

¹MILORAD TOMIĆ, ²VESNA MAKSIMOVIĆ,
³LJUBICA PAVLOVIĆ, ⁴MIOMIR PAVLOVIĆ,
⁴KONSTANTIN POPOV, ¹MILADIN GLIGORIĆ,
⁵VLADIMIR JOVIĆ

Originalni naučni rad
UDC: 621.357.2-034:621.762.2=861

Karakterizacija čestica praha metala dobijenih elektrohemijским taloženjem

Tehnološke osobine prahova zavise od njegove granulacije i morfologije. Veoma često jedna metoda je neadekvatna za potpunu karakterizaciju praha. U ovom radu su primenjene različite metode za granulometrijsku i morfološku karakterizaciju bakarnih prahova u cilju što potpunijeg njihovog definisanja, odnosno opisivanja.

UVOD

Metalni prahovi se danas proizvode u velikim količinama, pri čemu se značajan deo dobija elektrohemijским putem i to taloženjem iz vodenih rastvora na čvrstoj katodi (Fe, Cu, Sn, Pb, Zn, Ni) [1]. Glavne karakteristike ovako dobijenih prahova (isto važi i za prahove dobijene drugim tehnologijama proizvodnje), su:

1. veličina čestica praha (granulometrija)
2. oblik čestice praha (morfologija)

Tehnološke osobine prahova (tečljivost, nasipna masa, itd.), a ujedno i njihova primena zavisi od gore navedenih karakteristika.

Granulacija prahova (veličina čestica), može biti određena primenom različitih metoda (analiza sejanjem, metodom analize slike, analize laserom, itd), međutim, još uvek ostaje otvoreno pitanje kako adekvatno opisati veličinu čestice praha. U literaturi se navodi da analiza sejanjem garantuje dobre rezultate kod čestica krupnije granulacije (veličina čestica veća od 50 μ m), dok je ova metoda manje pouzdana kada su dobijene čestice manje od 50 μ m [2,3].

Morfologija (oblik) čestica se definiše uglavnom opisom (sferične, dendritične, kubne, vlaknaste, igličaste, zrnaste, sunderaste i druge čestice), gde se široko primenjuje skening elektronski mikroskop (SEM) [3]. Oblik čestica je veoma teško kvantitativno definisati, pogotovu u slučaju čestica

nepravilnog ili dendritičnog oblika, kakav se u principu dobija elektrohemijским putem. Većina geometrijskih parametara koji definišu veličinu čestica baziraju na linearnim merenjima i merenjima površine. Nauka koja se bavi postupcima i metodama koje imaju za cilj da definišu trodimenzionalnu strukturu na osnovu ispitivanja dvodimenzionalne slike, pri čemu se oslanja na principe geometrijske verovatnoće i statističke analize, naziva se stereologija. Svi strukturni parametri su trodimenzionalni, ali se samo neki mogu, kao takvi, lako izmeriti. Međutim, definisane su metode za dvodimenzionalan opis strukture, na osnovu koga se može odrediti realna trodimenzionalna slika strukture. Parametri veličine (na pr. prečnik, ekvivalentni prečnik kruga, površina ili perimetar) opisuju geometrijski objekat nezavisno od oblika. Jedan od pristupa opisivanja oblika zasniva se na dobijanju faktora oblika kao bezdimenzionalne veličine pogodnom kombinacijom dva ili više parametara.

Prilikom karakterizacije polaznog praha problem predstavlja trodimenzionalnost praha, dok se analiza vrši u dvodimenzionalnom prostoru, pa su odnosi mogućii samo za sferne čestice. Prevazilaženje ovog problema je moguće na dva načina. Prvi način je da se prah stavi na podlogu i ispituje svaka čestica pomoću mikroskopa, a drugi način je da se prah ugradi u internu matricu i mikroskopskom metodom ispituje poprečni presek. Parametri praha određeni na ovaj način su uporediviji sa parametrima sinterovanih materijala. Ukoliko dvodimenzionalna slika dobro reprezentuje morfologiju praha, mogu se uspešno odrediti oblik, veličina svake čestice, kao i njihova raspodela.

Adresa autora: ¹Tehnološki fakultet, Zvornik, ²Institut za nuklearne nauke, Vinča, ³IHTM-Centar za elektrohemiju, Beograd, ⁴Tehnološki fakultet, Beograd, ⁵Centar za multidisciplinarne studije, Beograd

Cilj ovog rada je pokušaj sumiranja više metoda za što bliže opisivanje čestica bakarnih prahova dobijenih elektrohemiskim putem, različitim režimima elektrolize (konstantna i reversna struja).

EKSPERIMENTALNI DEO

Elektrohemijsko taloženje bakarnih prahova izvedeno je metodom konstantne gustine struje ($j=7.71 \text{ A/dm}^2$, $j=10.28 \text{ A/dm}^2$, $j=30 \text{ A/dm}^2$ i $j=36 \text{ A/dm}^2$) i reversnom strujom (amplitudna gustina struje $j_A = 18, 24, 30$ i 36 A/dm^2) u poluindustrijskom postrojenju zapremine od 10 dm^3 iz elektrolita sastava $145 \text{ g/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ i $18 \text{ g/dm}^3 \text{ Cu}^{2+}$.

Pri radu sa konstantnom strujom, jednosmerna struja je obezbeđivana iz izvora struje 600 A/12 V , a pri radu sa reversnom strujom korišćen je ispravljač od 200 A/15 V , sa mogućnošću rada u milisekundnoj i sekundnoj oblasti. Da bi se ispitaio uticaj strujnog talasa reversne struje na nasipnu masu i morfologiju bakarnog praha, elektrohemijsko taloženje praha izvedeno je u sekundnom području. U svim slučajevima vreme katodnog taloženja je iznosilo 1 s , a vreme anodnog rastvaranja 0.4 s . Vreme narastanja praha je u svim eksperimentima iznosilo 30 min , a svi drugi parametri su bili isti kao u slučaju rada sa konstantnom strujom. Bliži opis eksperimenta dat je u referenci [4] i pratećem materijalu.

Granulometrijska i morfološka ispitivanja prahova vršena su korišćenjem tri metode:

- analizom sejanjem [5]
- optičkom mikroskopijom, kvantitativnom mikroskopskom analizom, transmissionom metodom, dobijanjem projekcije čestica praha
- skenirajućom elektronskom mikroskopijom.

Kvantitativna mikroskopska analiza bakarnih prahova vršena je pomoću optičkog mikroskopa "Zeiss Axiovert" opremljenog sa digitalnom kamerom Panasonic WV-CD50 i softverskog paketa Leica QWin za automatsku analizu slike, vodeći računa da posmatrani objekti budu jasno odvojeni. Nakon izvršenih merenja, vršena je statistička obrada podataka, kao i procena greške merenja. Od parametara koji karakterišu metalni prah u ovom radu su određivani:

- A (Površina) - Površina maksimalne projekcije čestice (ukupan broj preseka registrovanih piksela projekcije čestice);

- L_p (Perimetar) - Ukupna dužina granične linije čestice. Ovo se računa iz horizontalne i vertikalne projekcije, sa dopuštenim odstupanjem za broj uglova;
- f_R (Sferičnost) - Faktor oblika koji daje minimalnu vrednost 1 za krug. On se računa iz odnosa kvadrata obima prema površini:

$$f_R = \frac{L_p^2}{4\pi A \cdot 1.064}$$

Faktor korekcije od 1.064 koriguje obim od efekata uglova dobijenih digitalizacijom slike.

Morfologija čestica bakarnih prahova dobijenih pri navedenim uslovima praćene su primenom skeniranja elektronskog mikroskopa tipa Philips, model XL30.

REZULTATI I DISKUSIJA

Konstantna gustina struje (galvanostatski režim)

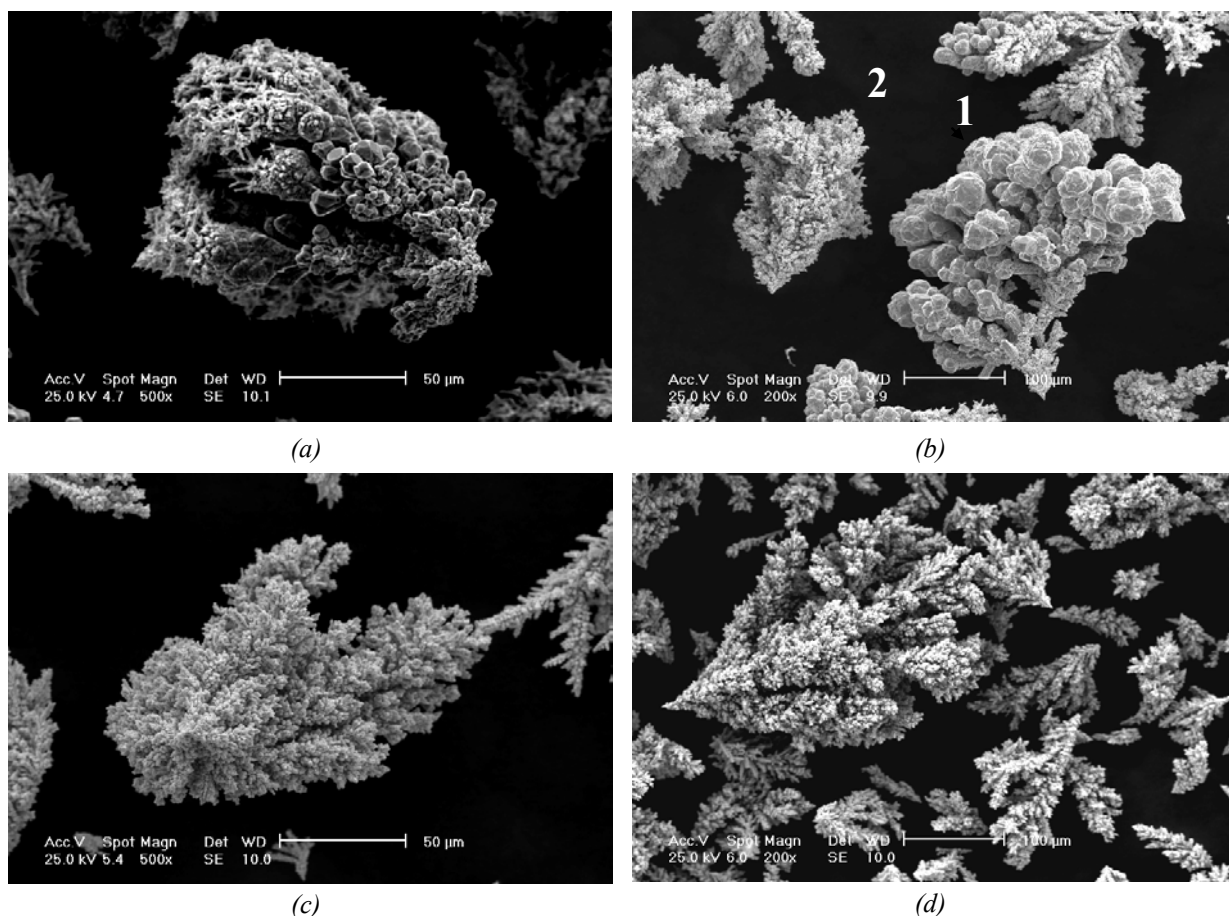
Za sve bakarne prahove dobijene pri konstantnoj gustini struje karakteristična je dendritična morfologija. Tipične dendritične čestice bakarnog praha prikazane su na slici 1. Analizom dobijenih mikrofotografija utvrđeno je da se sa povećanjem gustine struje morfologija čestica bakarnog praha menja od kompaktnih, masivnih dendrita (slika 1a) i masivnih čestica (čestica označena na slici 1b sa 1), do razgranatih, 3D dendrita (čestica označena na slici 1b sa 2), kao i na slikama 1c i 1d.

U uzorcima prahova dobijenih pri nižim gustinama struje ($j=7.71 \text{ A/dm}^2$ i $j=10.28 \text{ A/dm}^2$) uočeno je prisustvo oba tipa dendrita: masivni dendriti kod kojih su sekundarne dendritne grane face-tirane ravnima niskih Milerovih indesna, kao i razgranati, 3D dendriti. Sa povećanjem gustine struje ($j=30 \text{ A/dm}^2$ i $j=36 \text{ A/dm}^2$), gubi se prisustvo masivnih dendrita.

Dosadašnjim ispitivanjima morfologije i granulacije bakarnih prahova dobijenih konstantnim režimima, utvrđeno je da se veličina čestica praha može menjati promenom gustine struje bez primarnog uticaja na morfologiju kao i da sa povećanjem struje nastaju manje čestice i uže krive raspodele [6]. Povećanje gustine struje dovodi do povećanja brzine nukleacije, kao i do broja mesta koja su pogodna za početak trenutnog dendritičnog rasta. Broj mesta za nukleaciju na početnoj površini je ograničen, dok nukleacija na zrnima koja rastu može da teče kontinualno. Pretpostavljajući da su

sa povećanjem gustine struje zrna praha, kao i sub-čestice zrna, produkt daljeg dendritičnog rasta na nukleusima, koji su se formirali na početnoj po-

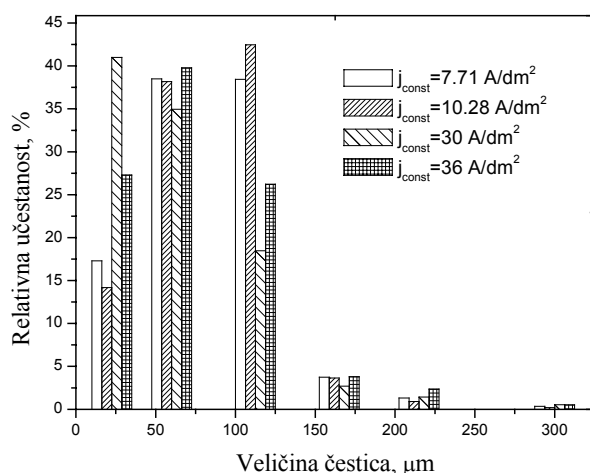
vršini i na samim zrnima, objašnjava se dobro poznata činjenica da se veličina zrna čestica praha smanjuje sa povećanjem gustine struje [6].



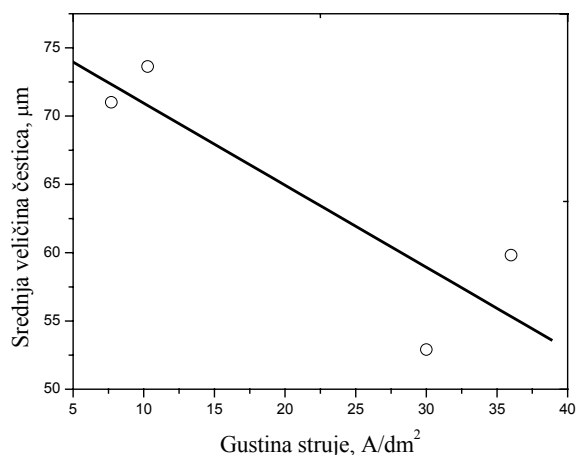
Slika 1 - Mikrofotografije čestica bakarnog praha dobijenog pri konstantnoj gustini struje a) $j=7.71\text{ A/dm}^2$; b) $j=10.28\text{ A/dm}^2$; c) $j=30\text{ A/dm}^2$; d) $j=36\text{ A/dm}^2$

Na slici 2 je prikazan histogram raspodele veličina čestica dobijenih primenom analize sejanjem (sitovna analiza). Analizom ovako dobijenih rezultata više od 50% vrednosti je manje od 50 μm i dobijene srednje vrednosti veličine čestice na osnovu kumulativnih krivih raspodele kreću se od 52.90 μm do 73.63 μm (slika 3). Sa povećanjem gustine struje srednja veličina čestica se smanjuje. Neznatna odstupanja kod pojedinih uzoraka mogu se objasniti nepouzdanošću analize sejanjem, pri analizi prahova sitnije granulacije (ispod 50 μm), što je slučaj kod ispitivanih uzoraka koji sadrže dendrite male granulacije.

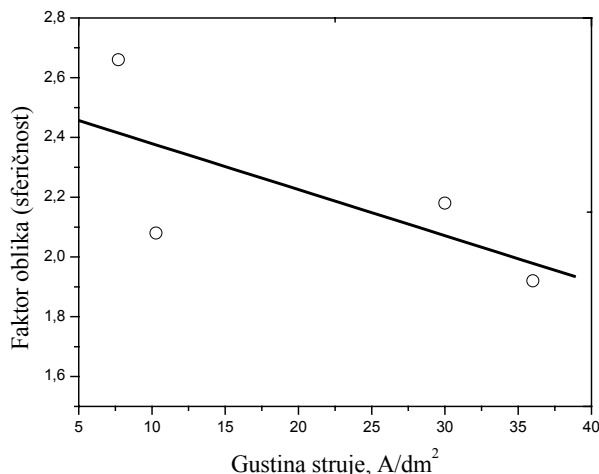
Kao relevantni parametri za opisivanje čestica bakarnih prahova kvantitativnom mikroskopskom analizom izabrani su: površina, perimetar i sferičnost; (sferičnost je faktor oblika koji objedinjuje površinu i perimetar kao stereološke parametre strukture). Zatim je urađena njihova statistička raspodela.



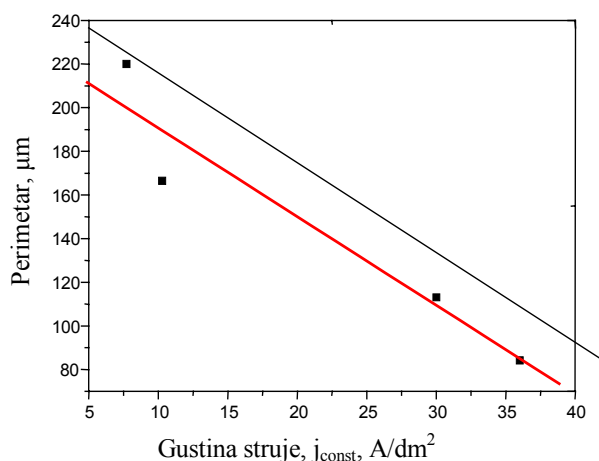
Slika 2 - Histogram raspodele veličine čestica. Analiza sejanjem za prahove bakra dobijene pri konstantnoj gustini struje



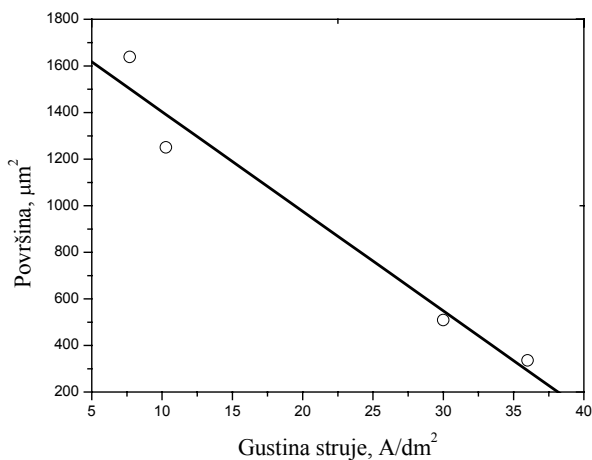
Slika 3 - Zavisnost srednje veličine čestica prahova bakra od gustine struje pri galvanostatskom radu



Slika 6 - Zavisnost faktora oblika od gustine struje pri galvanostatskom radu



Slika 4 - Zavisnost ukupne dužine granične linije čestica (perimetra) od gustine struje, pri galvanostatskom radu



Slika 5 - Zavisnost površine čestica od gustine struje pri galvanostatskom radu

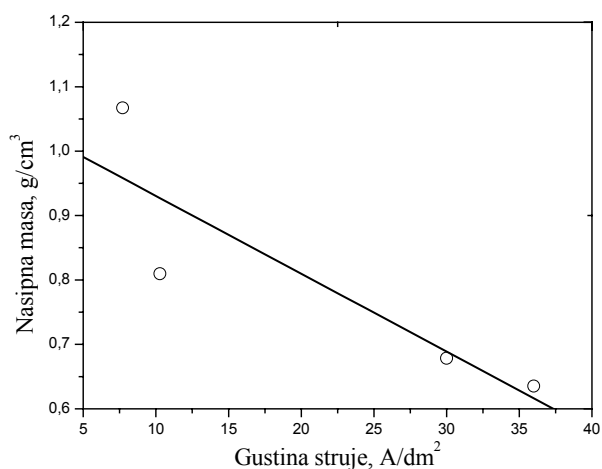
Tokom ove analize zapaženo je da ima i izrazito krupnih čestica, naročito na nižim gustinama struje. Analizom je utvrđeno da se verovatno radi o česticama nastalim u izmenjenim uslovima taloženja pri samom kraju vremena rasta praha, kada je stvarna gustina struje manja od nominalne vrednosti. Pri većim uvećanjima se jasno uočava da se na krupnim česticama počinju razvijati dendritične čestice sa finim dendritičnim granama.

Zavisnost ukupne dužine granične linije čestica (slika 4) i površina čestica (slika 5) pokazuju linearnu opadajuću zavisnost od gustine struje. Analiza promene faktora oblika (slika 6), pokazuje istu zavisnost, uz odstupanje koje se javlja kod uzorka bakarnog praha dobijenog pri $j=10.28$ A/dm² (krupna frakcija). U tabeli 1 data je promena faktora oblika, perimetra i površine sa gustinom struje i odgovarajuće vrednosti RSE (relativne standardne greške merenja).

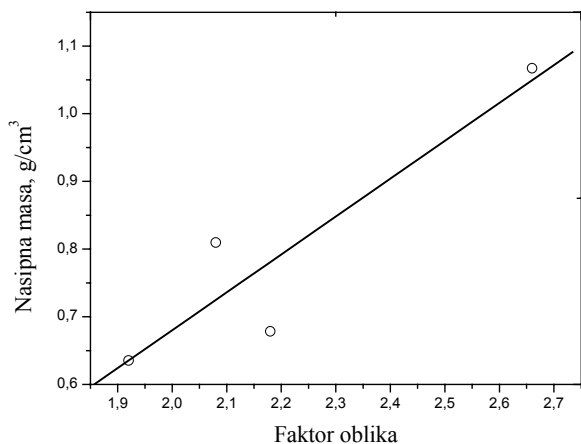
Dominantne krupnije frakcije kod uzoraka dobijenih pri gustinama struje od 7.71 A/dm² i 10.28 A/dm² uslovljavaju visoke vrednosti površine i veliko rasipanje rezultata. Pri povećanju gustine struje, generalno dolazi do smanjenja izduženosti dendrita (niska vrednost izabranog faktora oblika - sferičnosti). Odstupanje koje se javilo u prikazanoj analizi može da bude posledica prisustva dendrita različite morfologije u istom uzorku. Faktor oblika - sferičnost je posebno koristan parametar kada se vrši poređenje morfologije prahova dobijenih u potenciostatskom i galvanskostatskom režimu [7].

Tabela 1 - Promena stereoloških parametara i RSE vrednosti (relativna standardna greška merenja) u zavisnosti od gustine struje pri galvanostatskom radu

Gustina struje, [A/dm²]	7.71	10.28	30	36
Sferičnost	2.66	2.08	2.18	1.92
RSE(%)	6.70	4.94	3.41	2.29
Perimetar, [μm]	220.13	166.55	113,13	84.19
RSE(%)	10.23	10.6	6.01	5.05
Površina, [μm²]	1638.55	1249.91	509.06	336.19
RSE(%)	14.76	14.89	7.98	8.26



Slika 7 - Zavisnost nasipne mase bakarnog praha od gustine struje pri galvanostatskom radu



Slika 8 - Zavisnost nasipne mase bakarnog praha od faktora oblika (sferičnost) pri galvanostatskom radu

Na slikama 7 i 8 su date zavisnosti promene nasipne mase bakarnog praha od gustine struje i faktora oblika. Nasipna masa linearno opada sa povećanjem gustine struje odnosno raste sa povećanjem vrednosti faktora oblika.

U slučaju taloženja praha konstantnom strujom, prividna gustina struje ostaje konstantna, ali se realna gustina struje smanjuje zbog povećanja elektrodne površine. Ovo dovodi do smanjenja prenapetosti taloženja. Veće smanjenje prenapetosti taloženja na početku taloženja znači formiranje disperznog taloga.

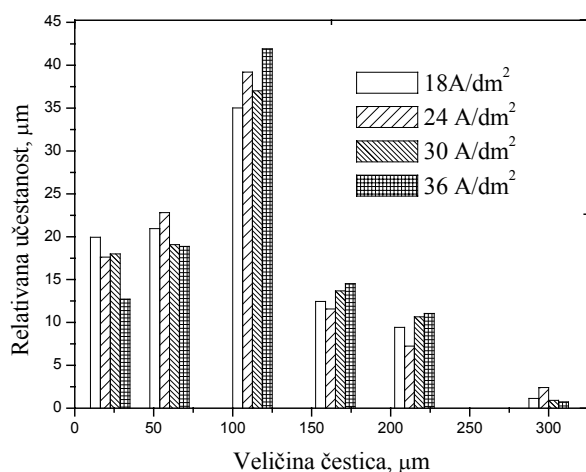
Sa povećanjem gustine struje proces prelazi u oblast rastućih dufuzionih poteškoća. Dolazi do celog niza promena u osobinama bakarnog praha, povećava se polarizacija koja omogućava obrazovanje velikog broja novih centara kristalizacije. Ovi faktori utiču na povećanje disperznosti i dendritičnosti čestica praha koji se obrazuje, što dolazi do izražaja u smanjenju veličine čestica i nasipne mase (slika 7), i povećanju specifične površine [4].

Reversna struja

Na slici 9 prikazan je histogram raspodele veličine čestica dobijen pri radu sa reversnom strujom i na osnovu analize sejanjem.

Više puta je pokazano da su čestice elektrohemijski istaloženog praha kompaktnije i manje razgranate, ako je prah dobijen pulsirajućom prenapetošću ili reversnom strujom, u poređenju sa konstantnom strujom taloženja [8-10]. Ovo je objašnjeno selektivnim rastvaranjem metala u različitim tačkama elektrodne površine za vreme anodnog perioda. To znači da će se izrasline koje karakteriše mali radijus zakrivljenosti, rastvarati brže od ravne površine ili pak od izraslina sa većim radijusom zakrivljenosti, a što će dovesti do formiranja kompaktnijih i krupnijih čestica. S druge strane, pokazano je da [11] povećanje gustine struje vodi smanjenju srednje veličine čestica pri konstantnoj struji taloženja (slika 3). Međutim, sa slike 10 se

vidi da u slučaju rada u režimu reverzne struje, srednja veličina zrna se povećava sa povećanjem srednje gustine struje, odnosno sa povećanjem amplitudne struje. Ovo se može objasniti na sledeći način. Nukleacija se ne odigrava simultano preko cele površine katode, nego je proces raširen u vremenu tako da zrna (kristali) koja su nastala ranije mogu biti značajno veća (krupnija), u odnosu na ona koja nastaju kasnije. Za vreme anodnog perioda, usled bržeg rastvaranja manjih zrna, manji nukleusi koji se formiraju za vreme katodnog pulsa biće potpuno ili delimično rastvoreni za vreme anodnog pulsa. Na taj način će gustina struje na manjim zrnima, za vreme sledećeg katodnog pulsa, biti značajno niža zbog njihovog negativnijeg reverzibilnog potencijala, tako da će biti favorizovan rast većih odnosno krupnijih zrna. Na isti način je objašnjeno povećanje veličine zrna u slučaju taloženja kompaktnog bakra pulsirajućom prenapetošću [12].

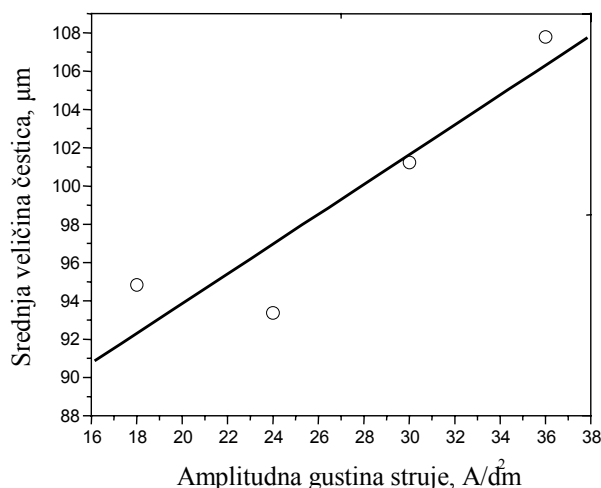


Slika 9 - Histogram raspodele veličine čestica. Analiza sejanjem za prahove bakra dobijene pri radu sa reverznom strujom

Dobijene srednje vrednosti veličine čestice na osnovu kumulativnih krivih raspodele kreću se od 93.38 μm do 107.79 μm. Dijagram zavisnosti srednje veličine čestice od amplitudne gustine struje prikazan je na slici 10.

Na slici 11 su prikazane mikrofotografije čestica bakarnog praha dobijene u uslovima reverzne struje. U uzorcima dobijenim pri svim gustinama struje uočava se prisustvo isključivo 3D razgranatih dendrita. Poznato je da su čestice praha dobijene u režimu reverzne struje manje aglomerisane u odnosu na one dobijene u konstantnom režimu pri

istoj gustini struje. Ovo se objašnjava smanjenjem brzine rasta, smanjenjem udela difuzione kontrole i selektivnim rastvaranjem dendritnih grana usled različitih poluprečnika vrhova, zbog uticaja površinske energije na brzinu reakcije tokom anodnog procesa [8].

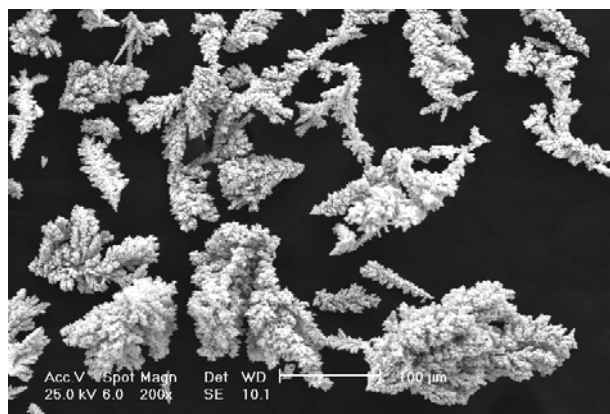


Slika 10 - Zavisnost srednje veličine čestica od amplitudne gustine struje pri radu sa reverznom strujom. Analiza sejanjem

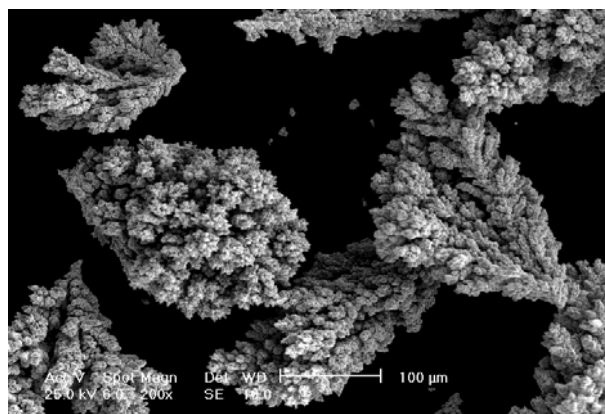
Kod uzoraka praha dobijenih u uslovima reverzne struje, vrednosti promene perimetra i površine se ne pokoravaju linearnoj zavisnosti, kao što je to bio slučaj sa prahovima dobijenim pri konstantnoj gustini struje. Na osnovu vrednosti faktora oblika može se opisati morfologija dobijenih dendrita u uslovima reverzne struje i dati poređenje sa česticama bakarnog praha dobijenog u uslovima konstantne gustine struje (slike 6 i 12).

Sa povećanjem gustine struje faktor oblika opada i kada su u pitanju čestice bakarnog praha dobijene konstantnom gustinom struje i reverznim strujnim režimom. Niže vrednosti faktora oblika koje su karakteristične za bakarne prahove dobijene reverznim režimom elektrolize ukazuju da su dendriti manje izduženi.

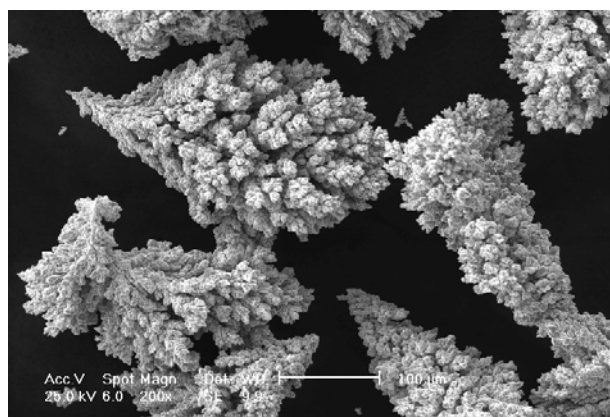
Na slici 13. je prikazana zavisnost nasipne mase od amplitudne gustine struje. Kako u slučaju taloženja praha pomoću strujnog talasa reverzne struje postoji značajan efekat režima na strukturu čestica, u smeru povećanja gustine (kompaktnosti) čestica, to onda dovodi do povećanja nasipne mase bakarnog praha, u poređenju sa galvanostatskim radom (slika 7 i slika 13).



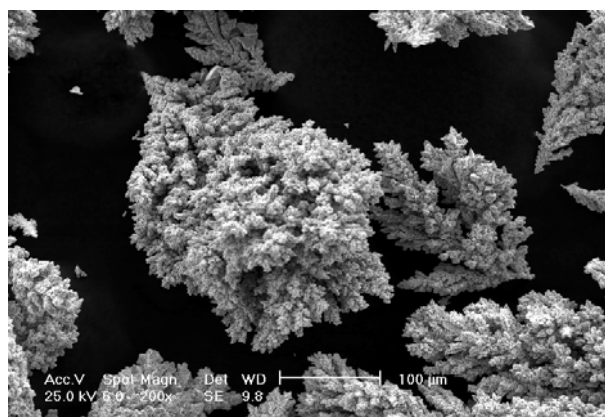
(a)



(b)

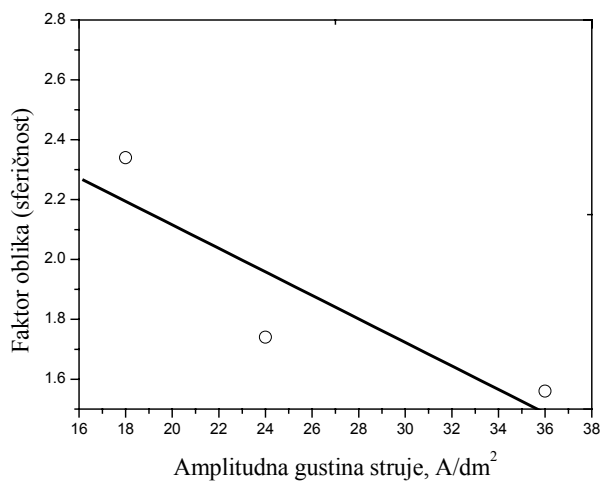


(c)

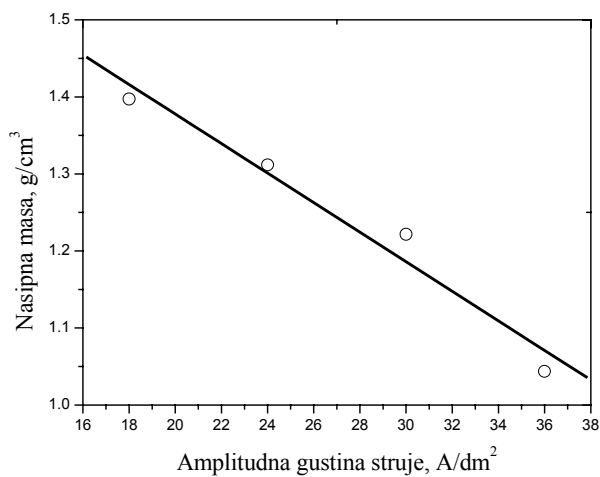


(d)

Slika 11 - SEM mikrofotografije čestica bakarnog praha dobijene pri radu sa reverznom strujom. Amplitudna gustina struje: a) 18 A/dm^2 ; b) 24 A/dm^2 ; c) 30 A/dm^2 i d) 36 A/dm^2



Slika 12 - Promena faktora oblika sa gustinom struje u reverznom režimu elektrolize



Slika 13 - Zavisnost nasipne mase bakarnog praha od amplitudne gustine struje

ZAKLJUČAK

Da bi se dobila jasna slika, za potpuno opisivanje dendritične morfologije čestica bakarnog praha, dobijenih u uslovima različitih režima elektrolize, potrebno je primeniti veći broj metoda. Primenjujući zajedno stereološke parametre sa osnovnim statističkim parametrima (kvantitativna mikroskopska analiza), i skenirajuću elektronsku mikroskopiju, omogućavaju uspešno određivanje oblika, veličine svake čestice kao i njihovu raspodelu. Zaključci izvedeni na osnovu samo jedne metode mogu biti pogrešni. Faktor oblika-sferičnost može biti veoma pouzdan parametar, kada se u uzorcima prahova nalaze čestice istog tipa i kada se na osnovu drugih stereoloških parametara ne može izvesti adekvatan zaključak.

LITERATURA

- [1] Industry Segment Profile SIC 33991, *Metal Powder Production*, Center for Materials Production, 2000.
- [2] R.M.German, *Powder Metallurgy Science*, 2nd ed., New Jersey, 1997.
- [3] V.Mikli, H.Käerdi, P.Kulu, M.Bestercei, Proc., *Estonian Acad.Sci.Eng.*, **71**, 22-34, 2001.
- [4] M. G. Pavlović, Lj.J.Pavlović, E.R.Ivanović, V.Radmilović, K.I.Popov, *J.Serb.Chem.Soc.* **66** (11-12) 923-933, 2001
- [5] ASTM B214-ISO 4497.
- [6] K. I. Popov, M. G. Pavlović, *Modern Aspect of Electrochemistry*, **24** (R.E.White, B. E. Conway, J. O'M.Bockris,Eds.) Plenum Press, New York, 1993, 299.
- [7] M. G. Pavlović, V. M. Maksimović, *Nepublikovani rezultati*.
- [8] K. I. Popov, M. G. Pavlović, G. Ž.Remović, *J.Appl.Electrochem.*, **21** (1991) 743.
- [9] K. I. Popov, M. G. Pavlović, "Electrodeposition of metal Powders with Controlled Particle Grain Size and Morphology", in "Modern Aspects of Electrochemistry", Vol. 24, (Eds. R.E.White, B.E.Conway and J.O'M.Bockris), Plenum Press, New York, 1993, str. 299-391.
- [10] M. G. Pavlović, K. I. Popov, Lj.J.Pavlović, E.R.Ivanović, V.D.Jović, *Mat. Sci. Forum*, **453-454**(2004)393.
- [11] A.Calusaru, "Electrodeposition of Metal Powders", *Materials Science Monographs*, 3, Elsevier, Amsterdam - Oxford - New York, 1979, 333-342.
- [12] K. I. Popov, S. S. Đokić, B. N. Grgur, *Fundamental Aspects of Electrometallurgy*, Kluwer Academic/plenum Publisher, N. York, 2002, p.158.
- [13] K. I. Popov, Lj. J. Pavlović, E. R. Ivanović, V. Radmilović, M.G. Pavlović, *J. Serb. Chem. Soc.*, **67**(2002)61.

ABSTRACT

CHARACTERIZATION OF POWDER PARTICLES OF METALS OBTAINED IN ELECTRODEPOSITION

Technological properties of powders depend on their granulometry and particle morphology. Very often one method is inadequate for characterization the morphology of powder particles. This paper studied different methods for describing the copper powder granulometry and morphology, clearly.