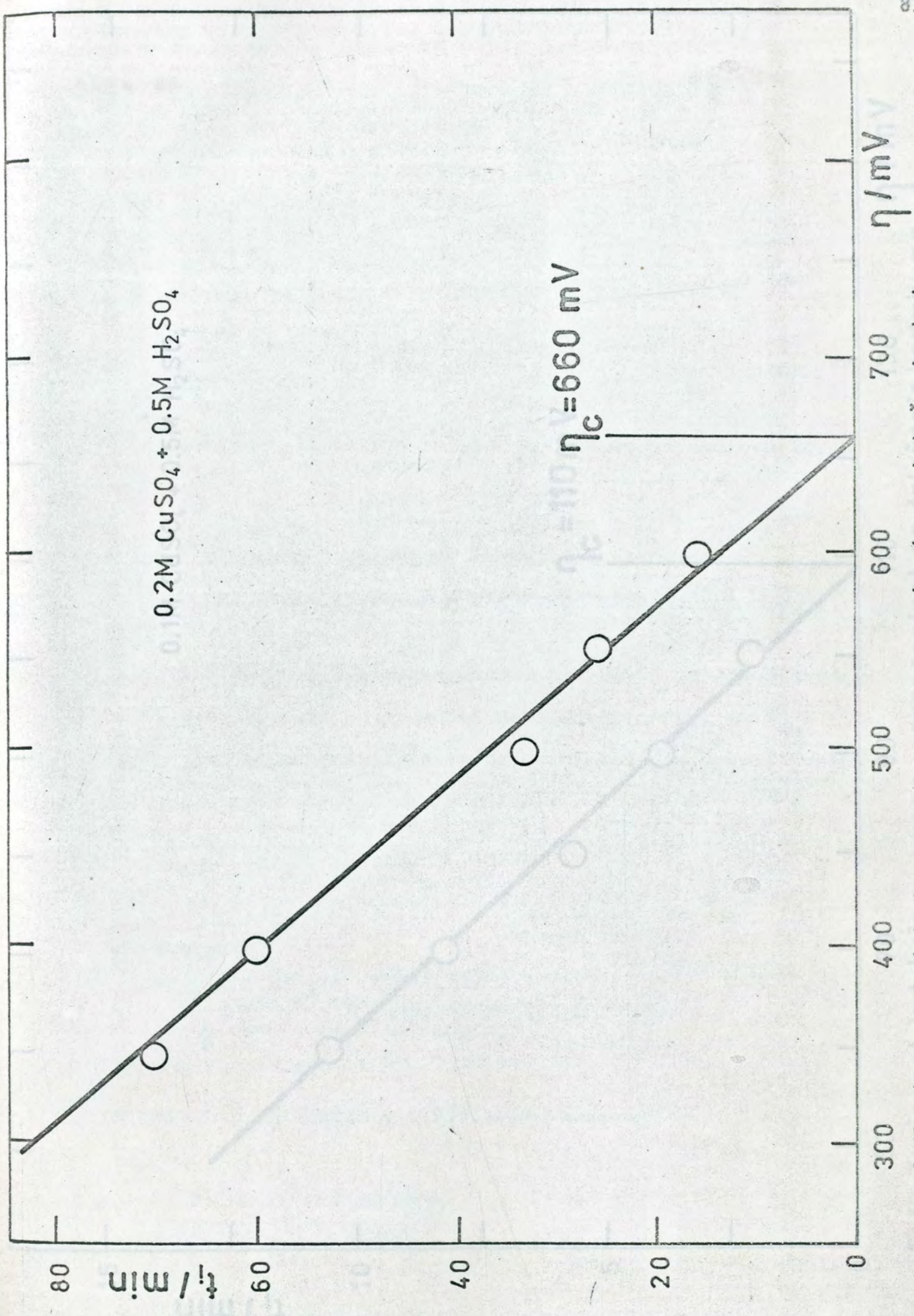
što istovremeno predstavlja uslov za taloženje "stvarnog" praha. Ovo znači da će ispupčenja sa visinom h_0 , za $\eta \gg \eta_c$, odmah početi da rastu kao dendriti.

Prema tome, određivanjem indukcionih vremena dendritičnog rasta može se doći do vrednosti prenapetosti pri kojoj dendriti počinju da rastu trenutno (pri određenom h_0), ako se zavisnost t_1 od prenapetosti ekstrapoliše na vrednost $t_1 = 0$. Na ovaj način određene vrednosti t_1 stavljene su u funkciju prenapetosti na slikama 12. i 13.. Dobijene prave dobro potvrđuju jednačinu 83, a vrednost prenapetosti kod koje dolazi trenutno do dendritičnog rasta dobija se ekstrapolacijom na $t_1 = 0$. Sa slika 12. i 13., određene su vrednosti η_c za bakar i kadmijum: 660 mV odnosno 110 mV.

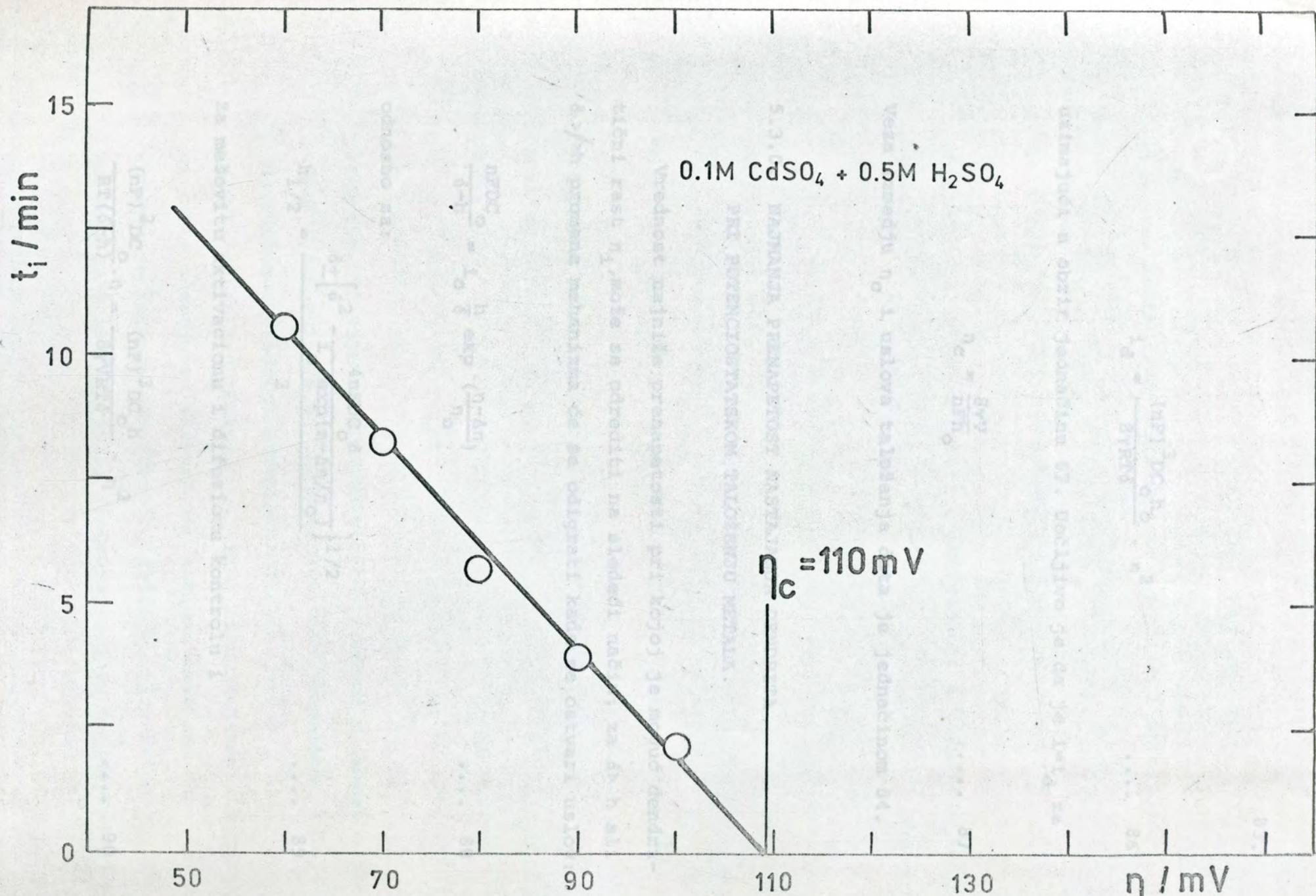
Kritična prenapetost za formiranje praha, η_c , u sistemima gde je struja na makroelektrodi difuziono kontrolisana, u stacionarnom stanju pri svim prenapetostima /4/, može se dobiti na isti način. Za dovoljno visoko i_0 , gustina struje makroelektrode data je jednačinom:

$$i = \frac{(nF)^2 DC_0}{RT\delta} \cdot \eta \quad \dots \quad 85$$

a gustina struje na vrhu dendrita:



Sl.12. Zavisnost indukciono vreme - prenapetost za taloženje bakra



Sl.13. Zavisnost indukciono vreme - prenapetost za taloženje kadmijuma

$$i_d = \frac{(nF)^3 DC_o h_o}{8\gamma RT\delta} \cdot \eta^2 \quad \dots 86$$

uzimajući u obzir jednačinu 67. Uočljivo je da je $i=i_d$ za

$$\eta_c = \frac{8\gamma V}{nFh_o} \quad \dots 87$$

Veza između η_c i uslova taloženja data je jednačinom 84.

5.3.0. NAJMANJA PRENAPETOST NASTAJANJA DENDRITA PRI POTENCIOSTATSKOM TALOŽENJU METALA

Vrednost najniže prenapetosti pri kojoj je moguć dendritični rast η_1 , može se odrediti na sledeći način; za $\delta > h$ ali $\delta > h$ promena mehanizma će se odigrati kada se ostvari uslov:

$$\frac{nFDC_o}{\delta-h} = i_o \frac{h}{\delta} \exp\left(\frac{\eta-\Delta\eta}{\eta_o}\right) \quad \dots 88$$

odnosno za:

$$h_{1/2} = \frac{\delta \pm \left[\delta^2 - \frac{4nFDC_o \delta}{i_o \exp(\eta-\Delta\eta/\eta_o)} \right]^{1/2}}{2} \quad \dots 89$$

Za mešovitu aktivacionu i difuzionu kontrolu i

$$\frac{(nF)^2 DC_o}{RT(\delta-h)} \cdot \eta = \frac{(nF)^3 DC_o h}{8\gamma VRT\delta} \cdot \eta^2 \quad \dots 90$$

za proces kontrolisan površinskom energijom i difuzijom,

$$h_{1/2} = \frac{1}{2} \delta \pm \frac{1}{2} \left(\delta^2 - \frac{32\gamma\delta V}{nF\eta} \right)^{1/2} \dots 91$$

Očigledno je da je za mešovitu aktivacionu i difuzionu kontrolu:

$$h_1 = h_2 = \frac{\delta}{2} \dots 92$$

na prenapetosti

$$\eta_i = 2,3\eta_0 \log \frac{4nFDC_0}{i_0\delta} + \Delta\eta \dots 93$$

i takodje za proces kontrolisan površinskom energijom i difuzijom je:

$$\eta_i = \frac{32\gamma V}{nF\delta} \dots 94$$

Jednačina 92 daje maksimalnu visinu izbočina na kojoj mehanizam rasta može da se transformiše, dok jednačina 93 daje odgovarajuću vrednost prenapetosti.

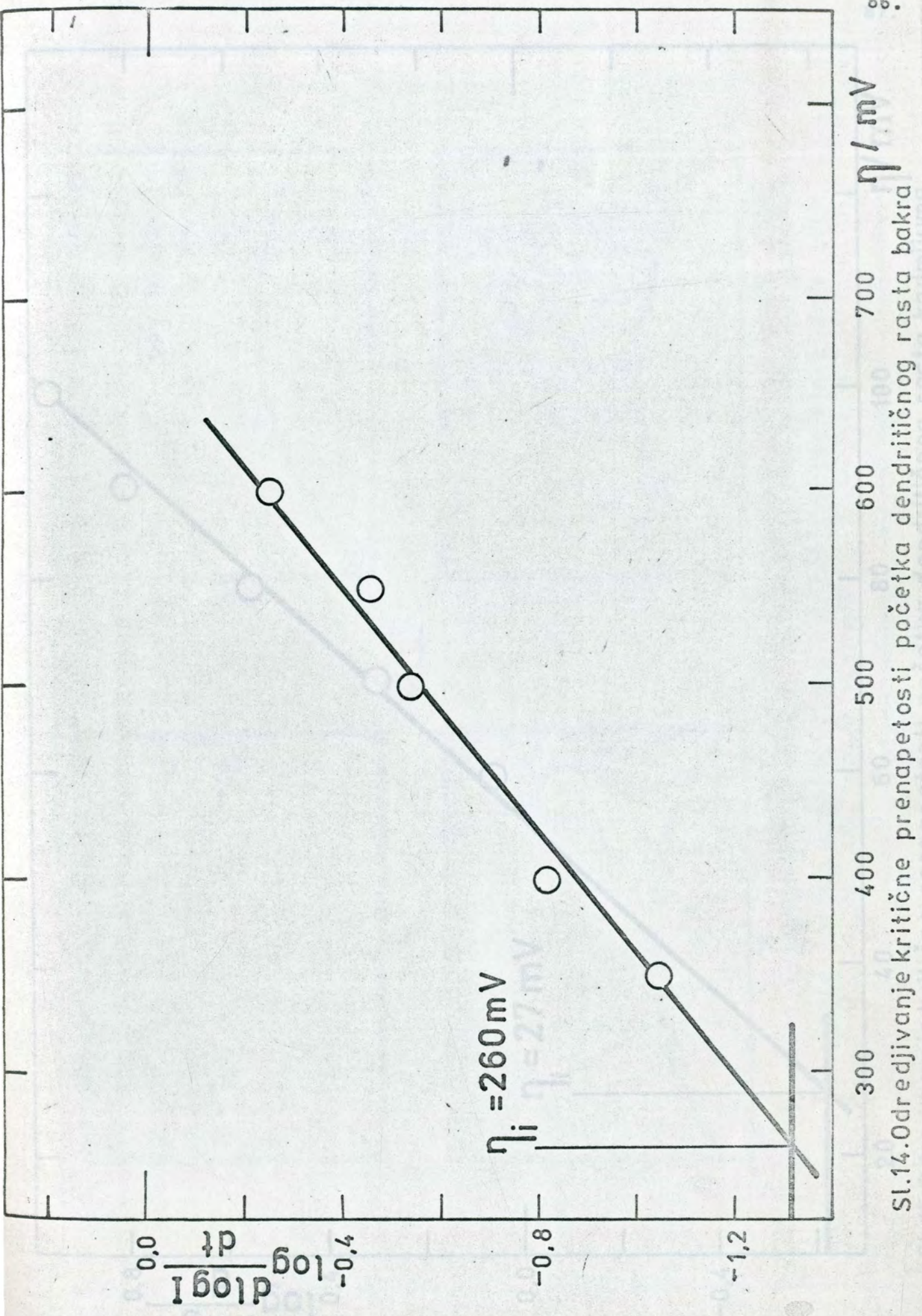
Najmanja prenapetost pri kojoj počinje dendritični rast nakon određenog indukcionog perioda može se, kao što je već ranije rečeno, odrediti iz zavisnosti logaritma nagiba pravih, sa slika 12. i 13. od prenapetosti, ekstrapolacijom

na vrednost logaritma nagiba koji odgovara indukcionom rastu. Ovo je uradjeno na slikama 14. i 15.. Dobijene su prave sa nagibima $1/160 \text{ mV}^{-1}$ i $1/40 \text{ mV}^{-1}$ za bakar i kadmijum, respektivno. Vrednosti dobijenih nagiba su bliske onima koje se mogu očekivati za bakar $1/120 \text{ mV}^{-1}$ /100,101/ i $1/60 \text{ mV}^{-1}$ /102/ za kadmijum. Sa slika 14. i 15. dobijene su i vrednosti prenapetosti, η_1 , za bakar i kadmijum: 260 mV odnosno 27 mV.

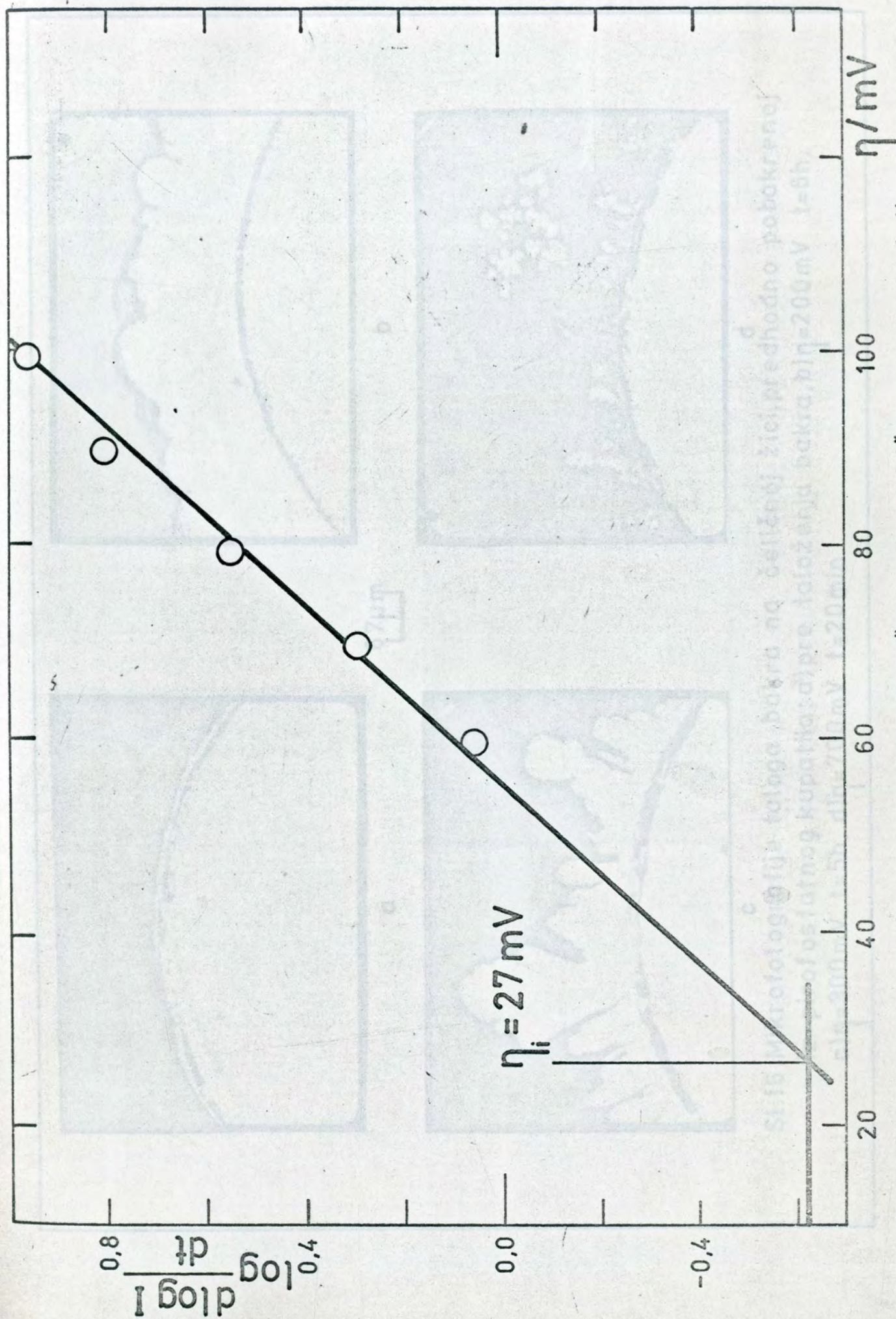
5.4.0. UTICAJ PRENAPETOSTI NA MORFOLOGIJU TALOGA

Na slikama 16. i 17. prikazani su poprečni preseki taloga bakra i kadmijuma istaloženi na čeličnoj žici predhodno pobakrenoj iz pirofosfatnog kupatila, odnosno na bakarnoj žici. Sa slika je očigledno da pri $\eta < \eta_1$ dendriti ne nastaju, da pri $\eta_1 < \eta < \eta_c$ ima i dendrita i kompaktnog taloga, a da pri $\eta < \eta_c$ nastaju samo dendriti, odnosno prah metala. Sve ovo je dobra potvrda predpostavljenog mehanizma.

Na slikama 18. i 19., prikazane su polarizacione krive za taloženje bakra odnosno kadmijuma. Posle izučavanja strukture taloga odredjene su tri oblasti: (a) kompaktni metal, (b) prelazna oblast i (c) "stvarni" prah. Ovi rezultati jasno pokazuju da mora da se uzme u obzir razlika između hrpavog i praškastog taloga. Do istog zaključka došao je i Calusaru /2/, i u isto vreme pokazao da prelaz sa kompaktnog na praškast talog nastaje pri potencijalu koji ne varira sa koncentracijom jona bakra u širokom opsegu. U slu-



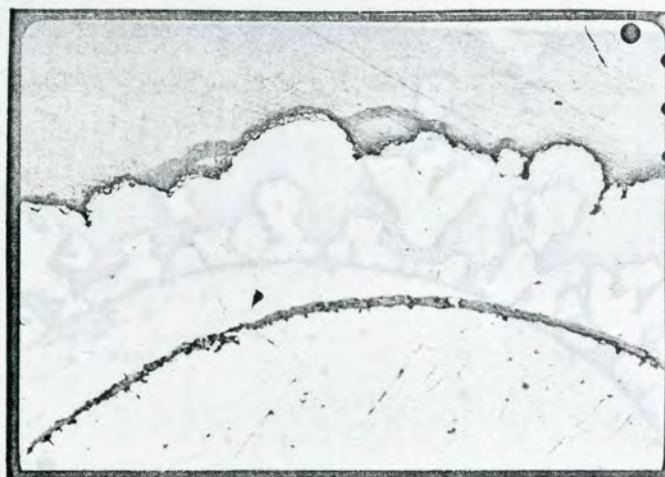
Sl.14. Odredjivanje kritične prenapetosti početka dendritičnog rasta bakra



Sl.15. Određivanje kritične prenapetosti početka dendritičnog rasta kadmijuma



a

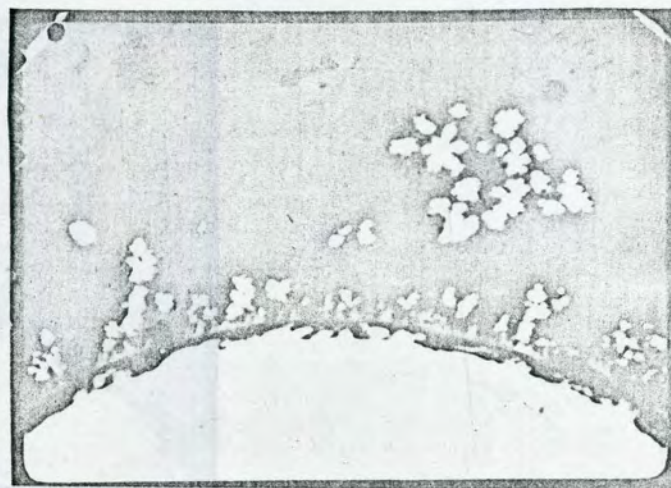


b

67 μm

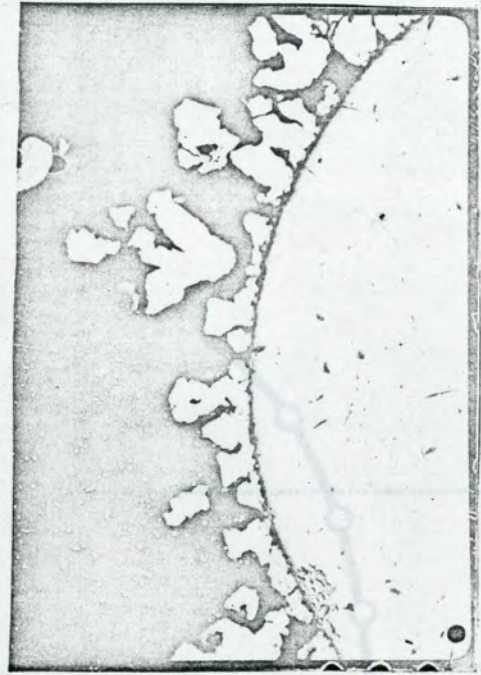


c



d

Sl.16. Mikrofotografije taloga bakra na čeličnoj žici, predhodno pobakrenoj iz pirofosfatnog kupatila: a) pre taloženja bakra, b) $\eta=200\text{mV}$ $t=6\text{h}$, c) $\eta=300\text{mV}$ $t=5\text{h}$, d) $\eta=700\text{mV}$ $t=20\text{min}$



b



67μm

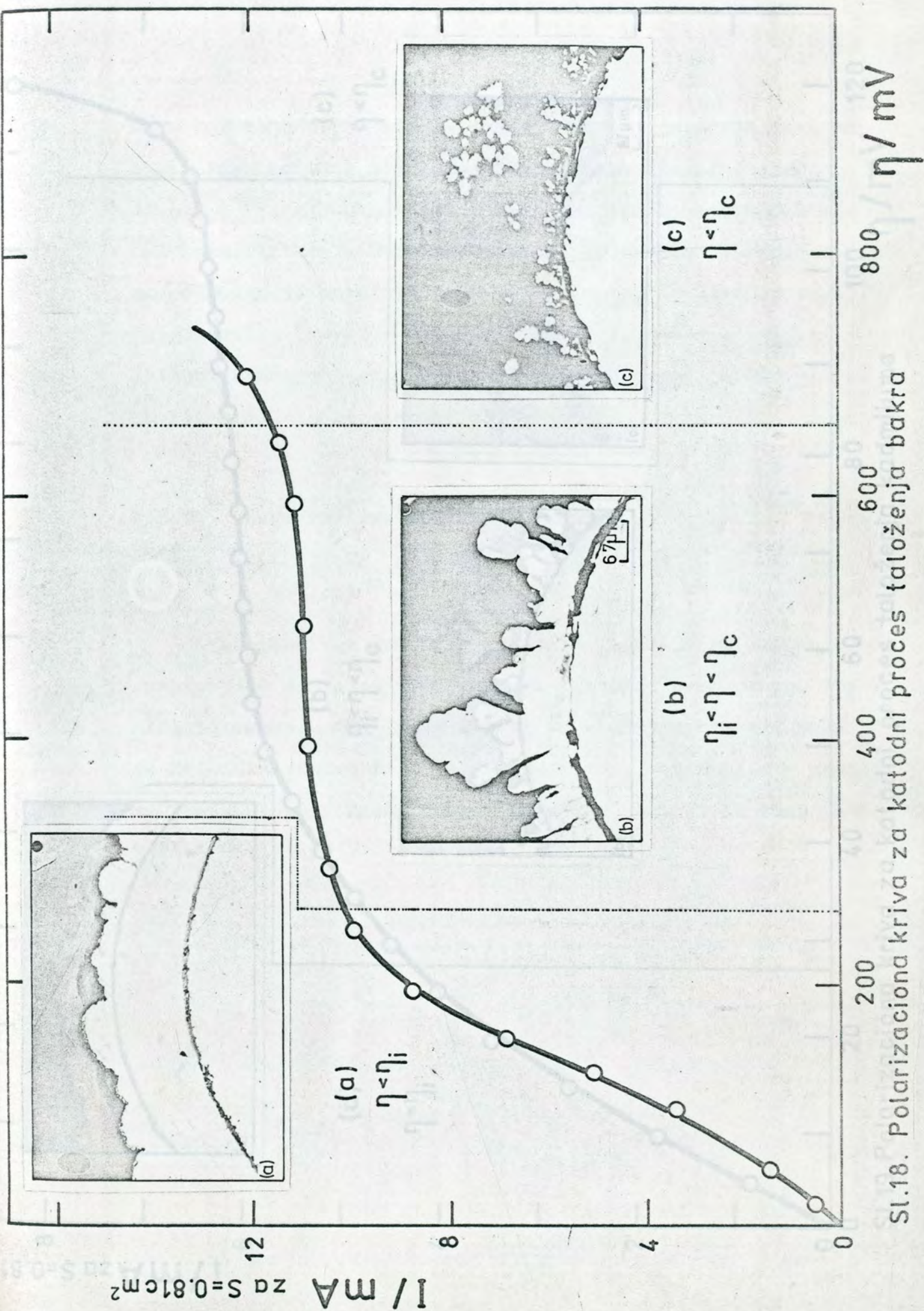


a

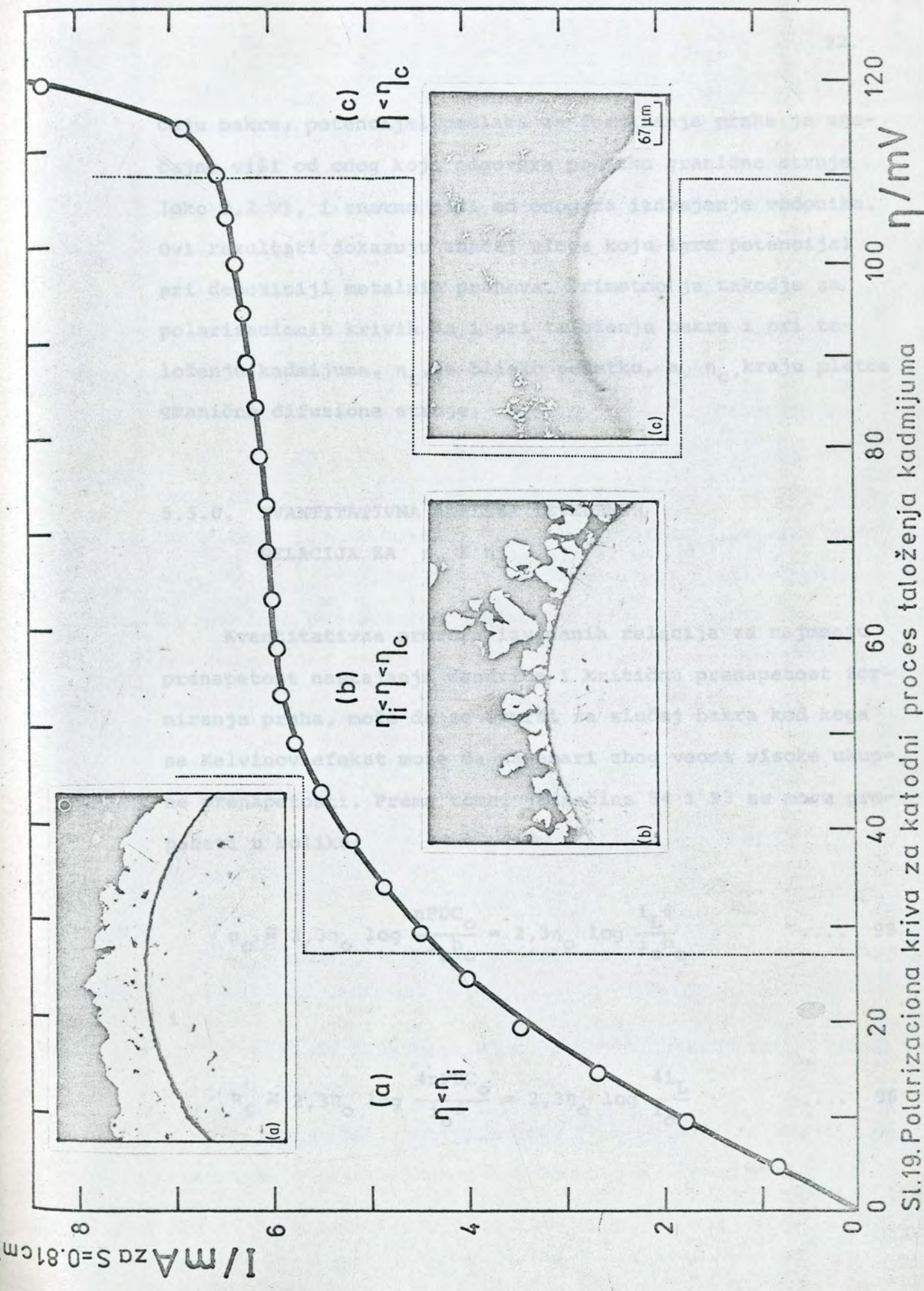
c

Sl.17. Mikrofotografije taloga kadmijuma na bakarnoj žici: a) $\eta=20\text{mV}$ $t=8\text{h}$,
 b) $\eta=40\text{mV}$ $t=2\text{h}$, c) $\eta=120\text{mV}$ $t=9\text{min}$

Sl.16. Polarizaciona krivo za katodni proces taloženja bakra



Sl.18. Polarizaciona kriva za katodni proces taloženja bakra



St.19. Polarizaciona kriva za katodni proces taloženja kadmijuma

čaju bakra, potencijal prelaza za formiranje praha je značajno viši od onog koji odgovara početku granične struje (oko 0,2 V), i znatno niži od onog za izdvajanje vodonika. Ovi rezultati dokazuju značaj uloge koju igra potencijal pri depoziciji metalnih prahova. Primetno je takođe sa polarizacionih krivih da i pri taloženju bakra i pri taloženju kadmijuma, η_i , je blisko početku, a, η_c , kraju platoa granične difuzione struje.

5.5.0. KVANTITATIVNA ANALIZA IZVEDENIH

RELACIJA ZA η_i I η_c

Kvantitativna provera izvedenih relacija za najmanju prenapetost nastajanja dendrita i kritičnu prenapetost formiranja praha, može da se izvrši za slučaj bakra kod koga se Kelvinov efekat može da zanemari zbog veoma visoke ukupne prenapetosti. Prema tome, jednačine 84 i 93 se mogu prepisati u boliku:

$$\eta_c \cong 2,3\eta_0 \log \frac{nFDC_0}{i_0 h_0} = 2,3\eta_0 \log \frac{i_L \delta}{i_0 h_0} \quad \dots \quad 95$$

i

$$\eta_i \cong 2,3\eta_0 \log \frac{4nFDC_0}{i_0 \delta} = 2,3\eta_0 \log \frac{4i_L}{i_0} \quad \dots \quad 96$$

Na slici 20. prikazana je Tafelova prava za taloženje bakra pri istim uslovima pod kojima je vodjen proces taloženja u svim ostalim eksperimentima. Koristeći vrednosti $i_L = 18 \text{ mAcm}^{-2}$, $i_0 = 1 \text{ mAcm}^{-2}$ i $2,3\eta_0 = 130 \text{ mV}$, dobijene sa slika 18. i 20., dobija se $\eta_i = 242 \text{ mV}$ i uz pretpostavku da je $\delta/h_0 \sim 10^3$, $\eta_c = 550 \text{ mV}$. Ovako dobijene vrednosti su u saglasnosti sa eksperimentalnim vrednostima.

Značajno je naglasiti, kao što je već i Calusaru pokazao /2/, da kritične vrednosti prenapetosti ne zavise mnogo od koncentracije rastvora. Ovo može biti rasvetljeno na sledeći način; poznato je da je za bakar $2,3\eta_0 = 120 \text{ mV/dec}$, a $i_0 = k \cdot C_0^{0,75}$ /100/. S druge strane, pri elektrodepoziciji metala i pri prirodnoj konvekciji /103/, i_L varira sa koncentracijom prema $i_L \sim C_0^{1,25}$. Zamena ovih vrednosti u jednačinama 95 i 96, i dalje sredjivanje istih daje:

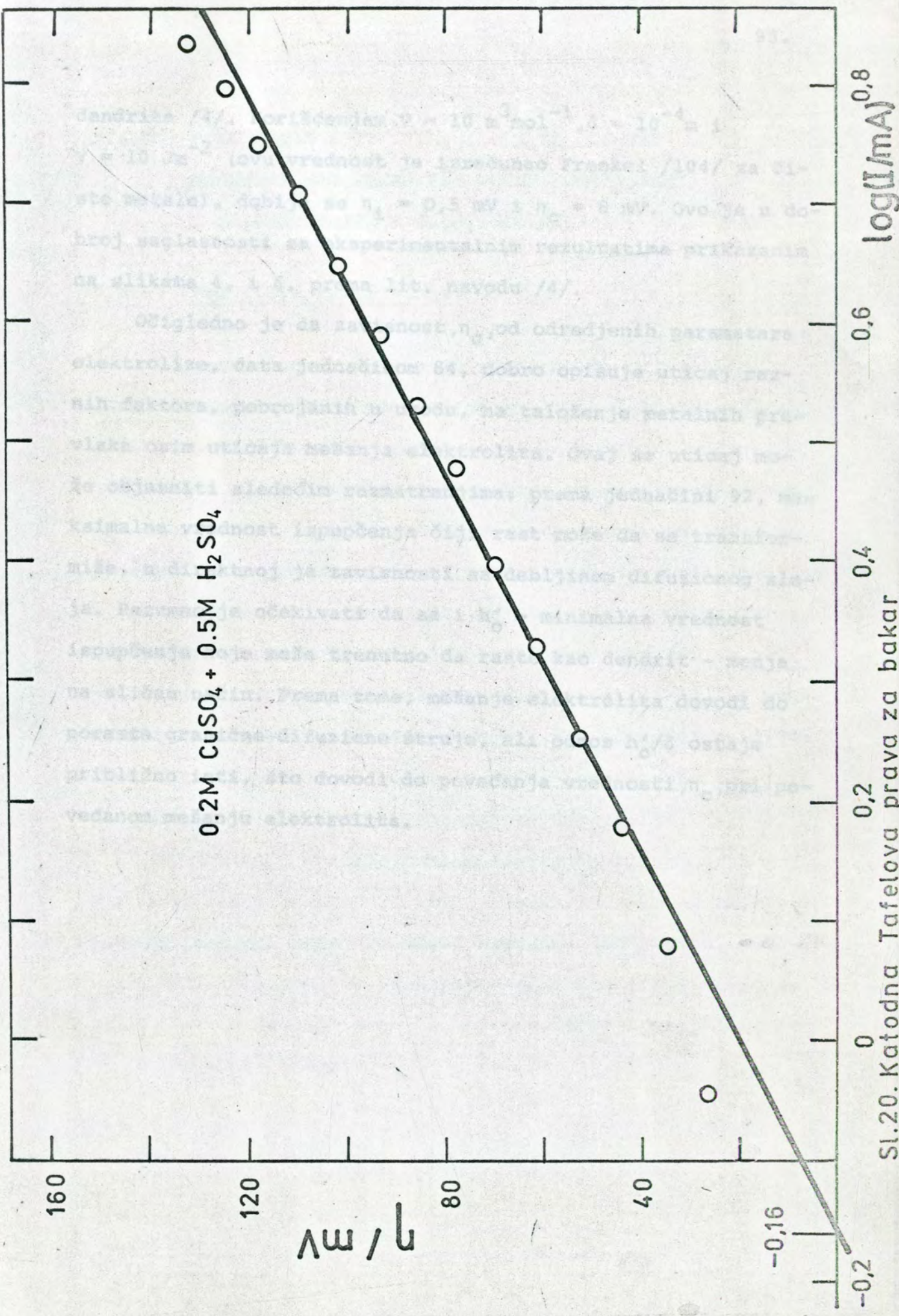
$$\eta_i = \text{const.} + 60 \log (C_0 / \text{mol cm}^{-3}) + \Delta\eta \quad \dots 97$$

i

$$\eta_c = \text{const.} + 30 \log (C_0 / \text{mol cm}^{-3}) + \Delta\eta \quad \dots 98$$

Uočljivo je da jednačine 97 i 98 dobro objašnjavaju podatke Calusaru-a /2/.

Interesantan test jednačina 87 i 94 može se uraditi korišćenjem podataka Barton-a i Bockris-a za depoziciju Ag



dendrita /4/. Korišćenjem $V = 10 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$, $\delta = 10^{-4} \text{ m}$ i $\gamma = 10 \text{ Jm}^{-2}$ (ovu vrednost je izračunao Frenkel /104/ za čiste metale), dobija se $\eta_1 = 0,5 \text{ mV}$ i $\eta_c = 8 \text{ mV}$. Ovo je u dobroj saglasnosti sa eksperimentalnim rezultatima prikazanim na slikama 4. i 6. prema lit. navodu /4/.

Očigledno je da zavisnost, η_c , od odredjenih parametara elektrolize, data jednačinom 84, dobro opisuje uticaj raznih faktora, pobrojanih u uvodu, na taloženje metalnih prevlaka osim uticaja mešanja elektrolita. Ovaj se uticaj može objasniti sledećim razmatranjima; prema jednačini 92, maksimalna vrednost ispupčenja čiji rast može da se transformiše, u direktnoj je zavisnosti sa debljinom difuzionog sloja. Razumno je očekivati da se i h'_0 - minimalna vrednost ispupčenja koje može trenutno da raste kao dendrit - menja na sličan način. Prema tome, mešanje elektrolita dovodi do porasta granične difuzione struje, ali odnos h'_0/δ ostaje približno isti, što dovodi do povećanja vrednosti, η_c , pri povećanom mešanju elektrolita.

5.6.0. POREDZENJE KRITIČNIH USLOVA ZA POČETAK
DENDRITIČNOG RASTA PRI POTENCIOSTATSKOM
I GALVANOSTATSKOM TALOŽENJU METALA

5.6.1. Teoretska razmatranja

U predhodnim stavovima je pokazano da pri potencios-
tatskoj depoziciji se mogu odrediti dve kritične vrednosti
prenapetosti - kritična prenapetost za početak dendritič-
nog rasta, η_i , i kritična prenapetost za formiranje praha,
 η_c . Istovremeno je pokazano da se dendritični talozi dobi-
jaju pri svim prenapetostima između η_i i η_c posle dovoljno
dugih indukcionih vremena, što se slaže sa navodima Ibl-a
i Schaddeg-a /14/. Takođe je potvrđeno /85/, da se pri
potenciostatskoj depoziciji mogu dobiti dendritični i pra-
škasti talozi pri gustinama struje nižim od granične difu-
ziona struje pri dovoljno dugim vremenima depozicije. Ovo
nije moguće u slučaju galvanostatske depozicije.

Minimalna prenapetost makroelektrode kod koje je mo-
guć dendritični rast, η_i , data je jednačinom 95, a minimalna
prenapetost pri kojoj je moguć trenutni dendritični rast,
data je jednačinom 96. Prenapetost, η , i gustina struje, i ,
pri mešovito kontrolisanoj elektrodepoziciji metala su da-
te jednačinom 99 kao:

$$\eta = \eta_0 \ln \frac{i}{i_0} \frac{1}{i - \frac{i}{i_L}} \quad \dots \quad 99$$

Gustine struje, i_i i i_c , koje odgovaraju η_i odnosno η_c , mogu se dobiti eliminacijom iz jednačina 95, 96 i 99, kao

$$i_i = \frac{4i_L \exp\left(\frac{\Delta\eta}{\eta_0}\right)}{1+4 \exp\left(\frac{\Delta\eta}{\eta_0}\right)} \quad \dots \quad 100$$

i će biti u suprotnom smaru.

$$i_c = \frac{i_L \frac{\delta}{h_0} \exp\left(\frac{\Delta\eta}{\eta_0}\right)}{1 + \frac{\delta}{h_0} \exp\left(\frac{\Delta\eta}{\eta_0}\right)} \quad \dots \quad 101$$

ili

$$i_c \cong i_L \quad \dots \quad 102$$

za $\delta/h_0 \gg 1$. Prema tome, zbog toga što $\exp(\Delta\eta/\eta_0)$ ne može da bude značajno veći od 1 /4/, može se zaključiti da dendritični rast nije moguć pri

$$i < i_L \quad \dots \quad 103$$

Dendritični rast je moguć posle indukcionog vremena pri

$$i_i \leq i < i_L \quad \dots \quad 104$$

a trenutni rast je moguć kada je

$$i \geq i_L \quad \dots \quad 105$$

pri potenciostatskoj depoziciji.

Činjenica, da dendritični rast pri potenciostatskoj depoziciji je moguć pri $\eta < \eta_c$, i ako je $i < i_L$ (bez obzira što je $i \approx i_L$), objašnjena je efektom nedendritičnog hrapavljenja površinskih neravnina, za vreme induktionog vremena dendritičnog rasta. Ovaj efekat za vreme galvanostatske depozicije će biti u suprotnom smeru.

Nedavno je pokazano /105,106/ da za amplifikaciju površinskih neravnina, sa početnom visinom h_0 , pri galvanostatskoj depoziciji (za $t \ll \tau$), važi ista relacija kao u slučaju potenciostatske depozicije /1,5,11,12,16,28/, data jednačinom 19, ukoliko je uslov $\delta \gg h$ zadovoljen. Lako je pokazati da će se stvarna površina elektrode, S , prikazana na slici 21., povećavati sa vremenom prema jednačini 106;

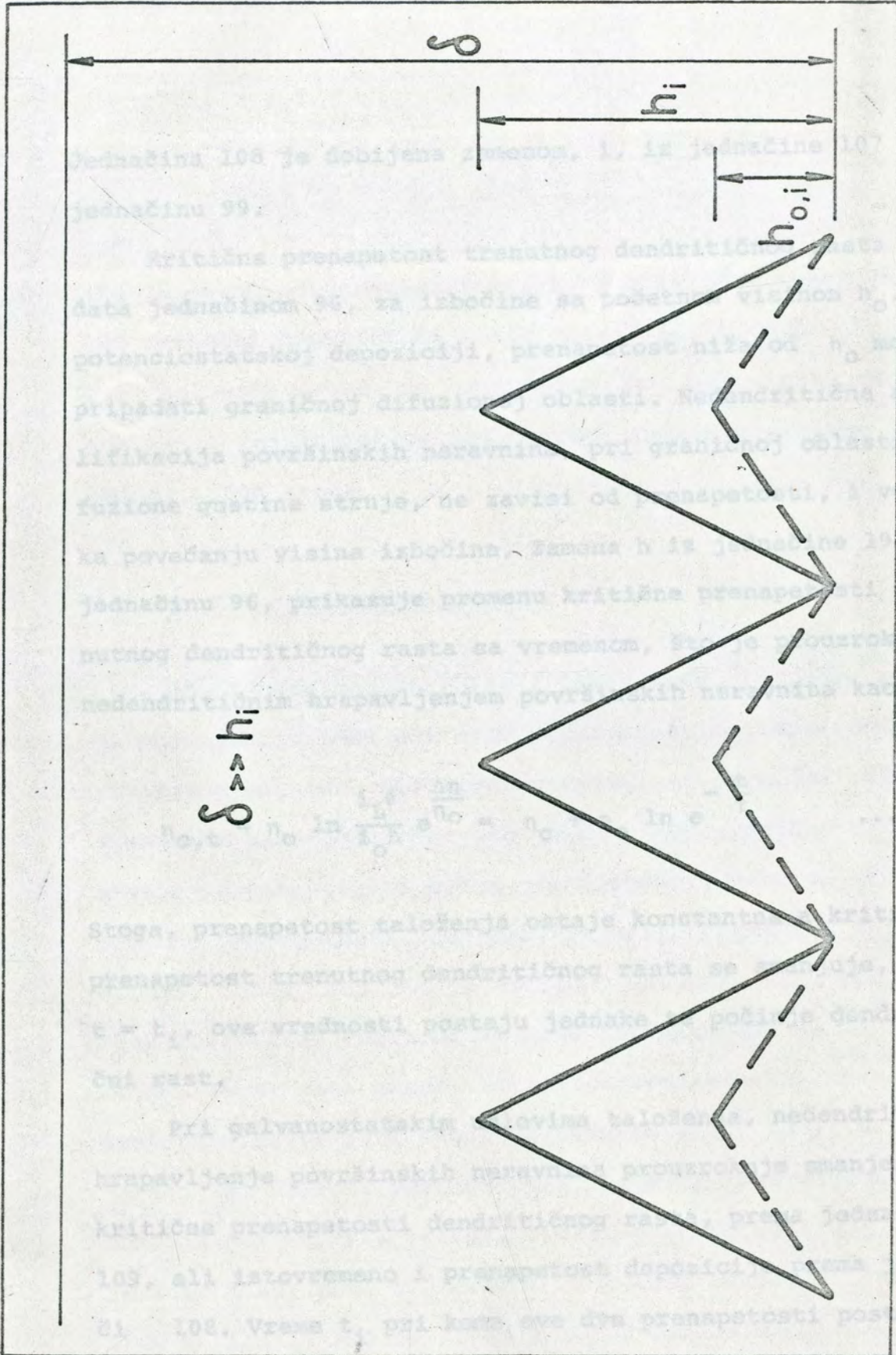
$$S = S_0 \exp\left(\frac{t}{\tau}\right) \quad \dots 106$$

zbog $S = \sum_{i=1}^N h_i$ i $S_0 = k \sum_{i=1}^N h_{0,i}$ i jednačine 19. Očigledno je da će se stvarna gustina struje smanjiti prema:

$$i = i^0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad \dots 107$$

gde je i^0 početna gustina struje, a prenapetost prema jednačini 108:

$$\eta = \eta_0 \ln \frac{i^0 e^{-\frac{t}{\tau}} - i_L}{i_0 (i_L - i^0 e^{-\frac{t}{\tau}})} \quad \dots 108$$



Sl.21. Shematski prikaz ispuščenja na elektrodnoj površini

Jednačina 108 je dobijena zamenom, i , iz jednačine 107 u jednačinu 99.

Kritična prenapetost trenutnog dendritičnog rasta je data jednačinom 96, za izbočine sa početnom visinom h_0 . Pri potenciostatskoj depoziciji, prenapetost niža od η_c može pripadati graničnoj difuzionoj oblasti. Nedendritična amplifikacija površinskih neravnina, pri graničnoj oblasti difuzione gustine struje, ne zavisi od prenapetosti, i vodi ka povećanju visina izbočina. Zamena h iz jednačine 19 u jednačinu 96, prikazuje promenu kritične prenapetosti trenutnog dendritičnog rasta sa vremenom, što je prouzrokovano nedendritičnim hrapavljenjem površinskih neravnina kao u

$$\eta_{c,t} = \eta_0 \ln \frac{i_L \delta}{i_0 h} e^{\frac{\Delta \eta}{\eta_0}} = \eta_c + \eta_0 \ln e^{-\frac{t}{\tau}} \quad \dots \quad 109$$

Stoga, prenapetost taloženja ostaje konstantna a kritična prenapetost trenutnog dendritičnog rasta se smanjuje, i pri $t = t_1$, ove vrednosti postaju jednake te počinje dendritični rast.

Pri galvanostatskim uslovima taloženja, nedendritično hrapavljenje površinskih neravnina prouzrokuje smanjenje kritične prenapetosti dendritičnog rasta, prema jednačini 109, ali istovremeno i prenapetost depozicije prema jednačini 108. Vreme t_1 pri kome ove dve prenapetosti postaju jednake, se može dobiti eliminacijom η iz jednačina 108 i 109, kao

$$t_i = - 2,3 \log \frac{i_L}{i^0} \dots \dots 110$$

ako je $\delta \gg h_0$. Sledstveno tome, $t_i = 0$ za $i^0 = i_L$ te je moguć trenutni dendritični rast; pri $i^0 < i_L$, $t_i < 0$ i dendritični rast nije moguć. Na ovaj način, pri galvanostatskoj depoziciji, indukcionni period postaje jednak prelaznom vremenu dendritičnog rasta.

5.6.2. Eksperimentalna provera

Prema rezultatima Ibl-a i Schaddeg-a /14/ mogu se dobiti praškasti talozi pri svim prenapetostima, koje odgovaraju platou granične difuzione struje, pri dovoljno velikim vremenima taloženja. Poznato je da plato granične difuzione struje pokriva veliki opseg prenapetosti, tako da velike promene prenapetosti vode krajnje malim promenama gustine struje. Stoga, kao što je naglasio Calusaru /2/, formiranje elektrolitičkog praha se ne može lokalizovati na određenom mestu (na krivama gustina struje - prenapetost), mereći samo gustinu struje. Isti autor je pokazao /2,85,107/, da egzistiraju tri oblasti prenapetosti, koje se mogu odrediti iz studija o strukturi taloga; oblast prenapetosti gde se dobija kompaktni, grub i "stvarni" praškasti talog. Slične činjenice dali su i Russev /108/ i Ibl i saradnici /109/.

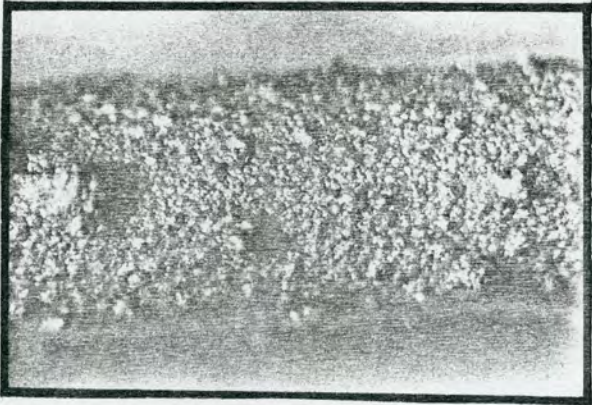
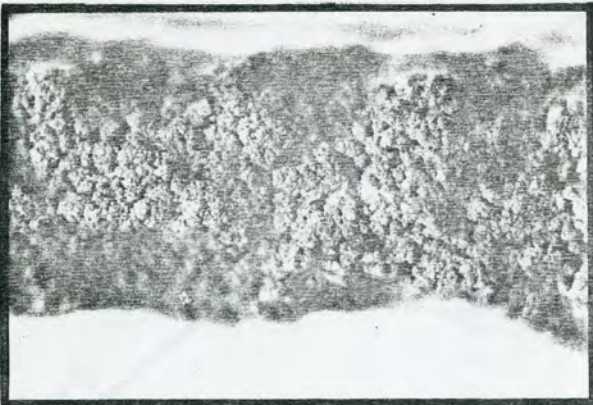
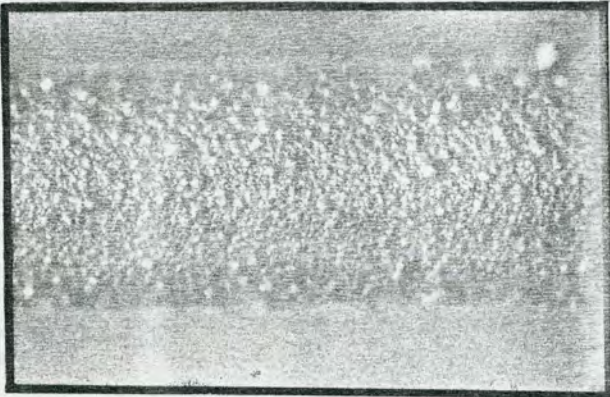
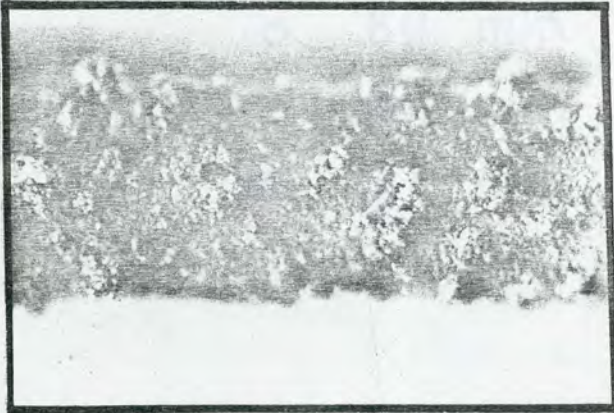
Osvrćući se na ranije prikazane rezultate, izabrane su gustine struje pri kojima je vodjeno galvanostatsko talože-

nje, jednake $0,7 i_L$, $0,95 i_L$ i $1,1 i_L$. Razlog za ovaj izbor je u činjenici da odgovarajuća prenapetost, η , u prvom slučaju bude $\eta < \eta_1$, u drugom $\eta_1 < \eta < \eta_c$ i u trećem slučaju da je $\eta > \eta_1$. U potenciostatskom slučaju ove vrednosti bile su početne gustine struje.

Talozi bakra dobijeni potenciostatski i galvanostatski, pri početnim gustinama struje $0,7 i_L$ i $1,1 i_L$, prikazani su na slici 22. U oba slučaja nedendritični talog je dobijen pri $0,7 i_L$, (Sl. 22. a. i c.), a dendritični pri $1,1 i_L$ (Sl. 22. b. i d.). Na ovaj način potvrđena je i valjanost jednačina 103, 106 i 110, jer sledi da je prenapetost koja odgovara $0,7 i_L$ jednaka 200 mV, a prenapetost koja odgovara $1,1 i_L$, jednaka je 750 mV. (Ranije je pokazano da je u ovom sistemu $\eta_1 = 260$ mV a $\eta_c = 660$ mV).

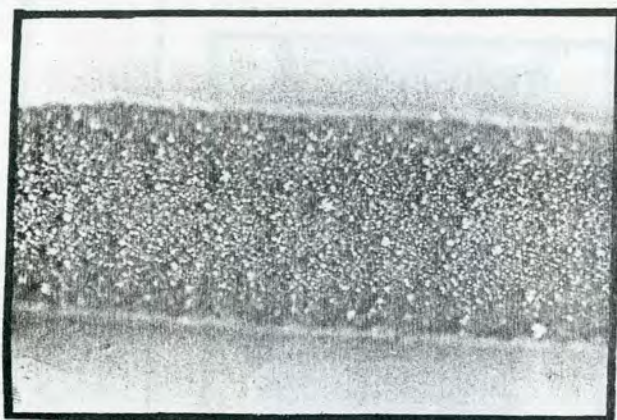
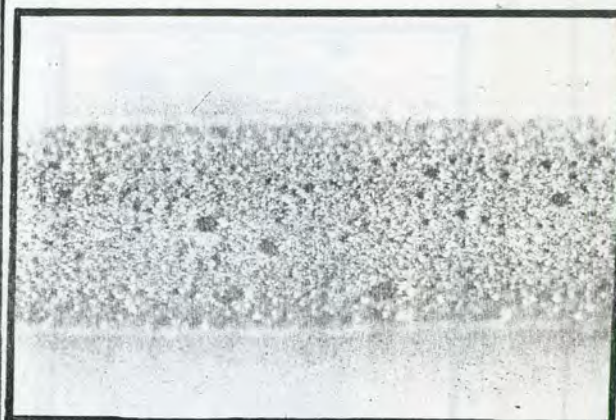
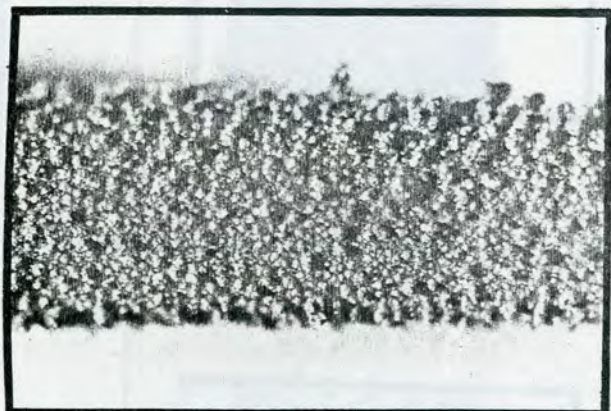
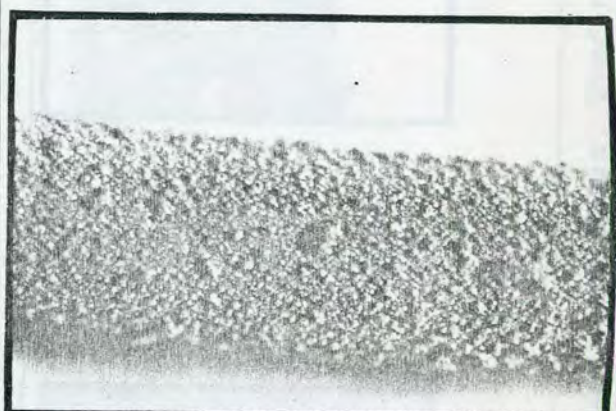
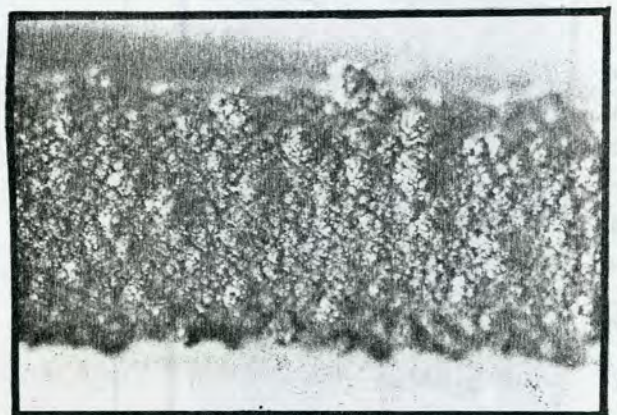
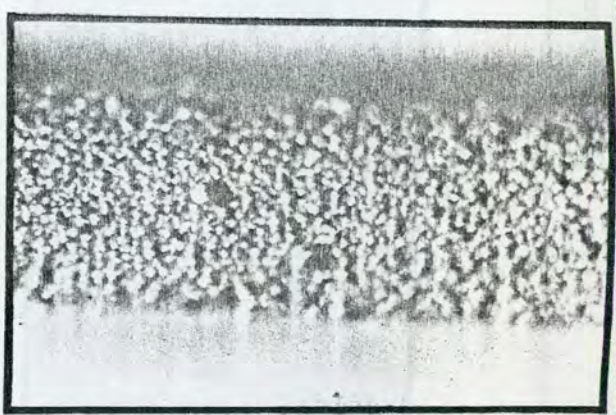
Talozi koji su dobijeni potenciostatski i galvanostatski pri početnoj gustini struje $0,95 i_L$ (odgovarajuća prenapetost ≈ 500 mV), za različita vremena depozicije, prikazani su na slici 23.. Odgovarajuće log i - t, i η -t zavisnosti, prikazane su na slikama 24. i 25.. Indukciono vreme dendritičnog rasta u ovom sistemu je oko 30 minuta, kao što se može videti sa slike 24., korišćenjem ranije opisanog postupka. U galvanostatskom slučaju prenapetost se smanjuje sa produženjem vremena depozicije, kao što predviđa jednačina 108 (Sl. 25.).

Talozi koji su dobijeni potenciostatskom (Sl. 23. a.) i galvanostatskom (Sl. 23. b.) depozicijom su isti po kvalitetu

POČETNA GUSTINA STRUJE	0,7 i_L	1,1 i_L
P O T E N C I O S T A T S K I R A D	 <p>a) $t = 210$ min.</p>	 <p>b) $t = 15$ min</p>
G A L V A N O S T A T S K I R A D	 <p>c) $t = 210$ min.</p>	 <p>d) $t = 15$ min.</p>
Sl. 22. Mikrofotografija taloga bakra. Uvećanje 20 x.		

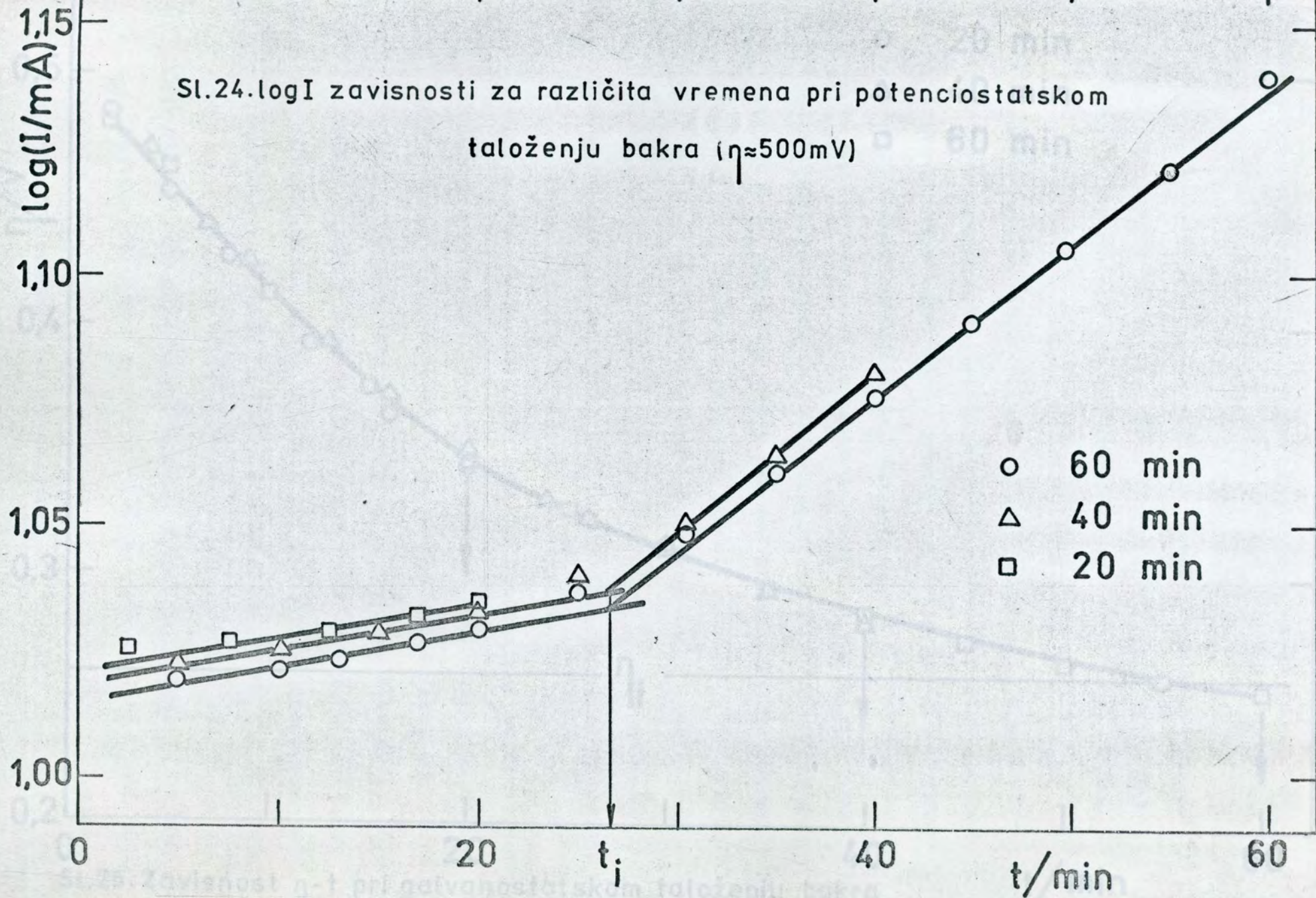
POTENCIOSTATSKI RAD

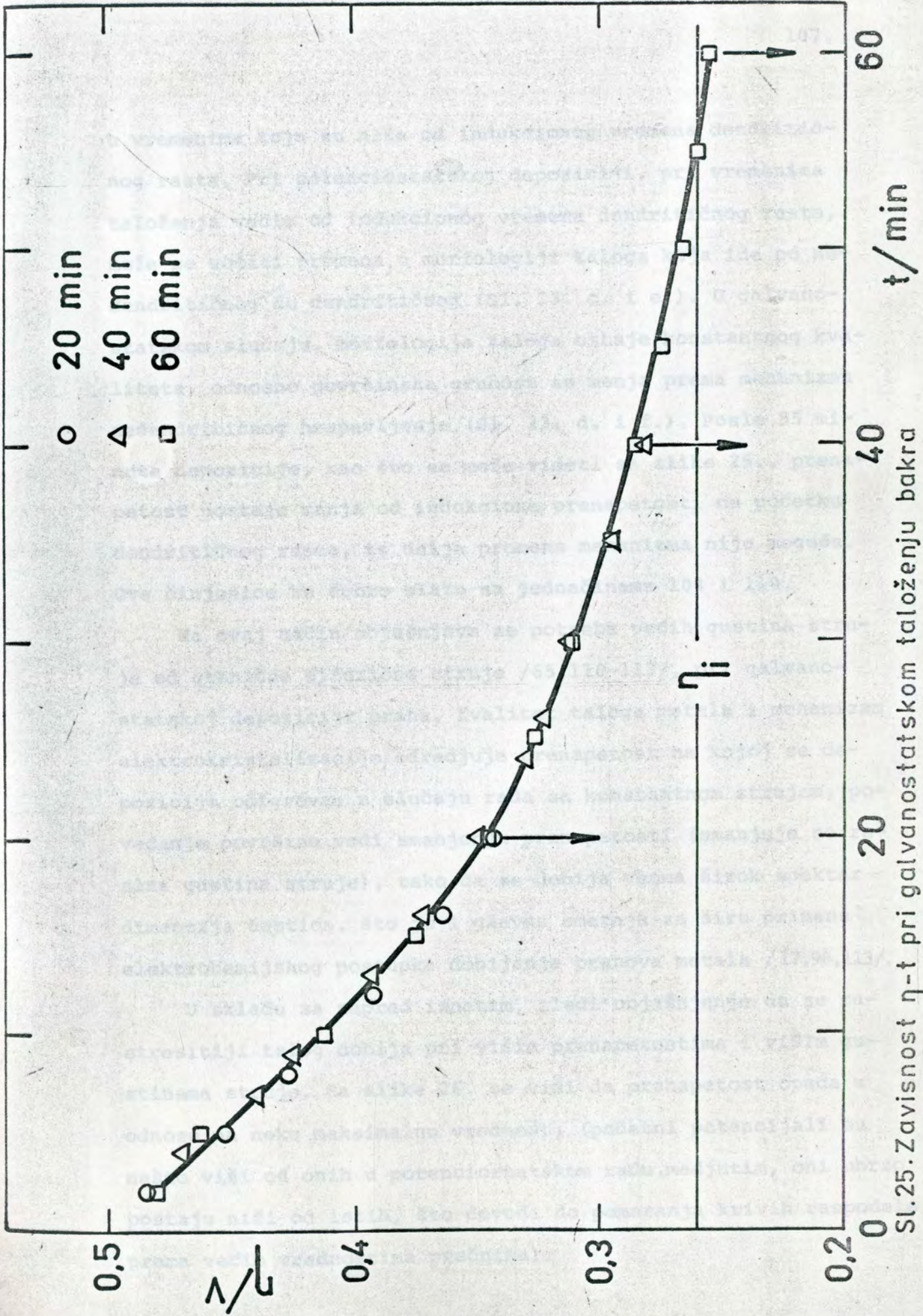
GALVANOSTATSKI RAD

a) $t = 20 \text{ min.}$ b) $t = 20 \text{ min.}$ c) $t = 40 \text{ min.}$ d) $t = 40 \text{ min.}$ e) $t = 60 \text{ min.}$ f) $t = 60 \text{ min.}$

Sl.23. Mikrofotografije taloga bakra. Početna gustina struje $0,95 i_L$. Uvećanje 20 x.

Sl. 24. $\log I$ zavisnosti za različita vremena pri potenciostatskom
taloženju bakra ($\eta \approx 500 \text{ mV}$)



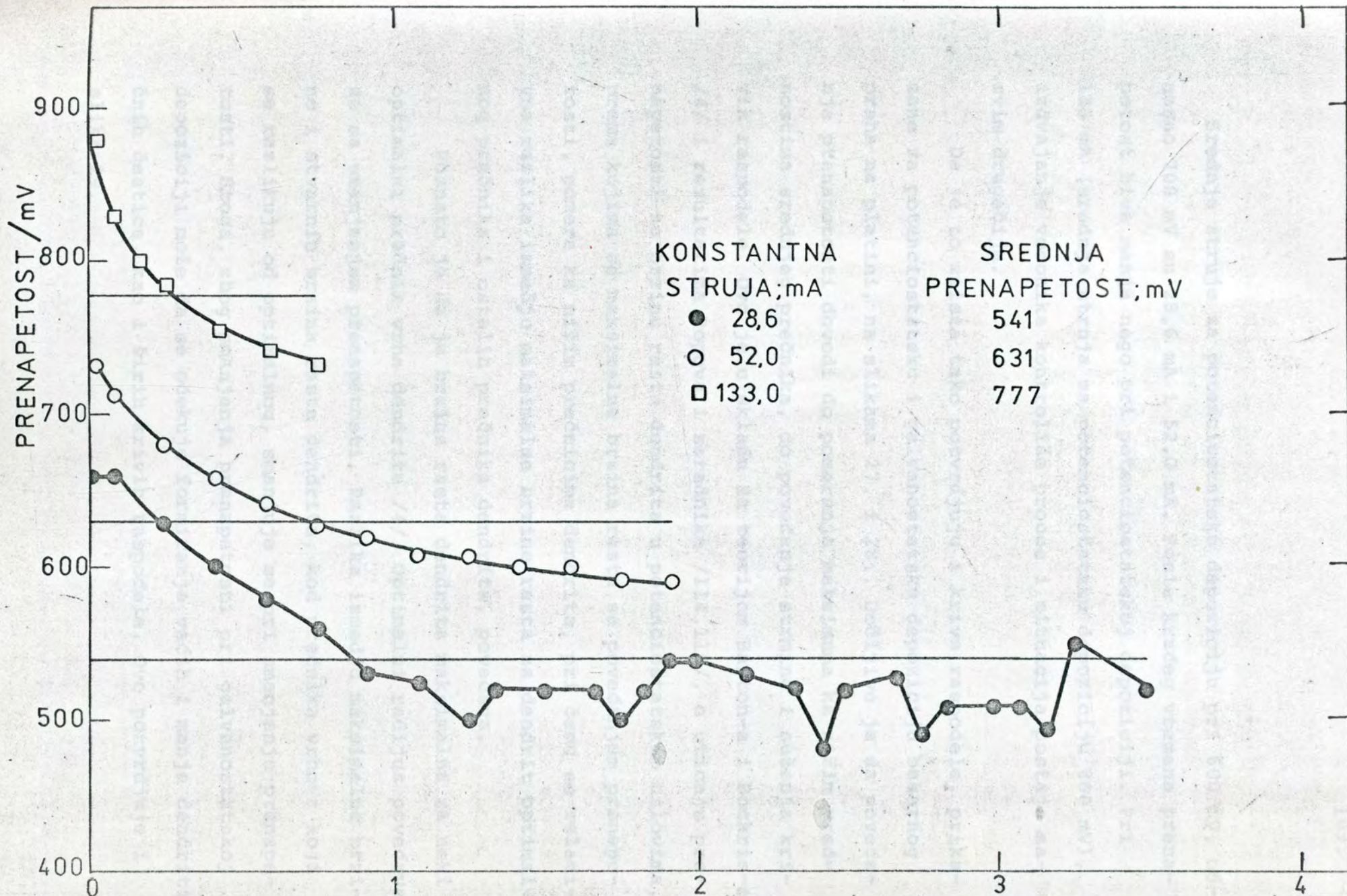


Sl.25. Zavisnost η -t pri galvanostatskom taloženju bakra

u vremenima koja su niža od indukcionog vremena dendritičnog rasta. Pri potenciostatskoj depoziciji, pri vremenima taloženja većim od indukcionog vremena dendritičnog rasta, može se uočiti promena u morfologiji taloga koja ide od nedendritičnog do dendritičnog (Sl. 23. c. i e.). U galvanostatskom slučaju, morfologija taloga ostaje konstantnog kvaliteta, odnosno površinska grubost se menja prema mehanizmu nedendritičnog hrapavljenja (Sl. 23. d. i f.). Posle 55 minuta depozicije, kao što se može videti sa slike 25., prenapetost postaje manja od indukcione prenapetosti na početku dendritičnog rasta, te dalja promena mehanizma nije moguća. Ove činjenice se dobro slažu sa jednačinama 104 i 110.

Na ovaj način objašnjava se potreba većih gustina struje od granične difuzione struje /65,110-113/, pri galvanostatskoj depoziciji praha. Kvalitet taloga metala i mehanizam elektrokristalizacije određuje prenapetost na kojoj se depozicija odigrava; u slučaju rada sa konstantnom strujom, povećanje površine vodi smanjenju prenapetosti (smanjuje se realna gustina struje), tako da se dobija veoma širok spektar dimenzija čestica, što je i glavna smetnja za širu primenu elektrohemijskog postupka dobijanja prahova metala /17,98,113/.

U skladu sa napred iznetim, sledi objašnjenje da se rastresitiji talog dobija pri višim prenapetostima i višim gustinama struje. Sa slike 26. se vidi da prenapetost opada u odnosu na neku maksimalnu vrednost; (početni potencijali su nešto viši od onih u potenciostatskom radu, medjutim, oni ubrzo postaju niži od istih, što dovodi do pomeranja krivih raspodele prema većim vrednostima prečnika).



Sl.26. Zavisnost prenapetosti od vremena za taloženje bakarnog praha za različite konstante vrednosti struje na platinskoj elektrodi

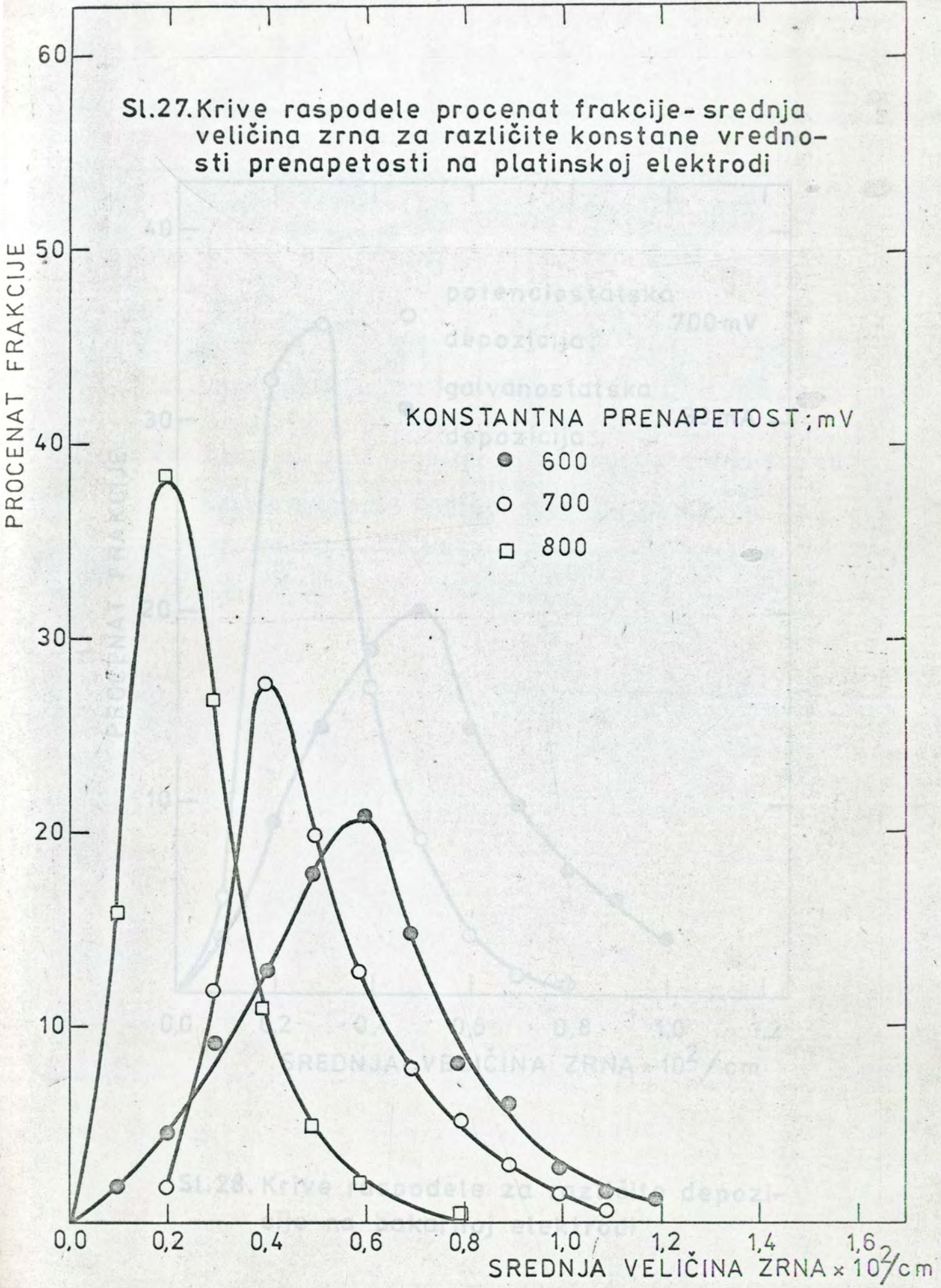
VREME / h

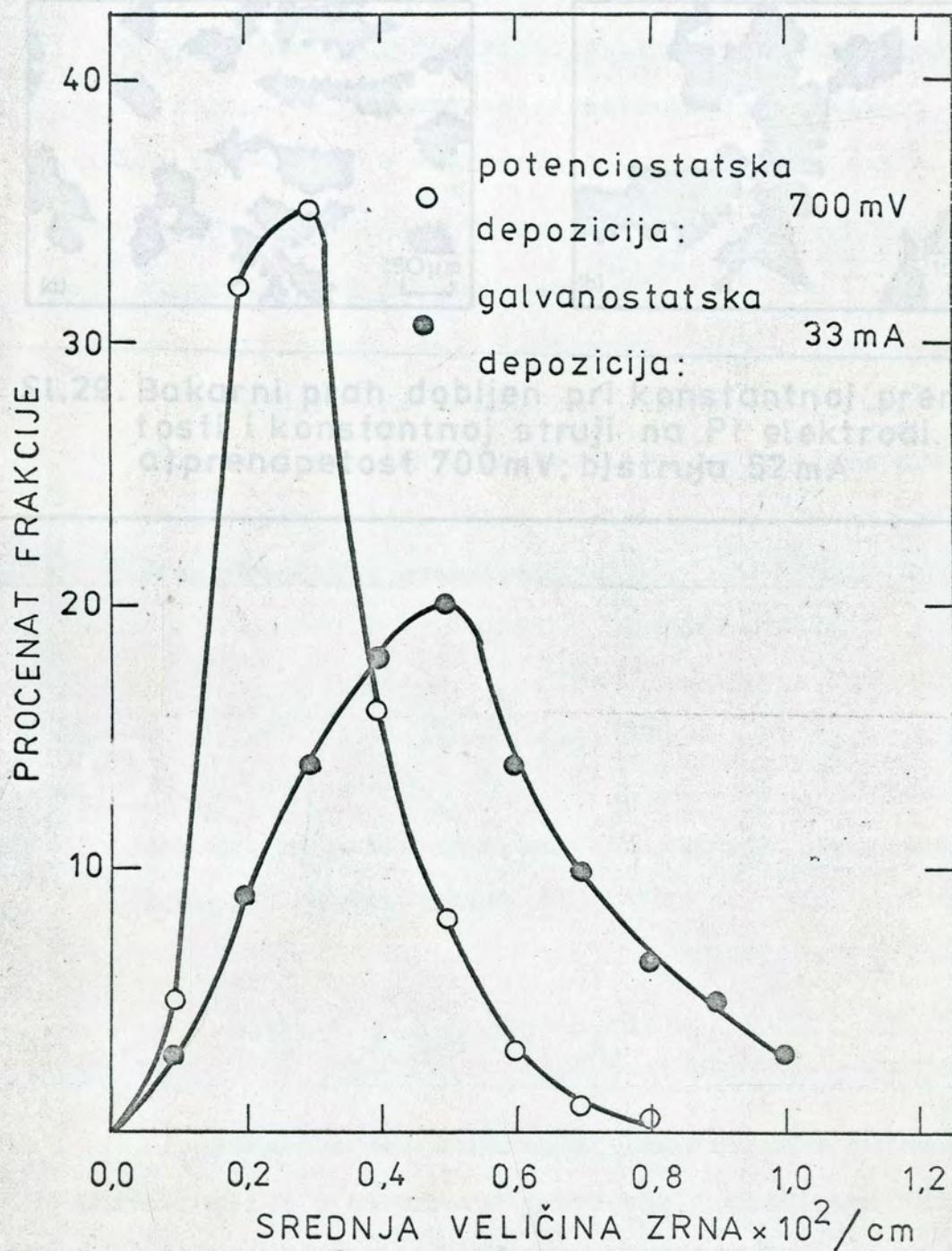
Srednje struje za potenciostatsku depoziciju pri 600 mV, odnosno 700 mV su 28,6 mA i 52,0 mA. Posle kraćeg vremena prenapetost biva manja nego pri potenciostatskoj depoziciji. Pri 133 mA (srednja struja za potenciostatsku depoziciju 800 mV), izdvajanje vodonika kontroliše proces i situacija postaje sasvim drugačija.

Da je to zaista tako potvrđuju i krive raspodele, prikazane za potenciostatsku i galvanostatsku depoziciju bakarnog praha na platini, na slikama 27. i 28.. Uočljivo je da povećanje prenapetosti dovodi do pomeranja maksimuma ka nižim vrednostima srednjeg prečnika, do povećanja strmine i suženja krivih raspodele. Ovo je u skladu sa teorijom Barton-a i Bockris-a /4/ i rezultatima Popova i saradnika /114,115/, o uticaju prenapetosti na brzinu rasta dendrita u potenciostatskim uslovima, prema kojima se maksimalna brzina rasta sa povećanjem prenapetosti, pomera ka nižim prečnicima dendrita, pri čemu se relativna razlika između maksimalne brzine rasta za dendrit optimalnog prečnika i ostalih prečnika dendrita, povećava.

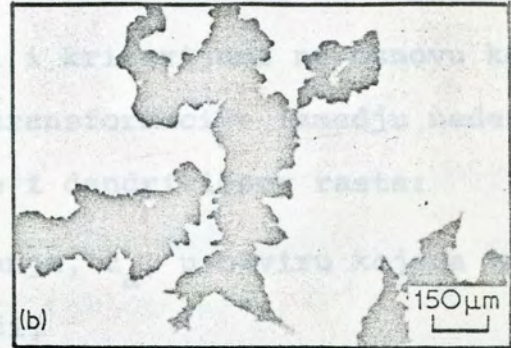
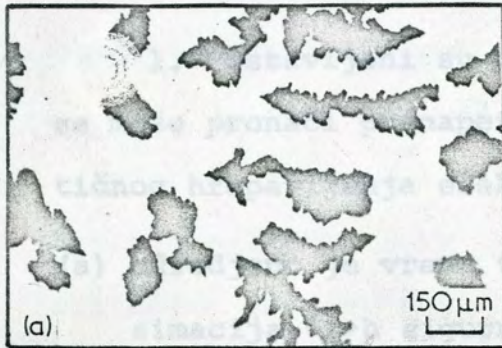
Poznato je da je brzina rasta dendrita maksimalna za neki optimalni prečnik vrha dendrita /4/. Optimalni radijus povećava se sa smanjenjem prenapetosti. Razlika između maksimalne brzine i stvarnih brzina rasta dendrita, kod prečnika vrhova koji se razlikuju od optimalnog, smanjuje se pri smanjenju prenapetosti. Stoga, zbog smanjenja prenapetosti pri galvanostatskoj depoziciji može da se očekuje formiranje većih i manje dendritičnih čestica, kao i širih krivih raspodele. Ovo potvrđuje i slika 29.

Sl.27. Krive raspodele procenat frakcije- srednja veličina zrna za različite konstantne vrednosti prenapetosti na platinskoj elektrodi





Sl.28. Krive raspodele za različite depozicije na bakarnoj elektrodi



Sl.29. Bakarni prah dobijen pri konstantnoj prenapetosti i konstantnoj struji na Pt elektrodi.
a) prenapetost 700 mV; b) struja 52 mA

6.0.0. Z A K L J U Č A K

1. Postavljeni su uslovi i kriterijumi na osnovu kojih se može pronaći prenapetost transformacije između nedendritičnog hrapavljenja elektrode i dendritičnog rasta:

- (a) određeno je vreme taloženja, t_a , u okviru kojega aproksimacija $\delta \gg h$ sigurno važi,
- (b) kriterijum koga daje zavisnost $\log I-t$ i na osnovu koga je potvrđeno da brzina rasta ispuščenja, pri nedendritičnom hrapavljenju ne zavisi od primenjene prenapetosti (nagib prvog dela prave u sistemu $\log I-t$ ne zavisi od prenapetosti), prema relaciji

$$\frac{d \log I}{dt} = \frac{VDC_o}{2,3\delta^3} \frac{1-\theta}{N} \sum_{j=1}^{j=N} h_{oj},$$

dok brzina rasta ispuščenja u slučaju rasta dendrita je funkcija prenapetosti:

$$\frac{d \log I}{dt} = \frac{Vi_o}{2,3nF\delta} \exp \left(\frac{\eta - \Delta\eta}{\eta_o} \right)$$

2. Pokazano je, direktnim i indirektnim putem, da postoji razlika u mehanizmu taloženja i kvalitetu taloga metala istaloženog pri različitim prenapetostima na platou granične difuzione struje. Odredjene su granice prenapetosti u okviru kojih se dobija kompaktan talog, kompaktan i dendri-

tičan i samo dendritičan talog. Ova poslednja oblast predstavlja istovremeno oblast prenapetosti koja odgovara nastajanju metalnih prahova.

3. Ustanovljeno je da se:

- indukciono vreme dendritičnog rasta (t_1) može odrediti kao apscisa tačke preseka pravih $\log I-t$ koje odgovaraju nedendritičnom hrapavljenju i dendritičnom rastu;

$$t_1 = \frac{2,3\delta^2}{VDC_0} \log \frac{nFDC_0}{i_0 h_0} - \frac{\delta^2}{VDC_0} \frac{\eta - \Delta\eta}{\eta_0}$$

- vrednost prenapetosti kod koje dolazi trenutno do dendritičnog rasta (η_c), koja istovremeno znači i nastajanje "stvarnog" praha, dobija iz dijagrama $t_1-\eta$, ekstrapolacijom na $t_1 = 0$;

$$\eta_c = 2,3\eta_0 \log \frac{nFDC_0}{i_0 h_0} + \Delta\eta$$

- najmanja prenapetost pri kojoj počinje dendritični rast (η_1), nakon određenog indukcionog perioda, može odrediti iz zavisnosti logaritma nagiba pravih $t_1-\eta$, ekstrapolacijom na vrednost logaritma nagiba koja odgovara nedendritičnom hrapavljenju;

$$\eta_1 = 2,3\eta_0 \log \frac{4nFDC_0}{i_0 \delta^2} + \Delta\eta$$

4. Pri galvanostatskim uslovima taloženja nedendritično hrapavljenje površinskih neravnina prouzrokuje smanjenje

kritične prenapetosti dendritičnog rasta, prema jednačini:

$$\eta_{c,t} = \eta_c + \eta_o \ln e^{-\frac{t}{\tau}}$$

ali istovremeno i prenapetost depozicije, prema jednačini :

$$\eta = \eta_o \ln \frac{i^o - e^{-\frac{t}{\tau}} i_L}{i_o (i_L - i^o e^{-\frac{t}{\tau}})}$$

Proističe da za

$$t_i = 0, \quad i^o = i_L$$

je moguć trenutni dendritični rast, a pri

$$i^o < i_L, \quad t_i < 0$$

dendritični rast nije moguć.

5. Pokazano je da se pri potenciostatskom taloženju pra-
ha dobijaju strmije krive raspodele, sitnije i dendritičnije
čestice, nego u slučaju galvanostatskog rada sa istom sred-
njom strujom taloženja.

.....

Sve navedene činjenice su objašnjene prostim matematič-
kim modelom. Date su i potvrđjene relacije koje eksplicitno
povezuju kritične vrednosti prenapetosti sa parametrima proce-
sa elektrolize. Diskusije i izvodi treba da važe kada su u pi-

tanju i ostali metali, a ne samo srebro, bakar i kadmijum, obzirom na činjenicu da su u izvodjenju odgovarajućih relacija korišćene nespecifične teorije povećanja površinske hravosti i rasta dendrita.

- b - debljina dendrita
- C - tekuća vrednost koncentracije
- C_0 - koncentracija u masi rastvara
- C_v - koncentracija na vrhu dendrita
- D - difuzijski koeficijent
- d - debljina caloga
- e - 2,7182816...
- F - Faradejeva konstanta
- G - masa metala
- g - ubrzanje zemljine teže
- h - visina ispućenja u vremenu t
- h' - visina elektrode
- h_0 - početna visina ispućenja
- $(h_0)_1$ - površinski integral "srednjih" uzvišenja ivice
- $(h_0)_v$ - površinski integral "srednjih" uzvišenja vrhova
- h_a - minimalna vrednost ispućenja koje može trenutno da raste kao dendrit
- $h_{0,j}$ - početna visina ispućenja u tački j
- $h_{j,t}$ - visina ispućenja u tački j u vremenu t
- h_1 - visina ispućenja u trenutku početka rasta dendrita
- I - granična difuziona struja tokom nedendritičnog rasta
- I_0 - početna granična struja
- I_c - struja taloženja

7.0.0. L I S T A S I M B O L A

- A - veličina definisana jednačinom 74
- A_t - površina jednog dendrita
- b - debljina dendrita
- C - tekuća vrednost koncentracije
- C_o - koncentracija u masi rastvora
- C_v - koncentracija na vrhu dendrita
- D - difuzioni koeficijent
- d - debljina taloga
- e - 2,7182818...
- F - Faradejeva konstanta
- G - masa metala
- g - ubrzanje zemljine teže
- h - visina ispupčenja u vremenu t
- h' - visina elektrode
- h_o - početna visina ispupčenja
- $(h_o)_l$ - površinski integral "srednjih" uzvišenja ivica
- $(h_o)_v$ - površinski integral "srednjih" uzvišenja vrhova
- h'_o - minimalna vrednost ispupčenja koje može trenutno da raste kao dendrit
- $h_{o,j}$ - početna visina ispupčenja u tački j
- $h_{j,t}$ - visina ispupčenja u tački j u vremenu t
- h_i - visina ispupčenja u trenutku početka rasta dendrita
- I - granična difuziona struja tokom nedendritičnog rasta
- I_o - početna granična struja
- I_t - struja taloženja

- i - ukupna gustina struje
 i_v - gustina struje na vrhu dendrita
 i_{den} - struja koju nose dendriti
 i_o - gustina struje izmene
 $i(0)$ - gustina struje na ravnoj površini
 i_{max} - maksimalna gustina struje na vrhu dendrita
 i'_d - gustina struje na stranama dendrita
 i_d - gustina struje na vrhu dendrita visine h u difuzionom sloju
 i_L - granična gustina struje
 i_i - minimalna gustina struje pri kojoj dendritični rast postaje moguć
 i_c - gustina struje pri kojoj dendriti mogu trenutno da rastu
 i^o - početna gustina struje
 K - konstanta proporcionalnosti
 K' - konstanta brzine iniciranja
 k' - konstanta
 k - faktor proporcionalnosti
 M - molarna masa
 N - broj izdignutih tačaka
 N_o - broj mesta za iniciranje na 1 cm^2 površine
 N_t - površina odredjenog broja dendrita
 n - broj razmenjenih elektrona
 Q_c - količina elektriciteta koja odgovara kompaktnom talogu
 R - gasna konstanta
 r - poluprečnik vrha dendrita

- r_{opt} - optimalni prečnik vrha dendrita
 S - površina elektrode
 S_0 - početna elektrodna površina
 S_r - udeo površine na ravnom delu nepravilnosti uzvišenja
 S_l - udeo površine na stranama nepravilnosti uzvišenja
 S_v - udeo površine na vrhu nepravilnosti
 T - apsolutna temperatura
 t - vreme
 t_p - vreme formiranja praha (pri konstantnoj struji)
 t_i - indukciono vreme
 t_a - najveće vreme u kome aproksimacija $\delta \gg h$ još važi
 u - veličina definisana jednačinom 44
 V - molarna zapremina metala
 v - brzina dendritičnog rasta
 v_{max} - maksimalna brzina dendritičnog rasta
 W - širina dendrita
 x - koordinata prostora
 Y - dužina dendrita
 y - koordinata prostora
 $y(0)$ - rastojanje od "srednje površinske ravni"
 $y_0(x)$ - oblik profila elektrodne površine
 α_a, α_c - koeficijenti prelaza
 α^* - kompleksan faktor i u jednačini 52 predstavlja den-
 sifikacioni koeficijent
 γ - površinski napon
 δ - debljina difuzionog sloja
 $\delta_{j,t}$ - debljina difuzionog sloja u tački j u vremenu t
 η - prenapetost

- η_a - aktivacioni deo prenapetosti
 η_d - difuzioni deo prenapetosti
 $\Delta\eta$ - promena reversibilnog potencijala usled Kelvinovog efekta
 η_c - kritična prenapetost trenutnog dendritičnog rasta
 $\eta_{c,k}$ - kinetička kritična prenapetost definisana jed. 48
 $\eta_{c,t}$ - kritična prenapetost trenutnog dendritičnog rasta, prouzrokovana nedendritičnim hrapavljenjem površinskih neravnina
 η_1 - kritična prenapetost početka dendritičnog rasta
 $2,3\eta_0$ - Tafelov nagib
 Θ - udeo ravne površine
 π - 3,141593
 ρ - gustina metala
 ρ' - gustina rastvora
 μ - elektrohemijski ekvivalent
 ν - kinematski viskozitet
 τ - vremenska konstanta
 τ_l - vremenska konstanta za linearnu difuziju
 τ_s - vremenska konstanta za sfernu difuziju
 τ^* - vreme prelaza

L I T E R A T U R A

1. Despić, A.R., Croat.Chem.Acta, 42 (1970) 265.
2. Calusaru, A., "Electrodeposition of Metal Powders", (Advisory Editor: Laird, C.), Materials Science Monographs, 3, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York (1979).
3. Papapetrou, A., Z.Krist., 92 (1935) 89.
4. Barton, J.L., Bockris, J.O'M., Proc.Roy.Soc., A. 268 (1962) 485.
5. Krichmar, S.I., Elektrokimiya, 1 (1965) 609.
6. Krichmar, S.I., Zhur.fiz.khim., 31 (1957) 1593.
7. Krichmar, S.I., Zhur.fiz.khim., 37 (1963) 2397.
8. Krichmar, S.I., Zhur.priklad.khim., 37 (1964) 2244.
9. Krichmar, S.I., Elektrokimiya, 2 (1966) 1345.
10. Krichmar, S.I., Elektrokimiya, 2 (1966) 1103.
11. Despić, A.R., Diggle, J.W., Bockris, J.O'M., J.Electrochem. Soc., 115 (1968) 507.
12. Diggle, J.W., Despić, A.R., Bockris, J.O'M., J.Electrochem. Soc., 116 (1969) 1503.
13. Ibl, N., Proceedings of Surface 66, str. 48.
14. Ibl, N., Schaddeg, K., J.Electrochem.Soc., 114 (1967) 54.
15. Despić, A.R., Purenović, M.M., J.Electrochem.Soc., 121 (1974) 329.
16. Despić, A.R., Popov, K.I., in "Modern Aspects of Electrochemistry", Vol. 7, Plenum Press, New York (1972).
17. Popov, K.I., Pavlović, M.G., Maksimović, M.D., Krstajić, S.S., J.Appl.Electrochem., 8 (1978) 503.

18. Popov, K.I., Maksimović, M.D., Trnjančev, J.D., Pavlović, M.G., J.Appl.Electrochem., 11 (1981) 239.
19. Popov, K.I., Maksimović, M.D., Lukić, D.T., Pavlović, M.G., J.Appl.Electrochem., 10 (1980) 299.
20. Popov, K.I., Pavlović, M.G., Maksimović, M.D., J.Appl.Electrochem., in press.
21. Popov, K.I., Djukić, Lj.M., Pavlović, M.G., Maksimović, M.D., VI jugoslovenski simpozijum o elektrohemiji, Knjiga radova, Univerziteti u Banja Luci i Tuzli, Dubrovnik (1979) 223.
22. Maksimović, M.D., Popov, K.I., Pavlović, M.G., Lukić, D.T., VI jugoslovenski simpozijum o elektrohemiji Knjiga radova, Univerziteti u Banja Luci i Tuzli, Dubrovnik (1979) 228.
23. Pavlović, M.G., Popov, K.I., Bošković, I.S., Jovanović, B.V., Maksimović, M.D., VI jugoslovenski simpozijum o elektrohemiji, Knjiga radova, Univerziteti u Banja Luci i Tuzli, Dubrovnik (1979) 333.
24. Maksimović, M.D., Popov, K.I., Jović, Lj.J., Pavlović, M.G., XXI savetovanje hemičara SRS, Beograd, Glas.hem.društva, Beograd, III - 17, 43 (1978) 142.
25. Wagner, C., J.Electrochem.Soc., 101 (1954) 225.
26. Popov, K.I., Doktorska disertacija, TMF, Univerzitet u Beogradu (1971).
27. Adams, R.N., Electrochemistry at Solid Electrodes, Marcel Dekker, Inc., New York (1969), Chap. 3.
28. Popov, K.I., Despić, A.R., Bull.Soc.Chim., Beograd, 36 (1971) 173.
29. Turnbull, D., "Phase Changes", Solid State Physics, Vol.3, Academic Press, New York (1956) 225.
30. Wranglen, G., Electrochim.Acta, 2 (1960) 130.
31. Tajima, S., Ogata, M., Electrochim.Acta, 13 (1968) 1843.

32. Weinberg, F., Chalmers, B., *Can. J. Phys.*, 29 (1951) 382; 30 (1952) 488.
33. Wranglen, G., *Trans. Roy. Inst. Techn. Stockholm*, (1955), No. 94, prema 16.
34. Jang Ling, Chien-Yeh Chien, Hudson, R.G., *J. Electrochem. Soc.*, 106 (1959) 632.
35. Hilling, W.B., Turnbull, D., *J. Chem. Phys.*, 24 (1956) 914.
36. Ogburn, F., Bechtold, C., Morris, J.B., de Koranyi, A., *J. Electrochem. Soc.*, 112 (1965) 575.
37. Bechtold, C.J., Ogburn, F., Smit, J., *J. Electrochem. Soc.*, 115 (1968) 813.
38. Tajima, S., Ogata, M., *Electrochim. Acta*, 15 (1970) 61.
39. Smit, J., Ogburn, F., Bechtold, C.J., *J. Electrochem. Soc.*, 115 (1968) 371.
40. Justinijanović, I.N., Despić, A.R., *Electrochim. Acta*, 18 (1973) 709.
41. Bockris, J.O'M., Nagy, Z., Damjanović, A., *J. Electrochem. Soc.*, 119 (1972) 285.
42. Naybour, R.D., *Electrochim. Acta*, 13 (1968) 263.
43. Pangarov, N.A., *Phys. Stat. Sol.*, 20 (1967) 365.
44. Pangarov, N.A., *Electrochim. Acta*, 9 (1964) 721.
45. Diggle, J.W., Damjanović, A., *Proc. Roy. Soc.*, 117 (1970) 65.
46. Mantell, C.L., *J. Electrochem. Soc.*, 106 (1959) 70.
47. Mantell, C.L., *Elektrokemijsko inženjerstvo, Tehnička knjiga*, Zagreb (1960), str. 76.
48. Mehl, E., *Metal Treatment*, 17, No. 62 (1950) 118; (1950) 124; (1950) 126; (1950) 128; *Chem. Abstr.*, 44 (1950) 10458c.
49. Mehl, E., *Powder Met. Bull.*, No. 1/2 (1958) 33.

50. Wranglen, G., Trans. Roy. Inst. Technol. Stockholm, No. 37 (1950); Acta Polytech., Elec. Eng. Ser., 3, No. 2,3 (1950), prema/56/.
51. Jones, W.D., Fundamental Principles of Powder Metallurgy, Edvard Arnold, London (1960), str. 131.
52. Wranglen, G., Jernkontorets Ann., 132 (1948) 501; Chem. Abstr., 43 (1949) 2522c.
53. Hothersall, A.W., Gardam, G.E., Metal Ind. (London), 66 (1945) 234; J. Electrodepositors' Tech. Soc., 20 (1945) 61, prema /2/.
54. Loshkarev, M., Ozerov, A.M., Kudryavtsev, N., Zhur. Priklad. Khim., 22 (1949) 294.
55. Wills, F., Clugston, E.J., J. Electrochem. Soc., 106 (1959) 362.
56. Ibl, N., The Formation of Powdered Metal Deposits in Advances in "Electrochemistry and Electrochemical Engineering", Editors P. Delahay and C.W. Tobias, Vol. 2, Interscience, New York (1962), str. 50-68.
57. Ficher, H., Electrochim. Acta, 2 (1960) 50.
58. Damjanović, A., Bockris, J.O'M., J. Electrochem. Soc., 110 (1963) 1035.
59. Bockris, J.O'M., Damjanović, A., in "Modern Aspects of Electrochemistry", (J.O'M. Bockris, ed.), Butterworths, London, Vol. 3 (1964), str. 279.
60. Vermilyea, D.A., J. Chem. Phys., 27 (1957) 814.
61. Budevski, E., Electrochim. Metal., 2 (1966) 1.
62. Hübl, A., Mitt. des k-k militär-geo-graphischen Inst., 6 (1886) 51, prema/56/.
63. Chalyi, V.P., Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz., 17 (1953) 195; Chem. Abstr., 47 (1953) 11047b.

64. Nissenson, H., Danneel, H., Z. Elektrochem., 9 (1903) 760, prema/56/.
65. Wranglén, G., J. Electrochem. Soc., 97 (1950) 353.
66. Kudra, O., Zhur. Fiz. Khim., 12 (1938) 148.
67. Kudra, O., Gitman, E., Zhur. Priklad. Khim., 20 (1947) 605.
68. Skobets, E.M., Kudra, O., Zhur. Priklad. Khim., 20 (1947) 1176.
69. Galushko, V.P., Zavgorodnyaya, E.F., Trudy Soveshchaniya Elektrokhim. Akad. Nauk SSSR, Otdel Khim. Nauk, 1950 (1953) 428; Chem. Abstr., 49 (1955) 5168d.
70. Ibl, N., Trümppler, G., Helv. Chim. Acta, 33 (1950) 1370.
71. Kudra, O., Ivanov, K., Zhur. Fiz. Khim., 6 (1935) 822.
72. Kudra, O., Ivanov, K., Zapiski Inst. Khim. Akad. Nauk. Ukr. R.S.R., 1 (1935) 299; Chem. Abstr., 30 (1936) 3330-7.
73. Ivanov, K., Kudra, O., Zhur. Fiz. Khim., 6 (1935) 469.
74. Ibl, N., Killer, K., Trümppler, G., Helv. Chim. Acta, 39 (1956) 491.
75. Drumiler, D.W., Moulton, R.W., Plutnam, G.L., Ind. Eng. Chem., 42 (1950) 2099.
76. Kudra, O., Zhur. Fiz. Khim., 12 (1938) 148.
77. Loshkarev, M., Ozerov, A., Zhur. Fiz. Khim., 24 (1950) 731.
78. Calusaru, A., Bull. Inst. Politekh. Bucuresti, 19 (1957) 353; Chem. Abstr., 53 (1959) 4966g.
79. Calusaru, A., Bull. Politekh. Bucuresti, 19 (1957) 339; Chem. Abstr., 53 (1959) 4972f.
80. Turov, P.P., Skobets, E.M., Zhur. Fiz. Khim., 24 (1950) 694.
81. Calusaru, A., Thesis, Polytechnic Inst., Bucharest (1957).
82. Reilley, C.N., "Fundamentals of Electrode Process" in "Treatise on Analytical Chemistry (Edited by I.M. Kolthoff and P.J. Elving)", Part I, Vol. 4, Interscience, New York (1963), str. 2123.

83. Tanako, N., "Electrodeposition", in "Treatise on Analytical Chemistry" (Edited by I.M. Kolthoff and P.J. Elving), Part I, Vol. 4, Interscience, New York (1963), str. 2421.
84. Calusaru, A., *Electrochim. Acta*, 12 (1967) 1507.
85. Atanasiu, I., Calusaru, A., *Studii si cercetari de metalurgie*, 2 (1957) 337; *Chem. Abstr.*, 52 (1958) 13470h.
86. Sebborn, W.S., *Trans. Faraday Soc.*, 29 (1933) 825.
87. Kuznetsov, V.V., *Zhur. Fiz. Khim.*, 24 (1950) 574.
88. Polukarov, M.N., *Zhur. Fiz. Khim.*, 25 (1951) 1005.
89. Gritsan, D.N., Bulgakova, A.M., *Zhur. Fiz. Khim.*, 28 (1954) 258.
90. Loshkarev, M., Gornostaleva, O., Kryukova, A., *Zhur. Priklad. Khim.*, 19 (1946) 793.
91. Ibl, N., *Helv. Chim. Acta*, 37 (1954) 1149.
92. Ibl, N., Trümpfer, G., *Helv. Chim. Acta*, 34 (1951) 1217.
93. Kudra, O., Gitman, E., *Elektroliticheskoe poluchenie Metallicheskiekh poroshkov*, *Izd. Akad. Nauk Ukr. SSSR*, Kiev, (1952), str. 43.
94. Ibl, N., Trümpfer, G., *Helv. Chim. Acta*, 35 (1952) 363.
95. Hirakoso, K., *Denkikogaku Kyokoishi*, 3 (1935) 7; *Chem. Abstr.*, 29 (1935) 5749u.
96. Horiuchi, T.B., *Proc. Fujihara Mem. Fac. Eng., Keio Univ. (Tokyo)*, 9, No. 32, 21 (1956); *Chem. Abstr.*, 51 (1957) 17520f.
97. Konkin, V.D., Zhihareva, V.I., "Kompleksometricheskiy analiz", *GITL USSR*, Kiev (1962), str. 80.
98. Murashova, I.B., Pomosov, A.V., *Elektrokhimiya*, 3 (1967) 1117.
99. Znamenskiy, G.N., Stender, V.V., *Zhur. Prikl. Khim.*, 37 (1964) 1478.
100. Enyo, M., Ph. D. Thesis, University of Pennsylvania (1960).
101. Mattson, B.E., Bockris, J.O'M., *Trans. Faraday Soc.*, 55 (1959) 1586.

102. Lorenz, W., Z. Elektrochem., 58 (1954) 912.
103. Ibl, N., Electrochim. Acta, 1 (1959) 3.
104. Frenkel, Ya. I., "Vvedenie v teoriyu metallov", Gostehizdat, Leningrad, Moskva (1948).
105. Maksimović, M.D., Popov, K.I., Jović, Lj.J., Pavlović, M.G., Bull. Soc. Chim., Beograd, 44 (1979) 47.
106. Maksimović, M.D., Popov, K.I., Pavlović, M.G., Bull. Soc. Chim., Beograd, 44 (1979) 687.
107. Calusaru, A., Revista de chimie, Bucuresti, 8 (1957) 369.
108. Russev, D., J. Appl. Electrochem., 11 (1981) 177.
109. Theis, G., Fässler, C., Robertson, P.M., Dossenbach, O., Ibl, N., 32nd I.S.E. Meeting, Dubrovnik/Cavtat, Vol. I, (1981), str. 383.
110. Report of the B.I.O.S. on Production Methods Employed by German Technicians, Metal Ind., London, 71 (1974) 226.
111. Tabor, W., Chem. Techn., Berlin, 9 (1957) 645.
112. Maksimović, M.D., Pavlović, M.G., Popov, K.I., Hem. industrija, 33 (1979) 13.
113. Pavlović, M.G., Magistarski rad, TMF, Beograd (1978).
114. Popov, K.I., Keča, D.N., Maksimović, M.D., J. Appl. Electrochem., 7 (1977) 77.
115. Popov, K.I., Maksimović, M.D., Pavlović, M.G., Ostojić, G.R., J. Appl. Electrochem., 7 (1977) 331.

THE SURFACE ROUGHNESS AMPLIFICATION, DENDRITIC GROWTH
AND POWDERS FORMATION IN ELECTRODEPOSITION OF METALS

Dendritic growth should be initiated under the same conditions and for the same reasons that lead to the non-dendritic amplification of any surface irregularity. The yield of dendritic deposit varies with the overpotential of deposition. Dendrites are not formed at overpotentials smaller than a certain value, η_1 . Increasing overpotential leads to an increase in the yield of dendritic deposit up to the overpotential at which all metal is deposited in the dendritic form. The overpotential η_0 , at which compact metal is not formed and dendritic growth starts without an induction time, was defined as the critical overpotential of powder formation.

In potentiostatic deposition two critical values of overpotential can be determined—critical potential for dendrite growth initiation, η_1 , and critical overpotential for powder formation, η_0 . It was shown in the same time, that dendritic deposits are obtained at all overpotentials between η_1 and η_0 after sufficiently long induction times.

In this thesis it was pointed out that η_1 can be determined from I-t dependences on the basis of the transformation of the growth mechanism inside the diffusion layer; also, the method of determination of the time, in which the

ABSTRACT

THE SURFACE ROUGHNESS AMPLIFICATION, DENDRITIC GROWTH
AND POWDERS FORMATION IN ELECTRODEPOSITION OF METALS

Dendritic growth should be initiated under the some conditions and for the same reasons that lead to the non-dendritic amplification of any surface irregularity. The yield of dendritic deposit varies with the overpotential of deposition. Dendrites are not formed at overpotentials smaller than a certain value η_1 . Increasing overpotential leads to an increase in the yield of dendritic deposit up to the overpotential at which all metal is deposited in the dendritic form. The overpotential η_c , at which compact metal is not formed and dendritic growth starts without an induction time, was defined as the critical overpotential of powder formation.

In potentiostatic deposition two critical values of overpotential can be determined-critical overpotential for dendrite growth initiation, η_1 , and critical overpotential for powder formation, η_c . It was shown in the same time, that dendritic deposits are obtained at all overpotentials between η_1 and η_c after sufficiently long induction times.

In this thesis it was pointed out that η_1 can be determined from I-t dependences on the basis of the transformation of the growth mechanism inside the diffusion layer; also, the method of determination of the time, in which the

approximation $\delta \gg h$ is valid was proposed, as well as a method of determination of the induction time of dendritic growth.

On the other hand, in potentiostatic deposition dendritic and powdered deposits can be obtained at current densities lower than limiting diffusion one at sufficiently long deposition times. This is not possible in the case of galvanostatic deposition.

Finally, in this work are determined:

- critical overpotentials and critical current densities for dendrite growth initiation and powder formation in potentiostatic and galvanostatic deposition,
- induction times of dendritic growth formation in potentiostatic and galvanostatic deposition,
- the mechanism for metal powder formation, based on the theories of dendritic growth and nondendritic surface roughness amplification in potentiostatic deposition.

REGISTAR AUTORA

A

Atanasiu, I., 42,

B

Barton, J.L., 2, 15, 16, 19, 20,
27, 29, 93, 109,

Bockris, J.O'M., 2, 3, 4, 10, 15,
16, 18, 19, 20,
27, 29, 38, 93,
109,

C

Calusaru, A., 1, 42, 85, 93, 101,

Chalyi, V.P., 40,

D

Damjanović, A., 18, 38,

Drumiler, D.W., 40,

Despić, A.R., 1, 2, 3, 4, 10, 13,
18, 27, 31,

F

Frenkel, Ya.I., 95,

G

Galushko, V.P., 39,

Gitman, E., 41,

H

Hirakoso, K., 53,

Horiuchi, T.B., 54,

I

Ibl, N., 2, 10, 40, 50, 96, 101,

J

Justinijanović, I.N., 18,

K

Krichmar, S.I., 2, 3, 4,

Kudra, O., 41,

Kuznetsov, V.V., 44,

N

Nagy, Z., 18,

Naybour, R.D., 18,

P

Pangarov, N.A., 30,
 Polukarov, M.N., 44,
 Popov, K.I., 3, 10, 13, 109,
 Purenović, M.M., 2, 31,

R

Russev, D., 101,

S

Schaddeg, K., 10, 96, 101,

Z

Zavgorodnyaya, E.F., 39,

W

Wagner, C., 4,
 Wranglen, G., 16, 18.

REGISTAR POJMOVA

A

Ad-atom, 29,30,31,43,
 Aktivaciona kontrola, 83,
 Amplifikacija površinskih
 neravnina, 19,100,

B

Brzina rasta dendrita, 15,17,
 20,24,
 Brzina ugradnje, 16,

C

Cirkulacija elektrolita, 36,

D

Dendriti, 15,18,24,26,28,
 46,58,62,85,
 Dendritični rast, 12,14,15,20,
 22,29,32,57,
 61,64,80,96,
 97,98,100,107,

Depozicija, 66,93,
 Difuzija, 4,22,79,
 Difuziona kontrola, 20,53,54,68,
 83,
 Difuzioni sloj, 6,7,8,11,13,20,
 25,61,64,95,

E

Elektrodepozicija, 17,93,96,
 Elektroliza, 48,75,95,
 Epitaksija, 18,

F

Faradejev zakon, 8,
 Frekvencija pojave den-
 drita, 17,

G

Galvanostatski režim, 18,68,
 Granična difuziona
 struja, 57,60,66,72,92,95,96,
 Grananje dendrita, 15,16,17,
 19,72,
 Gustina struje, 11,12,20,68,
 96,97,100,101,

H

Hrapavost, 4,8,11,57,

I

Indukciono vreme, 32,33,54,
 58,64,67,72,75,
 79,97,98,102,107,
 Ispupčenje, 7,60,95,

K

Kelvinov efekat, 19, 21, 66,
 Količina elektriciteta, 58, 59, 66,
 67, 69, 72,
 Kompaktan talog, 55, 58, 59, 64,
 72, 85,
 Komplekson, 67,
 Konvekcija, 6, 8, 47, 50, 93,
 Kritična gustina struje, 14, 15,
 47, 53,
 Kritična prenapetost, 14, 19, 29,
 31, 32, 80,
 92, 96, 100,
 Kriva raspodele, 69, 107, 109,

L

Linearna difuzija, 16, 19,

M

Makroelektroda, 20, 80, 96,
 Metalografski uzorci, 70,
 Monokristalni supstrat, 18,
 Morfologija, 57, 67, 70, 85, 107,

N

Nedendritično hrapavlje-
 nje, 57, 64, 65, 98, 100,
 Nedendritični rast, 60, 75, 107,
 Nukleacija, 18, 31, 37, 38, 43,

O

Optimalni prečnik, 21, 109,
 Oksidacija taloga, 41,

P

Polarizaciona kriva, 67, 85, 92,
 Početna granična struja, 59, 75,
 92,
 Potencijal razgraničenja, 64,
 Potenciostatska tehnika, 67, 70,
 Prenapetost, 4, 11, 13, 28, 61, 63,
 64, 65, 66, 67, 72, 75,
 84, 92, 98,
 Površinska hrapavost, 10, 11, 25,

R

Raspodela fluksa, 4, 8, 57,
 Raspodela struje, 4, 57,

S

Sferna difuzija, 16, 19,
 Srednja veličina zrna, 69, 109,
 Struktura taloga, 37, 85,
 "Stvarni" prah, 56, 85, 101,

T

Tafelova prava, 93,
 Termodinamička kritična pre-
 napetost, 30, 31, 32,
 Tunelirajući efekat, 43,

U

Ukupna struja, 25, 26,

V

Visina izbočina, 84,
 Vreme formiranja praha, 48, 49, 50,
 Vremenska konstanta, 10, 12,
 Vreme taloženja, 67, 72, 101.

BIOGRAFIJA

Miomir Pavlović je rođen u Trnjacima, opština Bijeljina, 03.05.1953. godine. Osmogodišnju školu završava 1968., a gimnaziju 1972. godine u Bijeljini. Iste godine se upisuje na Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, koji završava u roku sa srednjom ocenom 8,96 i ocenom 10 na diplomskom radu. U toku studija dva puta je nagrađivan od strane Univerziteta, a na IV godini studija nagrađen je za najbolji uspeh nagradom iz Fonda "Panta S. Tutundžić". Za diplomski rad je dobitnik Oktobarske nagrade grada Beograda 1977. godine. Na treći stepen studija na Tehnološko-metalurškom fakultetu, Elektrohemijaska grupa, upisuje se 1976. godine a završava 1978. godine sa srednjom ocenom ispita 9,85 i ocenom 10 za magistarski rad. Od 01.01.1979. radi kao istraživač u IHTM-u, OOUR IEH. U svom naučnom radu obradivao je različite oblasti elektrohemije, iz kojih kao autor ili koautor ima 24 rada i veći broj saopštenja.



Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Павловић Миомир Г.

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Површинско храпављење, раст дендрита и настајање прахова при електрохемијском таложењу метала

- 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.

У Београду, 10, април 2014.

Потпис



Прилог 2.

Изјава о коришћењу

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

Површинско храпављење, раст дендрита и настајање прахова при електрохемијском таложењу метала

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).

У Београду, 10. Април 2014.

Потпис

