



# XII YUCORR

INTERNATIONAL CONFERENCE

## BOOK OF ABSTRACTS

**COOPERATION OF RESEARCHES OF DIFFERENT  
BRANCHES IN THE FIELDS OF CORROSION,  
MATERIALS PROTECTION AND  
ENVIRONMENTAL PROTECTION**

## KNJIGA IZVODA RADOVA

**SARADNJA ISTRAŽIVAČA RAZLIČITIH  
STRUKA NA PODRUČJU KOROZIJE,  
ZAŠTITE MATERIJALA I ŽIVOTNE SREDINE**

*Under auspices of*

**MINISTRY OF SCIENCE AND TECHNOLOGICAL  
DEVELOPMENT REPUBLIC OF SERBIA**

*Pod pokroviteljstvom*

**MINISTARSTVA ZA NAUKU I TEHNOLOŠKI RAZVOJ  
REPUBLIKE SRBIJE**

**TARA, 18. 05. - 21. 05. 2010.**

## **NAUČNO-STRUČNI SIMPOZIJUM XII YUCCOR**

### **IZDAVAČ**

SAVEZ INŽENJERA SRBIJE ZA ZAŠTITU  
MATERIJALA (SITZAMS), 11000 BEOGRAD,  
KNEZA MILOŠA 7a/II, tel/fax: +381 11 3230 028  
E-mail: [sitzams@eunet.rs](mailto:sitzams@eunet.rs)  
[www.sitzam.org.rs](http://www.sitzam.org.rs)

### **ZA IZDAVAČA**

*Prof. dr MIOMIR PAVLOVIĆ, predsednik SITZAMS*

### **ORGANIZACIONI ODBOR**

*Prof. dr Miomir Pavlović, prof. dr Časlav Lačnjevac, dr Vladimir Panić, dr Nebojša Nikolić, dr Miodrag Stojanović, Zagorka Bešić, dipl inž., Miomirka Anđić, dipl. inž.,*

### **UREDNICI**

*Prof. dr Miomir Pavlović  
Prof. dr Časlav Lačnjevac*

### **OBLAST**

*KOROZIJA I ZAŠTITA MATERIJALA*

**GODINA IZDANJA: 2010.**

### **KOMPJUTERSKA OBRADA**

*Dušan Karadžić*

### **ŠTAMPA**

*„FOTO FUTURA“  
E-mail: [karadzici@nadlanu.com](mailto:karadzici@nadlanu.com)*

### **TIRAŽ**

*300 primeraka*

ISBN 978-86-82343-13-4

**Autori snose punu odgovornost za originalnost  
i sadržaj sopstvenih radova**

**XII YUCORR ORGANIZERS ARE  
ORGANIZATORI XII YUCORR-a**



**SERBIAN SOCIETY OF MATERIALS PROTECTION, BELGRADE**



**ENGINEERS SOCIETY OF CORROSION, BELGRADE**



**INSTITUTE OF CHEMISTRY, TECHNOLOGY AND METALLURGY,  
BELGRADE**



**UNION OF ENGINEERS AND TEHNICIANS OF SERBIA**



**SERBIAN CHAMBER OF ENGINEERS**



**ENGINEERING ACADEMY OF SERBIA**

**XII YUCORR UNDER THE AUSPICES OF THE  
XII YUCORR JE FINANSIJSKI POMOGLO**

**MINISTRY OF SCIENCE TECHNOLOGICAL  
DEVELOPMENT REPUBLIC OF SERBIA**



**MINISTARSTVO ZA NAUKU I TEHNOLOŠKI  
RAZVOJ REPUBLIKE SRBIJE**

**[www.nauka.gov.rs](http://www.nauka.gov.rs)**

**UTICAJ VRSTE ELEKTROLITA I GUSTINE STRUJE  
NA MORFOLOGIJU Fe PRAHA**

**THE INFLUENCE OF ELECTROLYTE TYPES AND CURRENT DENSITY  
ON THE MORPHOLOGY OF Fe POWDER**

<sup>1</sup>Ljubica J. Pavlović, Miroslav M. Pavlović<sup>2</sup>, <sup>3</sup>Miomir G. Pavlović,  
<sup>3</sup>Milorad V. Tomić, <sup>4</sup>Uroš Č. Lačnjevac

<sup>1</sup>*Univerzitet u Beogradu, IHTM-Centar za elektrohemiju, Beograd, Srbija*

<sup>2</sup>*Laboratoire de Technologie des Composites et Polymères (LTC), Ecole Polytechnique  
Fédérale de Lausanne (EPFL), Lausanne, CH-1015, Switzerland*

<sup>3</sup>*Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet Zvornik, R. Srpska*

<sup>4</sup>*Institut za multidisciplinarna istraživanja, Beograd, Srbija*

**IZVOD**

Fizičke i hemijske karakteristike metala određuju njegovo elektrohemijsko ponašanje. Gvožđe, prema elektrohemijskoj klasifikaciji metala, spada u grupu prelaznih metala. Ono pripada grupi "inertnih metala", sa malom gustinom struje izmene  $j_0$ , i visokom elektrohemijskom prenapetošću taloženja,  $\eta$  i njegovo taloženje je praćeno izdvajanjem vodonika.

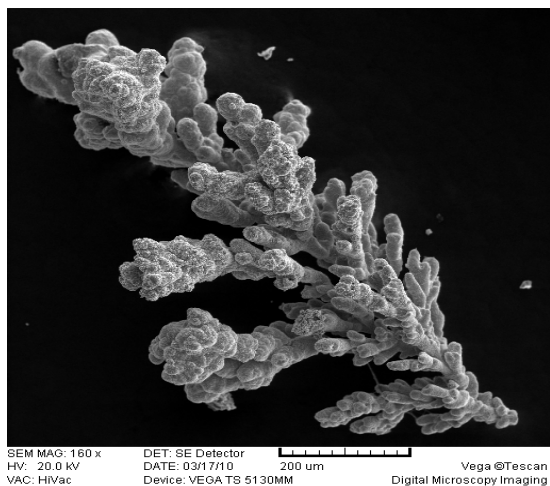
Elektrohemijskim taloženjem metala nastaju različiti nepravilni morfološki oblici taloga, kao što su: dendriti, igle, sunderi, vlaknaste strukture, strukture pčelinjeg saća itd. Ovakve morfološke forme su ili korisne ili neželjene.

U ovom radu su ispitivane polarizacione karakteristike elektrohemijskog procesa taloženja praha gvožđa, iz sulfatnih i hloridnih elektrolita, kao i njihova morfologija. Analiza morfologije i karakterizacija dobijenih prahova, vršena je pomoću SEM i EDS.

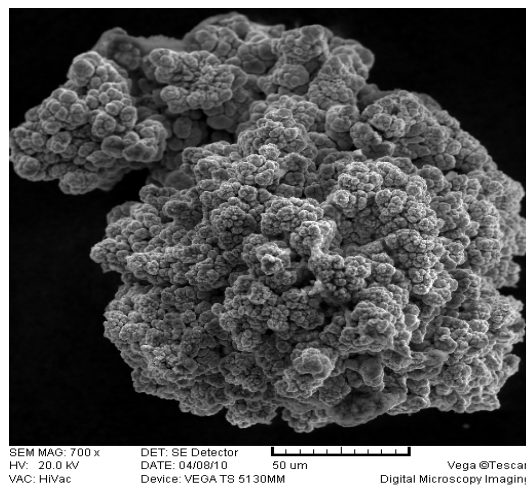
Utvrđeno je da morfologija čestica zavisi od vrste anjona prisutnih u elektrolitu, ali ne i od primenjene gustine struje u ispitivanom opsegu. Čestice istaložene iz sulfatnih elektrolita, su pretežno dendritične sa karfiolastim, kristaličnim završecima i da poseduju kupaste šupljine. Kod Fe prahova istaloženih iz hloridnih elektrolita, uočeni su aglomerati, a takođe su prisutne šupljine zbog intenzivnog izdvajanja vodonika.

**ABSTRACT**

Various irregular morphological forms of metal deposits, such as dendrite, needle, spongy, fibrous, honeycomb-like structure, etc., can be formed by electrodeposition processes. These forms may be either useful or undesirable. According to electrochemical classification of metals, the transition metals such as Fe, belong to the "inert metal", with small exchange current density  $j_0$  and high overpotential of electrodeposition  $\eta$ . In this work the polarization characteristics of electrodeposition processes of Fe powders from sulfate and chloride electrolytes and their morphology were investigated. The morphology and characterization of the electrodeposited powders were investigated by SEM and EDS analysis.



*Fig.1. Fe powders electrodeposited from sulfate electrolyte.  $j = 8.7 \text{ Acm}^{-2}$ , deposition time 5.0 min. Mean content of Fe 99.87 at. %. Magnification X 160.*



*Fig.2. Fe powders electrodeposited from chloride electrolyte.  $j = 2 \text{ Acm}^{-2}$ , deposition time 5.0 min. Mean content of Fe 99.77 at. %. Magnification X 350.*

The morphology of obtained powders depends on the anion presence in the electrolyte, but not on the current density in investigated range. Characteristic feature of dendritic powder with cauliflower endings obtained from sulfate electrolyte is the presence cone-like type of cavities and crystallite morphology of the powders surface. Fe powders electrodeposited from chloride electrolyte appear in form of agglomerates.

## UVOD

Svi prahovi trijade gvožđa imaju važnu industrijsku primenu. Taloženje ovih prahova praćeno je intenzivnim izdvajanjem vodonika, zbog vrlo malih vrednosti gustina struje izmene. Na taj način, dolazi do mešanja elektrolita i smanjenja difuzione kontrole, pa je taloženje praha mnogo teže nego u slučaju kada je izdvajanje vodonika manje [1-3].

Prah gvožđa je izuzetno važna sirovina koja se široko primenjuje pri proizvodnji metalo-keramičkih ležajeva, frikcionih materijala, delova za mašinsku industriju, za proizvodnju različitih legura, u hemijskoj industriji, kao katalizator, za baterije, hemijske senzore itd. Pre svega morfologija, a zatim fizičke i hemijske osobine Fe određuju njegovo suštinsko elektrohemijsko ponašanje [3,4].

Poznato je da su dendritične forme glavna karakteristika elektrohemijskog taloženja na prenapetostima koje pripadaju platou granične difuzione struje. Na kraju ovog platoa, kao i na višim prenapetostima, dešava se izdvajanje vodonika, i tada proces elektrohemijskog taloženja počinje da se odvija paralelno sa izdvajanjem vodonika. Glavne karakteristike taloga dobijenih na prenapetostima na kojima se procesi elektrohemijskog taloženja metala i izdvajanja vodonika paralelno odigravaju, su krateri i rupe koje se prvenstveno formiraju zbog pojave mehurova vodonika na elektrodoj površini i aglomerati zrna metala između njih. Ova situacija je pogotovu karakteristična za bakar [5-8]. Dobijene morfologije bakra su nalik pčelinjem saću, a ovako dobijene površine predstavljaju idealne elektrode za razne elektronske uređaje.

Istorijski razvoj proizvodnje prahova gvožđa sa posebnim osvrtom na elektrolitičko dobijanje prahova iz elektrolita na bazi sulfata, hlorida, kao i alkalnih i drugih elektrolita, dati su pregledno u literaturi [3,9,10]. Fe prahovi su veoma sklorni koroziji zbog velike hemijske aktivnosti, a zbog svoje razvijene površine dolazi do reakcije sa kiseonikom iz vazduha, pri

čemu se stvaraju oksidi po površini. Oksidi poseduju hidrofилna svojstva i mogu adsorbovati i velike količine vlage, što takođe jako ubrzava koroziju. S druge strane, poznato je da se korozioni procesi dešavaju na granici površine čestica praha i tečne faze. Na taj način, moguće je zaključiti da sprečavanje formiranja adsorpcione opne vlage na površini čestica praha, može omogućiti njegovu dugotrajnu i pouzdanu zaštitu. U vezi s tim, tokom eksperimentalnih istraživanja u ovom radu je korišćen stabilizator koji omogućava stvaranje hidrofobne adsorpcione opne na površini čestica praha, koja je sposobna da čuva i stabilizuje površinu gvožđa od dejstva vlage.

Prema literaturnim podacima, mokri proizvodi elektrolize sadrže 99% Fe, dok isprani i osušeni prahovi, sadrže desetak procenta oksida [4,9]. Preporučuje se korišćenje elektrolita sa niskim pH vrednostima ( $\text{pH} < 3$ ). Smanjenjem pH vrednosti, smanjuje se udeo Fe(II) i Fe(III) oksida. Sa produženjem trajanja elektrolize dolazi do aglomeracije dendrita i tako formirane depozite je potrebno mlevenjem prevesti u prah. Dodavanjem aditiva u elektrolite menja se karakter taloga [10-13]. Kada se prahovi Fe dobijaju drugim tehnologijama, preporučuje se mešanje prahova sa najmanje 20% elektrohemijski dobijenih prahova Fe.

## EKSPERIMENTALNI DEO

Polarizacione krive snimane su u trodelnoj standardnoj elektrohemijskoj ćeliji na sobnoj temperaturi. Kontra i referentna elektroda (folija od platine i zasićena Ag/AgCl,  $E_{\text{ref}} = 0.2 \text{ V vs. SVE}$ ), postavljene su u zasebne odeljke. Referentna elektroda postavljena je na rastojanju od 0.2 cm od površine radne elektrode. Kao radna elektroda korišćen je staklasti ugljenik ( $d = 0.3 \text{ cm}$ ), koji je postavljen u teflonski nosač, tako da je samo površina od  $0.071 \text{ cm}^2$  bila izložena elektrolitu i postavljena paralelno pomoćnoj elektrodi. Svi elektroliti su pravljeni od hemikalija p.a. čistoće i tri puta destilovane vode.

Polarizacione krive snimane su pomoću kompjuterski kontrolisanog potencijostata (PAR M273A), korišćen je korozioni softver (PAR M352/252, verzija 2.01). Brzina promene potencijala je iznosila  $1 \text{ mVs}^{-1}$ , pri čemu je vršena je IR kompenzacija, a korišćena je "current interrupt" tehnika svakih 0.5s.

Uslovi taloženja prahova gvožđa dati su u Tabeli 1.

Eksperimenti taloženja izvođeni su u otvorenoj ćeliji ukupne zapremine od  $1 \text{ dm}^3$ . Radna elektroda, cilindričnog oblika od staklastog ugljenika, ukupne radne površine  $1 \text{ cm}^2$ , bila je uronjena u rastvor u sredini ćelije, a kontra elektroda (platinirana titanska mrežica) bila je priljubljena uz zidove cilindrične ćelije. Elektrohemijsko taloženje Fe praha vršeno je galvanostatski. Iz polarizacionih dijagrama su izabrane četiri gustine struje za proizvodnju Fe praha i za njihovu dalju analizu (Tabela 1). Da bi se obezbedile dovoljne količine praha za dalje analize, ukupna vremena taloženja praha su bila različita, dok su vremena skidanja praha sa elektrode uvek bila ista i iznosila 5 min.

Nakon taloženja, praha je ispiran u vodi i stabilisan u 0.1% rastvoru sapuna SAP G-30, a zatim sušen u struji azota na  $100^\circ\text{C}$ .

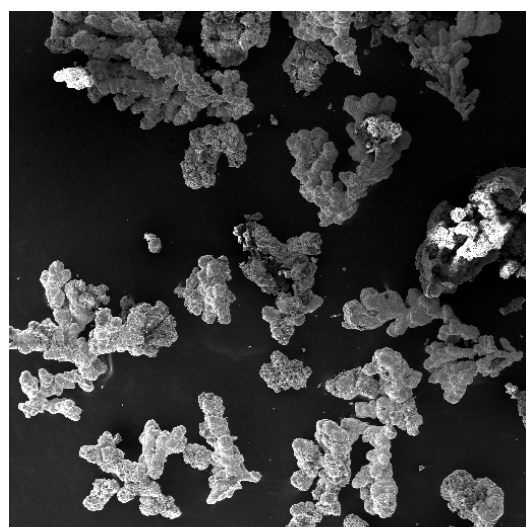
Morfologija dobijenih čestica ispitivana je skening elektronskom mikroskopijom (SEM) (Tescan VEGA TS 5130MM), formiranjem sekundarnih elektrona, dok je EDS analiza dobijena na INCAPentaFET-x3, Oxford Instruments.

Tabela 1. Uslovi taloženja Fe prahova

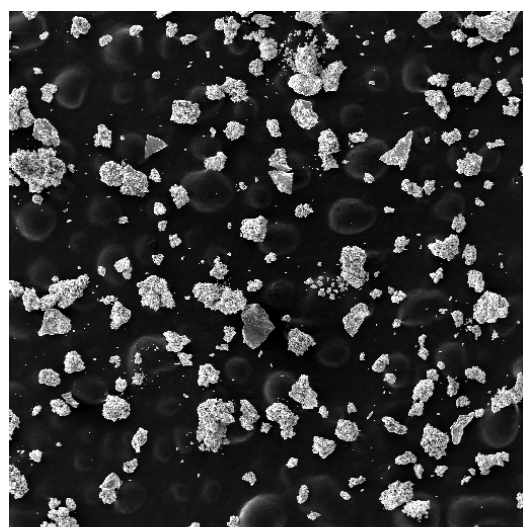
Sastav elektrolita	Vreme taloženja [min]	Radna elektroda	Gustina struje [ $Acm^{-2}$ ]	Dimenzije radne elektrode
0.25M $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 1.0M $(NH_4)_2SO_4$ (pH=1.8)	5	Staklasti ugljenik	1.5	h=1.0cm d=0.3cm S=1.0cm <sup>2</sup>
			3.5	
			4.5	
			6.0	
0.25M $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 2M $NH_4Cl$ (pH=1.3)	5	Staklasti ugljenik	2.0	h=1.0cm d=0.3cm S=1cm <sup>2</sup>
			3.4	
			4.8	
			7.0	

## REZULTATI I DISKUSIJA

Utvrđeno je da morfologija čestica zavisi od vrste anjona prisutnih u elektrolitu, ali ne i od primenjene gustine struje u ispitivanom opsegu. Na slici 3. a,b prikazane su tipične morfologije čestica praha dobijene iz sulfatnog i hloridnog elektrolita. Morfologije su međusobno različite. U uzorku praha koji je istaložen iz sulfatnog elektrolita uočeno je prisustvo dendritičnih čestica (slika 3.a), dok je za prah istaložen iz hloridnog elektrolita, karakteristično prisustvo aglomerata (slika 3.b)



(a)



(b)

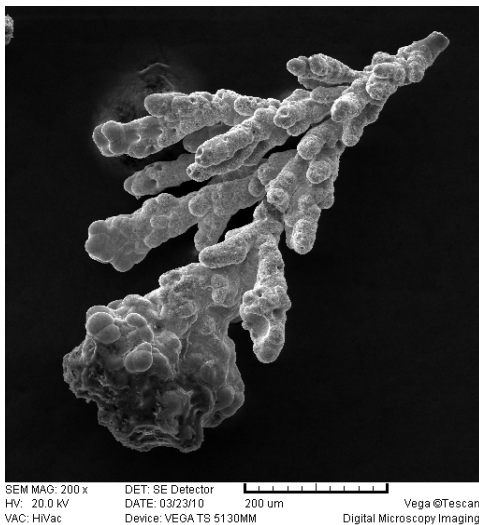
Slika3. SEM mikrofotografije čestica Fe praha istaloženih iz (a) sulfatnog,  $j = 4.5 A cm^{-2}$  i (b) hloridnog,  $j = 4.8 A cm^{-2}$  elektrolita. Uvećanje X50.



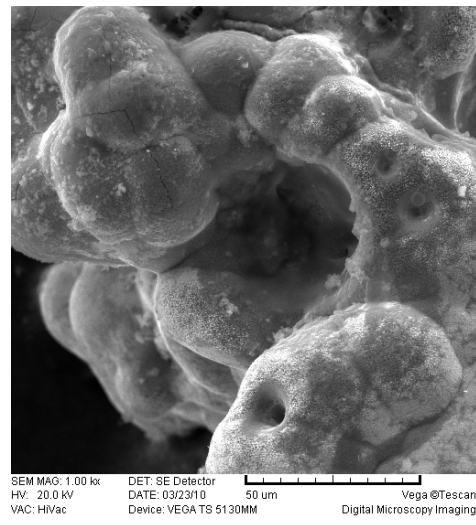
Sa slike 3 (a,b) zapaža se da su čestice praha, dobijene pri skoro identičnim gustinama struje taloženja, krupnije pri taloženju iz sulfatnog elektrolita, u odnosu na one dobijene iz hloridnog elektrolita.

Na slici 4.(a,c i e) prikazana je morfologija čestica Fe praha dobijenog iz sulfatnog elektrolita. Na makro nivou čestice imaju dendritičnu strukturu sa dobro definisanim primarnim i sekundarnim granama. Uočava se da dendriti rastu bez jasne kristalografske orijentacije.

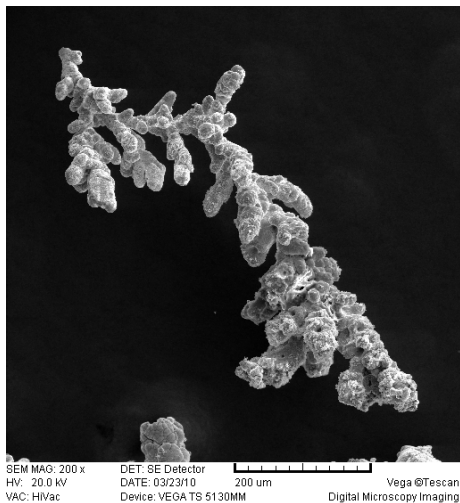
Na mikro nivou (sl. 4b,d i f) prikazana je morfologija površine kristala na kojoj su izražene slabo razvijene nodule sa vlaknastim završecima, bez obzira na primenjenu gustinu struje. Ovi vlaknasti završeci predstavljaju potencijalna mesta za dalji rast dendritnih grana, a takođe i mesta rasta novih kristala. Uočavaju se počeci formiranja tercijarnih grana dendrita i male novoformirane grane dendrita.



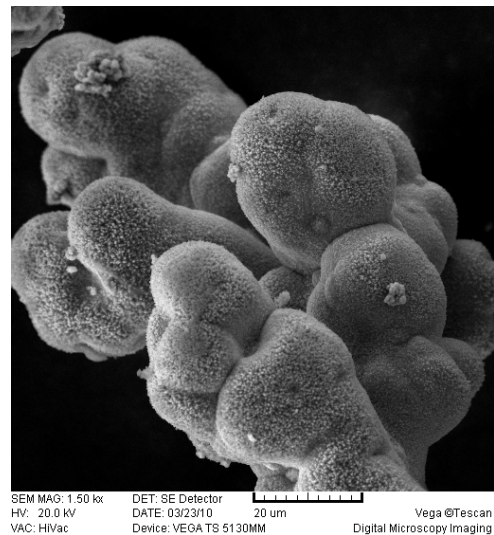
a)



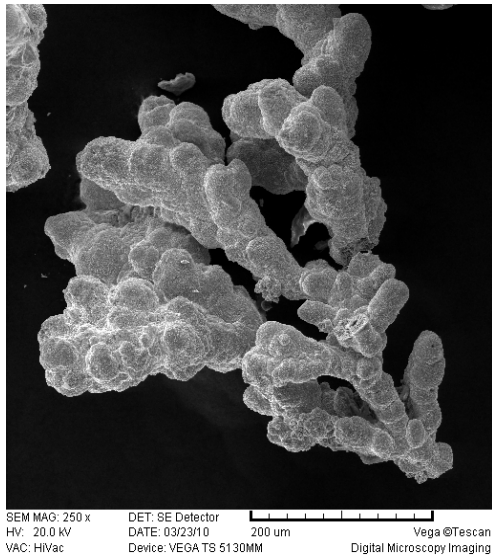
b)



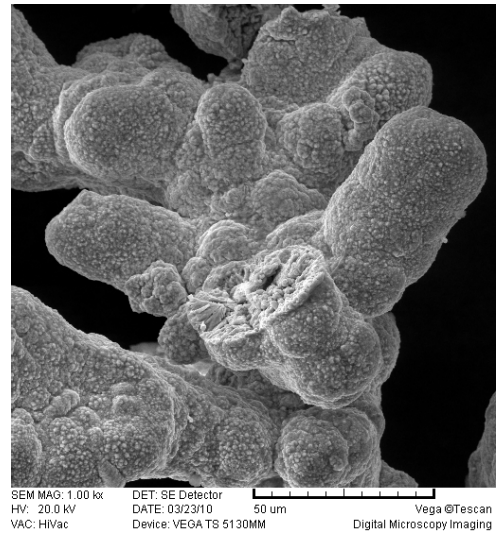
c)



d)



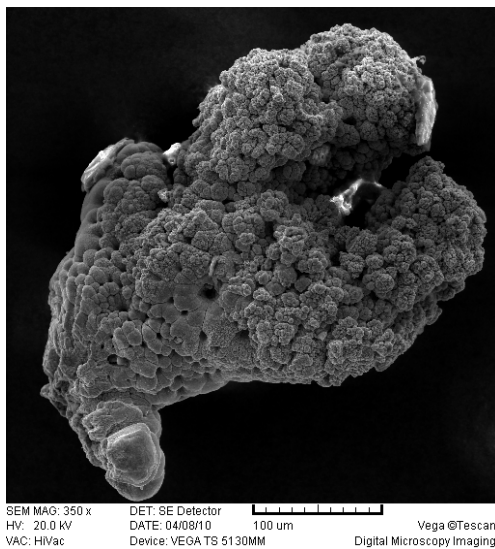
e)



f)

Slika 4. SEM fotografije Fe praša dobijenog iz sulfatnog elektrolita; (a, b;  $j=1.5 \text{ A/cm}^2$ ) (c, d;  $j=3.5 \text{ A/cm}^2$ ), (e, f;  $j=4.5 \text{ A/cm}^2$ ). Uveličanje: a, c; X200; e) X250; b, f; X1000; d) X1500.

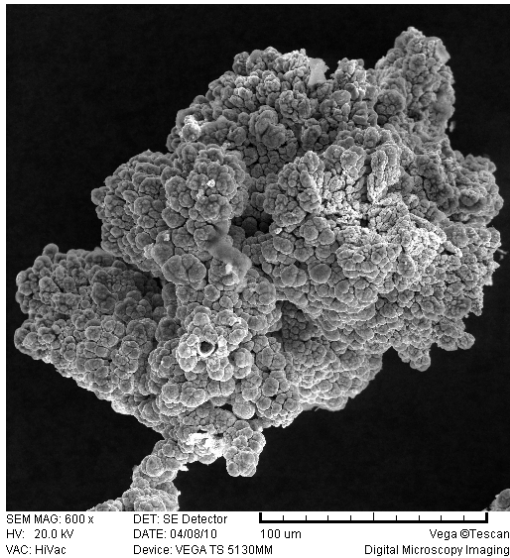
Na slici 5 (a-f) je prikazana morfologija čestica Fe praša koji je taložen iz elektrolita na bazi hlorida. Zapaža se da je morfologija čestica dobijenih iz hloridnih elektrolita bitno različita u odnosu na čestice Fe praša dobijene iz sulfatnih. Čestice su kompaktne, uglavnom nepravilnog oblika, sadrže šupljine zbog intenzivnog izdvajanja vodonika (sl. 5 a,c,e). Površina svih čestica je polikristalna i veoma hrapava sa puno neravnina, tako da postoje uslovi za stvaranje novih nukleusa i rast kristala.



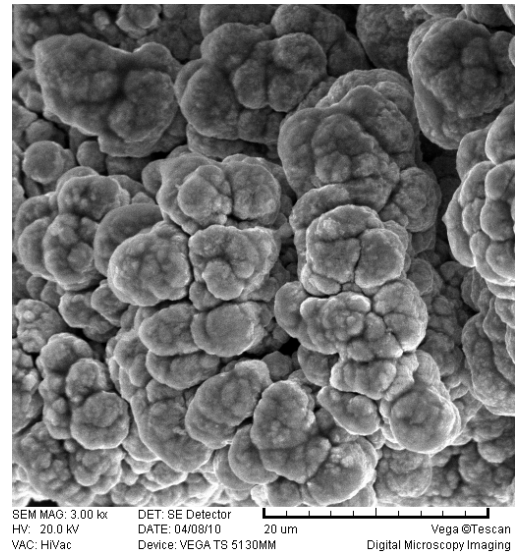
a)



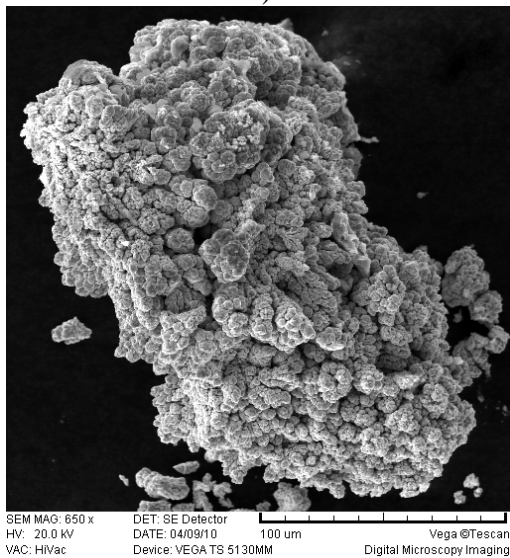
b)



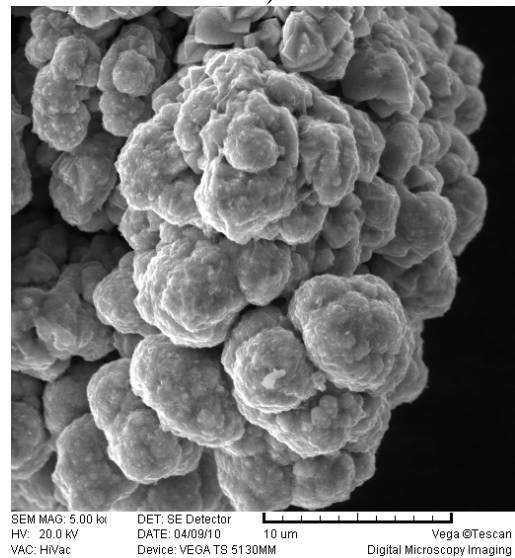
c)



d)



e)

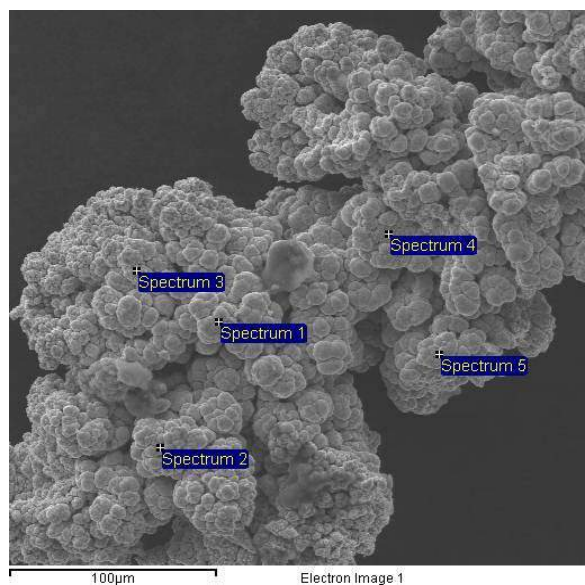
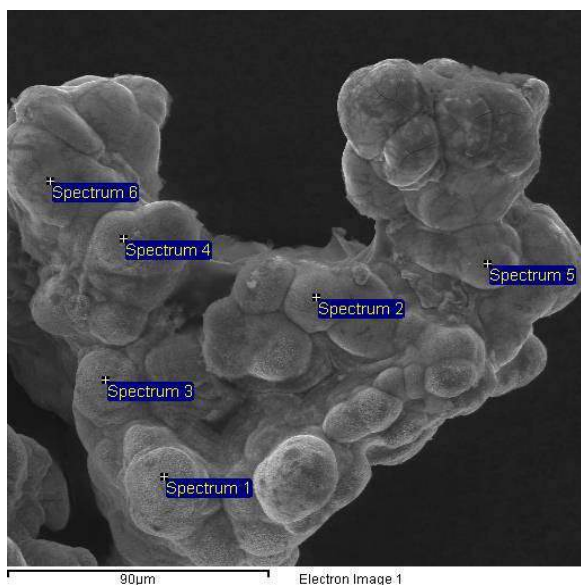


f)

*Slika 5. SEM fotografije Fe praha dobijenog iz hloridnog elektrolita; (a, b;  $j=2.0 \text{ A/cm}^2$ ) (c, d;  $j=3.4 \text{ A/cm}^2$ ), (e, f;  $j=4.8 \text{ A/cm}^2$ ). Uveličanje: a) X350; b) X1500; c) X600; d) X3000; e) X650; f) X5000.*

Analizirajući morfologiju čestica iz oba elektrolita zapaža se prisustvo šupljina koje su posledica intenzivnog izdvajanja vodonika. U okviru istog elektrolita, pri različitim gustinama struje, primećeno je da nema bitnih promena u morfološkom obliku čestica praha.

Na slici 6 i 7 pokazani su analizirani spektri (EDS analize) uzoraka Fe praha koji su dobijeni iz sulfatnog i hloridnog elektrolita, dva meseca nakon izlaganja atmosferi vazduha. Utvrđeno je da je odabran kvalitetan stabilizator (rastvor sapuna), koji je omogućio stvaranje hidrofobne adsorpcione opne na površini čestica, koja je sposobna da čuva i stabilizuje površinu gvožđa od dejstva vlage i da je pružio dobru zaštitu praha od oksidacije



Spectrum	In stats.	O	Fe
Spectrum 1	Yes	5.39	94.61
Spectrum 2	Yes	4.36	95.64
Spectrum 3	Yes	6.39	93.61
Spectrum 4	Yes	3.95	96.05
Spectrum 5	Yes	5.37	94.63
Spectrum 6	Yes	6.36	93.64
Mean		5.30	94.70
Std. deviation		1.00	1.00
Max.		6.39	96.05
Min.		3.95	93.61

Spectrum	In stats.	O	Fe
Spectrum 1	Yes	14.17	85.83
Spectrum 2	Yes	6.46	93.54
Spectrum 3	Yes	7.13	92.87
Spectrum 4	Yes	3.72	96.28
Spectrum 5	Yes	8.45	91.55
Mean		7.99	92.01
Std. deviation		3.87	3.87
Max.		14.17	96.28
Min.		3.72	85.8

Slika 6. EDS analiza Fe praha dobijenog iz sulfatnog elektrolita;  $j=1.5 \text{ A/cm}^2$ . Srednji sadržaj Fe 94.70 at. %.

Slika 7. EDS analiza Fe praha iz dobijenog iz hloridnog elektrolita;  $j=2.0 \text{ A/cm}^2$ . Srednji sadržaj Fe 92.01 at. %.

## ZAKLJUČAK

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da se morfologija čestica Fe praha dobijenih iz rastvora na bazi hlorida i sulfata značajno razlikuje. Bitna razlika pri elektrohemijском taloženju Fe praha iz sulfatih elektrolita je da dobijene čestice imaju dendritičnu strukturu, pri svim ispitivanim gustinama struje. Čestice iz hloridnih elektrolita se pojavljuju u formi aglomerata. Takođe se veoma razlikuju mikro i makro morfologija površina čestica. Morfologija Fe čestica iz sulfatnih rastvora je nodularna, sa vlaknastim završecima, na kojima postoji mogućnost stvaranja novih centara kristalizacije, dok površina Fe čestica praha dobijenih iz hloridnih elektrolita, poseduje karfilolastu strukturu. Korišćenje rastvora sapuna u procesu pranja i sušenja prahova pokazao se kao dobar metod zaštite praha od oksidacije.

## LITERATURA

1. R.Piontelli, *Proc. 2<sup>nd</sup> Meeting of CITCE*, (1950), Milan, Italy (1951) p. 163
2. S.Tajima, M.Ogata, *Electrochim. Acta*, **13** (1968) 1845
3. A.Calusaru, *Electrodeposition of Powders from Solutions*, Elsevier, New York, NY, 1979, p.363
4. V.M. Maksimović, Lj.J. Pavlović, B.M. Jović, M.G. Pavlović, *J. Serb. Chem. Soc.*, **73** (8-9) (2008) 861-870
5. N.D. Nikolić, K.I. Popov, Lj.J. Pavlović, M.G., Pavlović, *J. Electroanal. Chem.*, **588** (2006) 88-98
6. N.D. Nikolić, K.I. Popov, Lj.J. Pavlović, M.G., Pavlović, *Surface and Coatings Technology*, **201** (2006) 560-566
7. N.D. Nikolić, K.I. Popov, Lj.J. Pavlović, M.G., Pavlović, *Sensors*, **7** (2007)1-15
8. N.D. Nikolić, G. Branković, K.I. Popov, M.G., Pavlović, *J. Electroanal. Chem.*, **621** (2008) 13-21
9. L.Kuzmin, V.Kiseleva, *Zhur.Prikl.Khim.*, **22** (3) (1949) 311
10. P. Samal et al. USA Patent, 4,134,800 Jan. 16, 1979
11. N.Kudryavtsev, E.Tereshkovitch, *Zhur.Prikl.Khim.*, **12** (1948) 1298
12. M.Balshin, NIIMASH, **12** (1935) 5
13. C. Hardy, C.Mantell, USA Patent., No.2157699 1938
14. M.G. Pavlović, Lj.J. Pavlović, I.D. Doroslovački, N.D. Nikolić, *Hydrometallurgy*, **73** (2004) 155-162.