

Кинетика роста частиц ультрадисперсных порошков меди стабилизированных водорастворимыми полимерами в процессе получения

Ю. М. Бережной, Д.И. Монастырский, О.Н. Романова, М.В. Бураков

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова

Аннотация: В работе изложены результаты исследований о влияние режимов осаждения на свойства электрохимических порошков меди. Полученные ультрадисперсные порошки меди с применением различных режимов электролиза. В работе представлены данные по возможности получения ультрадисперсных порошков (УДП) меди в импульсном режиме с добавлением в качестве стабилизатора роста частиц поливинилпирролидона (ПВП). Выявлено влияние амплитуды тока, катодно-анодного отношения времени. Показано, что параметры, определяющие волну тока, определяют размер осажденных частиц медного порошка.

Ключевые слова: ультрадисперсные порошки меди, гранулометрический состав, параметры электролиза, кинетика электрокристаллизации.

Введение

Частицы металлических порошков является одним из самых интересных объектов исследований их размеры и свойства влияют на дальнейшую область применения металлических порошков. Размер частиц зависит главным образом от кинетических параметров процесса осаждения не менее чем от плотности тока. Применение металлических порошков для разработки композиционных материалов представляет большой интерес. Такие свойства как размер и форма частиц, насыпной вес, расход потока, коррозионная устойчивость, удельная поверхность, насыпная плотность и качество спеченного продукта определяют область применения данных порошков. В целом наиболее значимыми факторами являются форма и размер порошков, на которые определенное влияние оказывает параметры электролиза. [1-5].

В настоящее время порошковая металлургия занимает лидирующие позиции в области машиностроения, в связи с этим, металлические порошки производятся в больших количествах, и более 30% производится

электролизом. Почти все материалы можно получить методами порошковой металлургии, на свойства материалов в большей степени влияет выбранный для производства порошка метод. В настоящее время существует четыре основных технологии получения порошков металлов, они основаны на механическом измельчении, химическом осаждении из растворов под действием ряда восстановителей, электролитическом осаждении и распылении жидких металлов. Электролитический метод позволяет получать порошки особой чистоты, которые хорошо прессуются и спекаются. [6-7].

Кроме того, современные исследования показывают, что при различных режимах электролиза возможно не только получение порошков с широким спектром свойств, но и прогнозирование характеристик получаемых порошков, что оказывает существенное влияние на области дальнейшего применения порошков [8]. К основным характеристикам порошков можно отнести гранулометрический состав и морфологию поверхности частиц. Из технологических свойств металлических порошков можно выделить насыпную плотность, текучесть, площадь поверхности, поверхностную энергию и энергию активацию межчастичного сращивания. Эти свойства оказывают существенное влияние на дальнейшее применение металлических порошков [9-11].

Методики проведения эксперимента

В ходе работы для синтеза УДП меди была разработана лабораторная установка, общий вид которой показан на рисунке 1



Рисунок 1 – Устройство для получения ультрадисперсных порошков меди.

Данное устройство разработано на основе электролитической ячейки являющейся основным модулем для получения порошков, электрохимические метод получения ультрадисперсных порошков меди широко распространен за счет варьирования условий электролиза, в первую очередь, плотности тока и потенциала электрода, что дает возможность управления скоростью электродных реакций что позволяет регулировать производительность, химически, и гранулометрический состав получаемых порошков, а за счет дополнительных добавок выполняющих роль стабилизаторов возможно управлять не только размерами, но и формой получаемых порошков.

Данный метод универсален так как позволяет использовать в качестве сырьевой базы, включающей компактные металлы, сплавы, оксиды, соли, а также подлежащие утилизации металлсодержащие материалы в виде отходов машиностроительных производств.

Получение УДП меди проводят в электролизере оснащенном медным анодом и титановым рифленным виброкатодом. Наиболее оптимальный состав электролита содержит 1 моль/л хлорида аммония и 30-40 г/л ПВП при

этом анодная и катодная плотность тока находится в пределах 0,3-0,4 А/см², а объемная плотность тока 3-4 А/л, полученную суспензию частиц металлической меди и комплексных соединений ионов меди с ПВП разделяют на фильтре. [12].

Сушат дисперсную фазу в среде аргона при температуре, исключающей деструкцию ПВП, хемосорбированного поверхностью порошка меди.

Для определения гранулометрического состава был использован дифрактометр Microtrac S3500, оснащенный лазерным анализатором, что обеспечивает достоверное представление о форме и размерах частиц методом лазерной дифракции. Данная система лазерного анализа Microtrac S3500 соответствует международным стандартам лазерного измерения размеров частиц и сертифицирована в соответствии с ISO 13320-1.

Экспериментальные данные и их обсуждение

В результате анодного растворения меди в растворе ПВП и хлорида аммония в раствор переходят аммиакаты и ПВП комплексные соединения ионов меди (I), часть последних выпадает в осадок, в котором имеется два типа частиц, с размером 80 нм и 6 мкм. Комплексные ионы из раствора восстанавливаются на виброкатоде с образованием наночастиц меди размером 50 нм. Во время сушки на поверхности частиц меди, образуется пленка водорастворимого полимера, данная оболочка образуется за счет высоко активных центров на поверхности частиц меди и частичной диссоциации ПВП.

При этом достигается значительное снижение количества агломератов медного порошка, снижается разброс по размеру получаемых частиц и повышается коррозионная стойкость порошка на воздухе.

Таблица 1 – Составы растворов электролита и параметры электролиза

№ п/п	Компоненты	Содержание, г/л			
		1	2	3	4
1	Хлористый аммоний	55	55	55	55
2	Поливинилпирролидон		10	12,5	15
3	Вода	Остальное			
Параметры получения УДП меди					
Параметр электролиза			Значение		
Катодная плотность тока, А/см ²			0,4-0,8		
Анодная плотность тока, А/см ²			0,05-0,07		
Продолжительность электролиза, ч.			2-3		

Результаты определения гранулометрического состава, получаемых УДП меди из хлорид аммониевых (ХА) электролитов с применением различных концентраций стабилизирующих добавок и, с учетом оптимальных параметров получения, определенных экспериментальным путем представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Сравнение гранулометрических состав порошков меди

№ Состав	Распределение по размерам			
	Минимальный размер, мкм		Содержание наноразмерной фракции, %	
	Стационарный режим	Импульсный режим	Стационарный режим	Импульсный режим
1	0,026	0,018	46,3	60,3
2	0,015	0,008	68,2	77,9
3	0,022	0,012	76,3	75,7
4	0,019	0,006	73,2	81,3

Как видно из таблицы 2 частицы УДП меди, полученные из ХА электролитов, не содержащих в своем составе водорастворимых полимеров, являются порошками полидисперсными при этом содержание фракции не превышающей 1 мкм находится в пределах 46,3%, соответственно, порошки, полученные в импульсном режиме электролиза имеют меньший разброс по размерам частиц при этом содержание фракции из наноразмерного диапазона достигает 60,3%. Порошки, полученные из электролитов содержащих в своем составе водорастворимые полимеры, имеют более высокое содержание

наноразмерной фракции до 76,2% и 81,3 % соответственно, при этом содержание частиц с размером 7-23 нм не менее 15% и 18% для стационарного и импульсного режимов соответственно. Данные приобретенные в ходе работы дают обоснование, процесса дендритной кристаллизации, а так же развития в различных кристаллических направлениях. К примеру, максимальный рост кристаллической структуры металлов и сплавов с кубической решеткой происходит в трех направлениях, соответствующих кубическим осям. В результате возникают отростки — оси дендрита 1-го порядка, расположенные под углом относительно центра кристаллизации. При дальнейшем росте кристалла от осей 1-го порядка начинают расти поперечные ветви — оси 2-го порядка, а от них — оси 3-го порядка и т. При этом поверхностная энергия частицы снижается с каждым очередным порядком роста кристалла в геометрической прогрессии пока не достигает уровня энергии не способной образовывать дальнейший рост частицы. [13] В данной работе было установлено, что размеры дендритных ветвей зависят в большей степени от скорости протекания реакции восстановления меди и в некоторых интервалах размеры частиц порошков меди можно регулировать за счет изменения параметров катодной плотности тока. Применение импульсного режима и введение в электролит стабилизаторов роста частиц. Данный метод позволяет замедлить протекание реакции восстановления порошка меди на несколько порядков. Это связано с тем, что применение для получения порошков режима импульсного осаждения при осаждении порошков меди останавливает рост дендритов и позволяет сформировать на поверхности частиц с высокой поверхностной энергией за счет астичной диссоциации молекул водорастворимых полимеров оболочку поглощающую активные центры формирования дендритной структуры. Что приводит к пассивации частицу от и защищает ее от дальнейшего роста. В щелочной среде ПВП ($pH < 7$) способен образовывать

комплексные соединения с ионами меди. При получении УДП меди, для поддержания уровня рН в нужном диапазоне использовали раствор аммиака 25%. Как показывают результаты получаемые порошки являются полидисперсными с содержанием как наноразмерной фракции, так и агломератов прочно связанных между собой частиц, размеры которых достигают 10-70 мкм.

Статья подготовлена по результатам работ, полученных в ходе выполнения проекта № СП-2186.2018.1, реализуемого в рамках программы «Стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики»

Литература

1. Kuzharov A.S., Kuzharov A.A., Lipkin M.S., Lipkin V.M., Nguen K., Shishka V.G., Rybalko E.A., Lytkin N.A., Misharev A.S., Tulaeva F.R., Gaidar A.I. Green tribology: Disposal and recycling of waste Ni–Cd batteries to produce functional tribological materials. Journal of Friction and Wear. 2015. V. 36. № 4. pp. 306-313.
2. Дерлугян П.Д., Данюшина Г.А., Липкин М.С., Липкин В.М., Бережной Ю.М., Попов С.В., Шишка Н.В., Онышко Д.А. Получение наноразмерных электролитических порошков меди в электролитах с водорастворимыми полимерами // Инженерный вестник Дона. 2015. №3. ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2015/3222
3. Wang, M., Wang, Z., Guo, Z. Preparation of electrolytic copper powders with high current efficiency enhanced by super gravity field and its mechanism. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 20(6), 2010 pp. 1154–1160. doi:10.1016/s1003-6326(09)60271-5

4. Корчагина М.В., Науменко А.А., Липкин В.М. Закономерности получения электролитических порошков меди на виброкатоде и исследование их свойств. Вестник Донского государственного технического университета. 2015. Т. 15. № 3 (82). С. 41-46.

5. Бережной Ю.М. Липкин В.М. Скориков А.В. Дерлугян П.Д. Шишка В.Г. Данюшина Г.А. Липкин С.М. Влияние ультрадисперсных порошков меди, стабилизированных водорастворимыми полимерами, на свойства композиционных материалов // Инженерный вестник Дона. 2015. №3. ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2015/3209

6. Рыбалко, Е. А. Электрохимическое получение ультрадисперсных многокомпонентных порошков в процессах утилизации медьсодержащих материалов : автореферат диссертации кандидата техн. наук : 05.17.03 / Е. А. Рыбалко. – Новочеркасск, 2013. – 16 с.

7. Hirota K., Masahiro T., Yoshiro I., Kazuo W., Yoshinori S. Wear and mechanical properties of sintered copper–tin composites containing graphite or molybdenum disulfide. *Wear*. Volume 255, Issues 1–6, August–September 2003, pp. 573-578

8. Даринцева А. Б., Мурашова И. Б., Соколовская Е. Е., Мухаммадеев Ф. Ф. "Выход по току дендритной меди как показатель изменения структуры осадка при его электрокристаллизации для порошка марки ПМС1" Вестник Казанского технологического университета, т. 15, №. 19, 2012, с. 69-73.

9. Uddin, S. M., Mahmud, T., Wolf, C., Glanz, C., Kolaric, I., Volkmer, C., ... Fecht, H.-J. Effect of size and shape of metal particles to improve hardness and electrical properties of carbon nanotube reinforced copper and copper alloy composites. *Composites Science and Technology*, 70(16). 2010, pp. 2253–2257. doi:10.1016/j.compscitech.2010.07.012

10. Pavlović M.G., Pavlović Lj.J., Ivanović E.R., Radmilović V., Popov K.I. The effect of particle structure on apparent density of electrolytic copper

powder. Journal of the Serbian Chemical Society 2001 Volume 66, Issue 11-12, pp. 923-933

11. Orhan, G., & Нарçı, G. Effect of electrolysis parameters on the morphologies of copper powder obtained in a rotating cylinder electrode cell. Powder Technology, 201(1) 2010, pp. 57–63.

12. Бережной Ю.М., Данюшина Г.А., Дерлугян П.Д., Липкин В.М., Липкина Т.В., Шишка В.Г. Патент №2585582 Рос. Федерация. Способ получения нанопорошков меди. Заявка: 2015122947/02 от 15.06.2015 Опубл. 27.05.2016 Бюл. № 15

13. Смирнов В.Л. Совершенствование составов и технологии модифицирования алюминиевых сплавов на основе систем Al-Cu-Mg, Al-Zn-Mg-Cu и Al-Li. диссертация кандидата технических наук. Екатеринбург 2009, 178 с.

References

1. Kuzharov A.S., Kuzharov A.A., Lipkin M.S., Lipkin V.M., Nguen K., Shishka V.G., Rybalko E.A., Lytkin N.A., Misharev A.S., Tulaeva F.R., Gaidar A.I. Green tribology: Disposal and recycling of waste Ni–Cd batteries to produce functional tribological materials. Journal of Friction and Wear. 2015. V. 36. № 4. pp. 306-313.

2. Derlugjan P.D., Danjushina G.A., Lipkin M.S., Lipkin V.M., Berezhnoj Ju.M., Popov S.V., Shishka N.V., Onyshko D.A. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2015. №3 ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2015/3222

3. Wang, M., Wang, Z., Guo, Z. Preparation of electrolytic copper powders with high current efficiency enhanced by super gravity field and its mechanism. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 20(6), 2010 pp. 1154–1160. doi:10.1016/s1003-6326(09)60271-5

4. Korchagina M.V., Naumenko A.A., Lipkin V.M. Vestnik Donskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. 2015. V. 15. № 3 (82). pp. 41-46.

5. Berezhnoj Ju.M., Lipkin V.M., Skorikov A.V., Derlugjan P.D. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2015. №3 ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2015/3209

6. Rybalko, E. A. EHлектрохимическое получение ультрадисперсных многокомпонентных порошков в процессах утилизации медьсодержащих материалов [Electrochemical production of ultrafine multi-component powders in the processes of utilization of copper-containing materials]: avtoreferat dissertacii kandidata tekhn. nauk: 05.17.03. Novocherkassk, 2013. – 16 p.

7. Hirotaka K., Masahiro T., Yoshiro I., Kazuo W., Yoshinori S. Wear and mechanical properties of sintered copper–tin composites containing graphite or molybdenum disulfide. Wear. Volume 255, Issues 1–6, August–September 2003, pp. 573-578

8. Darinceva A. B., Murashova I. B., Sokolovskaya E. E., Muhamadeev F. F. " Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta, t. 15, №. 19, 2012, pp. 69-73.

9. Uddin, S. M., Mahmud, T., Wolf, C., Glanz, C., Kolaric, I., Volkmer, C., Fecht, H.-J. Effect of size and shape of metal particles to improve hardness and electrical properties of carbon nanotube reinforced copper and copper alloy composites. *Composites Science and Technology*, 70(16). 2010, pp. 2253–2257. doi:10.1016/j.compscitech.2010.07.012

10. Pavlović M.G., Pavlović Lj.J., Ivanović E.R., Radmilović V., Popov K.I. *Journal of the Serbian Chemical Society* 2001 Volume 66, Issue 11-12, pp. 923-933

11. Orhan, G., Hapçı, G. *Powder Technology*, 201(1) 2010, pp. 57–63.

12. Berezhnoj Ju.M., Danjushina G.A., Derlugjan P.D., Lipkin V.M., Lipkina T.V., Shishka V.G. Patent №2585582 Ros. Federacija. Sposob poluchenija nanoporoshkov medi [Method for producing copper nanopowders]. Zajavka: 2015122947/02 ot 15.06.2015 Opubl. 27.05.2016 Bjul. № 15



13. Smirnov V.L. Sovershenstvovanie sostavov i tekhnologii modificirovaniya alyuminievyh splavov na osnove sistem Al-Cu-Mg, Al-Zn-Mg-Cu i Al-Li [Improving the composition and technology of modifying aluminum alloys based on the Al-Cu-Mg, Al-Zn-Mg-Cu and Al-Li systems.]. dissertaciya kandidata tekhnicheskikh nauk. Ekaterinburg 2009, 178 p.