

Образование наноразмерной фракции металлов при электроискровой обработке гранул

К. Г. Лопатько^а, В. В. Олишевский^б, А. И. Маринин^б, Е. Г. Афтандиянц^а

^аНациональный университет биоресурсов и природопользования Украины,
ул. Героев Оборона, 15, г. Киев-041, 03041, Украина

^бНациональный университет пищевых технологий,
ул. Владимирская, 68, г. Киев-33, 01601, Украина, e-mail: a_marinin@ukr.net

Рассмотрены закономерности образования наноразмерной фракции металлов в процессе электроискрового диспергирования в воде; исследованы их морфология и структурно-фазовый состав.

Ключевые слова: электроискровое диспергирование, наночастицы металлов, физические процессы разряда, коллоидные растворы.

УДК 621.374

Получение порошков металлов и сплавов (наноструктурных и ультрадисперсных) с контролируемыми физико-химическими характеристиками невозможно без использования современных высокотехнологических методов. Одной из таких эффективных технологий получения новых материалов является электроискровая обработка слоя токопроводящих гранул.

Интерес многих исследователей к изучению электроискровых процессов, диагностике плазменного канала разряда, исследованию физических явлений, сопровождающих разряд, определению взаимосвязей между электрофизическими параметрами и эрозией металлов позволил выделить их в самостоятельный технологический процесс.

Теоретические и экспериментальные материалы [1, 2] были положены в основу создания самых совершенных в этом классе систем – объемной электроискровой эрозии, которые обеспечивают достаточную стабильность получения частиц заданного размера в наноразмерном диапазоне [3, 4]. Принципиальным отличием этого процесса является одновременное формирование нескольких искровых каналов вследствие импульсного подвода электрической энергии в контакты между металлическими гранулами. Такие системы находят практическое применение в процессах коагуляционной очистки воды, а также в технологиях получения биофункциональных материалов [5, 6].

Цель работы – изучение механизма и особенностей процесса электроискрового диспергирования гранул алюминия и других металлов для получения наноразмерных частиц.

Основные свойства наноматериалов формируются на стадии их образования и тесно связаны с кинетикой процессов, происходящих в реакционной зоне разрядной камеры. Сочетание

интенсивного теплового и силового воздействия на металл в очень коротком промежутке времени создает предпосылки получения материалов с резко неравновесной структурой, а значит, с повышенным уровнем свободной энергии и, как следствие, повышенной способностью взаимодействия с окружающей средой [5].

На эффективность использования и функциональность наноматериалов влияют как размер наночастиц, так и их структурно-фазовый состав, форма, поверхностный заряд, кислотность среды.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Реализация электроискрового процесса осуществлялась на экспериментальной установке, общий вид которой представлен на рис. 1.

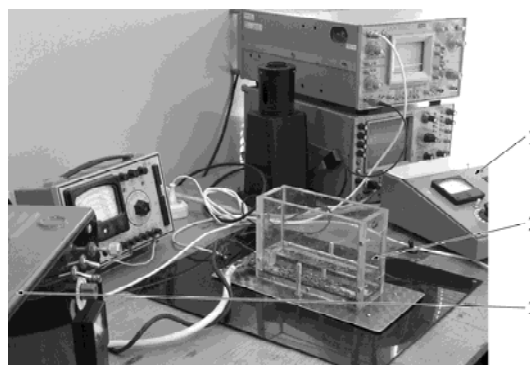


Рис. 1. Общий вид экспериментальной электроискровой установки: 1 – блок управления параметрами разрядов; 2 – разрядная камера; 3 – генератор разрядных импульсов.

Характеристики экспериментальной установки приведены в таблице.

Силовая часть установки состоит из тиристорного генератора, в качестве накопителя энергии используются конденсаторы емкостью от 25 до 1000 мкФ. Особенностью реализации метода объемного электроискрового дисперги-

рования является наличие токопроводящего слоя гранул, расположенных между основными электродами. В результате разряды происходят между отдельными гранулами с поперечным сечением не более 3–5 мм, образующими токопроводящий слой – от одного (монослой) до нескольких слоев. Основной элемент разрядного контура – реакционная камера, заполненная жидкостью с низкой электропроводностью (деионизированной водой). Таким образом, при подаче напряжения на основные электроды ток проходит по цепи свободно уложенных металлических (алюминиевых, железных, медных и пр.) гранул, находящихся в разрядной камере, в режиме стохастической коммутации.

Параметры разрядного контура

№ п/п	Параметр	Значение
1	Индуктивность разрядного контура L , мкГ	~ 1
2	Напряжение зарядки конденсатора U_0 , В	40–270
3	Емкость конденсатора C , мкФ	25–1000
4	Электропроводность воды в камере σ , мС/см	0,001–0,02
5	Сопротивление слоя гранул камеры R_k , Ом	0,15–1,5
6	Частота импульсов f , кГц	0,2–2,0

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для всех указанных металлов в исследованном диапазоне параметров искроэрозионного процесса наблюдается образование частиц металлов в микрометровом диапазоне наряду с наноразмерной фракцией. Массовое соотношение между этими фракциями будет определяться (при прочих равных условиях) параметрами разрядного контура, то есть напряжением зарядки конденсатора и его емкостью. Данные гранулометрического состава продуктов электрической эрозии поверхности металлических гранул указывают на общий характер разрушения металлов даже при существенной разнице их температур плавления и испарения. Для алюминия и меди диапазон напряжений, когда массовая доля обеих фракций примерно одинакова, составляет 40–60 В. При электроискровом диспергировании металлов с большей температурой плавления (железо, марганец) повышение действующих значений напряжения до 60–80 В не приводит к заметному изменению соотношения массовой доли продуктов эрозии. Существенное уменьшение доли коллоидной фракции для большинства металлов наблюдается только при росте напряжения зарядки конденсатора от 120 до 240 В и выше, а емкости конденсатора – более 500 мкФ.

Результаты оптической и электронной микроскопии продуктов эрозии металлических гранул

указывают, что увеличение емкости C конденсатора до 1000 мкФ не только повышает общую энергию процесса разрушения, но и существенно увеличивает длительность разряда (до миллисекундного диапазона), что вместе с увеличением напряжения зарядки конденсатора вызывает преимущественно плавление поверхностей гранул и образование микрофракции с размерами частиц до 10 мкм и выше (рис. 2а). Уменьшение емкости конденсатора до 25 мкФ и ниже заметно уменьшает энергию разряда. При таких условиях разряда испарения практически не происходит, а разрушение поверхностей гранул осуществляется только за счет локального плавления.

Морфологические особенности микрофракции большинства металлов однозначно свидетельствуют о существовании металлургической стадии в процессе образования таких частиц. Так, очевидно, что механизм образования микрочастиц будет предусматривать процессы плавления с последующей кристаллизацией из жидкой фазы. Вместе с тем для коллоидной фракции такая закономерность не имеет абсолютного характера. Однако образование частиц коллоидной фракции со сферической формой наблюдается не только при реализации таких методов синтеза, как ионно-плазменный или электрический взрыв проводников. В результате электроискрового процесса часть расплавленного металла может образовывать частицы, которые находятся в нанометровом диапазоне, и при этом иметь характерную для кристаллизации жидкой фазы сферическую форму.

Таким образом, особенности разрушения каждого металла могут быть наглядно продемонстрированы морфологией дисперсной фазы. Например, дисперсные частицы алюминия кроме сферической формы могут иметь кристаллы правильной формы (рис. 2г) или формироваться в виде столбчатых кристаллов толщиной до 10 нм. Тем не менее, несмотря на линейные параметры частиц и их многообразие, следует отметить, что частицы коллоидной фракции металлов преимущественно имеют огранку, характерную для кристаллических образований. Это свидетельствует о принципиально ином механизме их образования, в частности о кристаллизации из паровой фазы. Достаточно узкое распределение образованных частиц по размерам свидетельствует о стабильности условий разрядов от импульса к импульсу и фактически о возможности управляемого получения частиц в заданном диапазоне.

Приведенные закономерности электроискрового процесса, а также экспериментальный и теоретический материал по кинетике разрушения поверхности металлов при электроискровой эрозии дают основания рассматривать уточненную

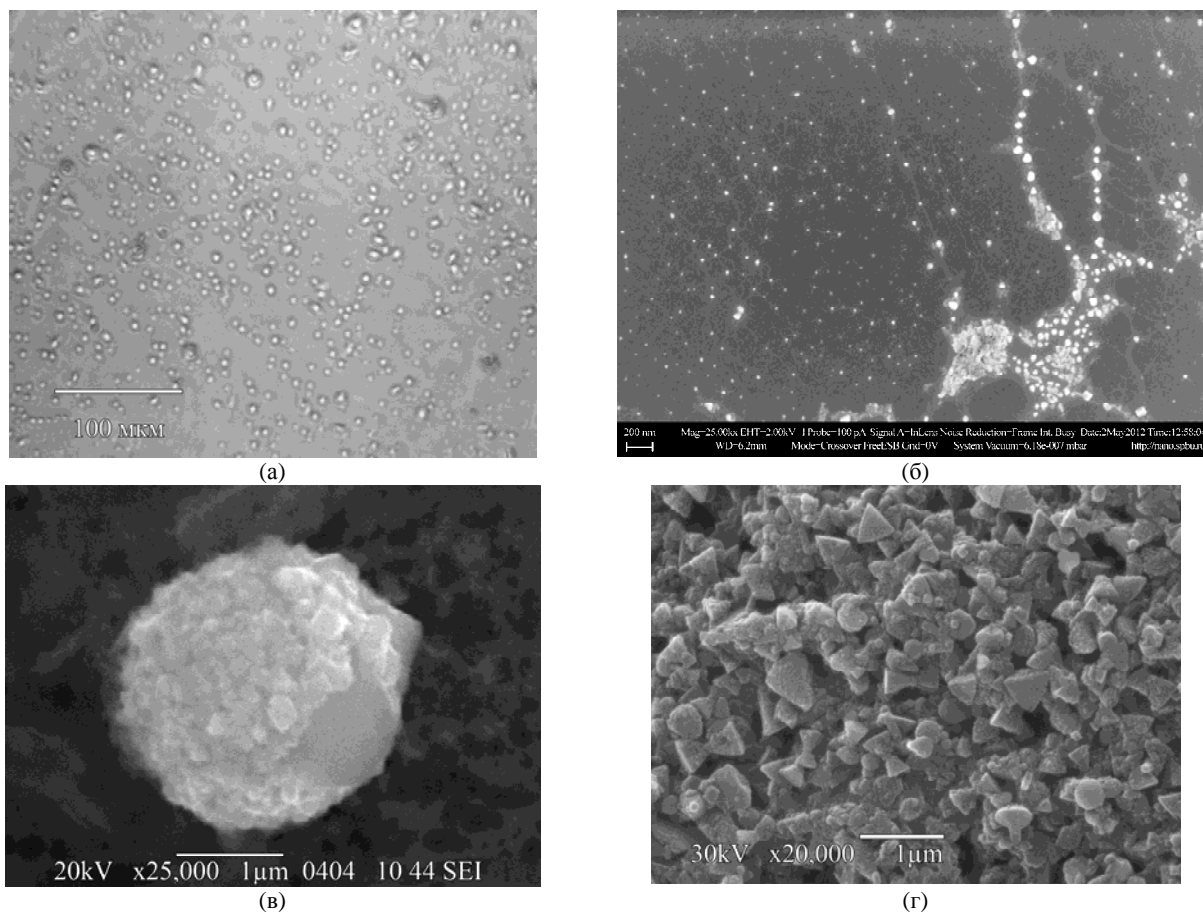


Рис. 2. Микро- и наночастицы алюминия.

феноменологическую модель процесса образования частиц дисперсной фазы, которая наиболее полно отражает механизм получения дисперсного состояния вещества под воздействием высоких температур и в малые промежутки времени. Так, в момент образования сквозного канала проводимости энергия, запасенная в конденсаторе (без учета предыдущей ионизации межэлектродного промежутка, разогрева анода и частичных омических потерь), вводится в плазменный канал. Лавинообразное повышение тока до максимального значения I_{\max} достигается при минимальном значении сопротивления плазменного канала r_{\min} . Максимальная температура T газа в канале повышается до $7 \times 10^3 - 8 \times 10^3$ °С, вызывая интенсивный локальный разогрев и плавление поверхностей гранул с образованием жидкой ванны (рис. 3).

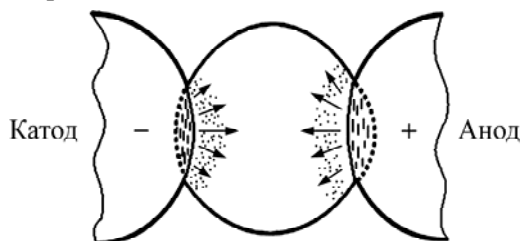


Рис. 3. Фаза плавления поверхности электродов.

Интенсивное расширение канала приводит к падению в нем давления до значений, меньших

атмосферного. В этот момент одна часть расплавленного металла в виде мелких капель эвакуируется из лунки, а другая – переходит в парообразное состояние, заполняя при этом образованный объем канала, и ионизируется (рис. 4). Дальнейшее падение напряжения вызывает прекращение разряда, термализацию плазмы и постепенное охлаждение всего реакционного объема.

Создаются условия для гетерогенной конденсации паров металла на внутренней поверхности стенки канала, где наиболее вероятны процессы кристаллизации твердой фазы (рис. 5) за счет активного теплоотвода с образованием зародышей соответствующих формы и размеров. Процесс заканчивается разрушением газового промежутка и мгновенным заполнением его водой, что приводит к быстрому охлаждению образованных частиц металла.

Вследствие электрической эрозии гранул образуется капельная микрофракция металла (рис. 2а,в), сформированная в результате плавления ограниченной зоны поверхности, и наноразмерная фракция (рис. 2б,г), которая является результатом превращения жидкости в пар с последующей его конденсацией.

Статистическое распределение размера коллоидной фракции определяли на анализаторе Malvern Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments

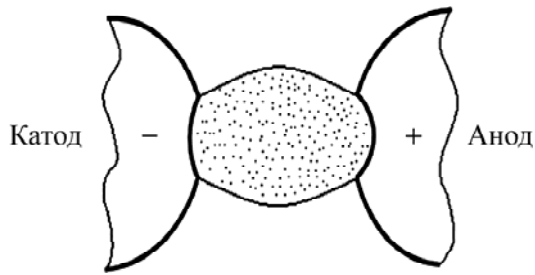


Рис. 4. Фаза испарения жидкой ванны.

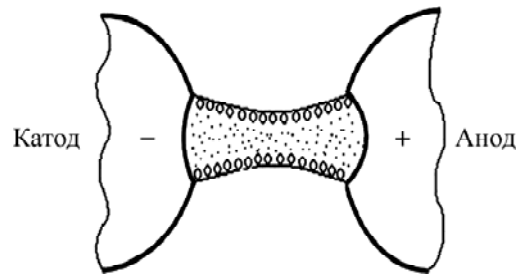
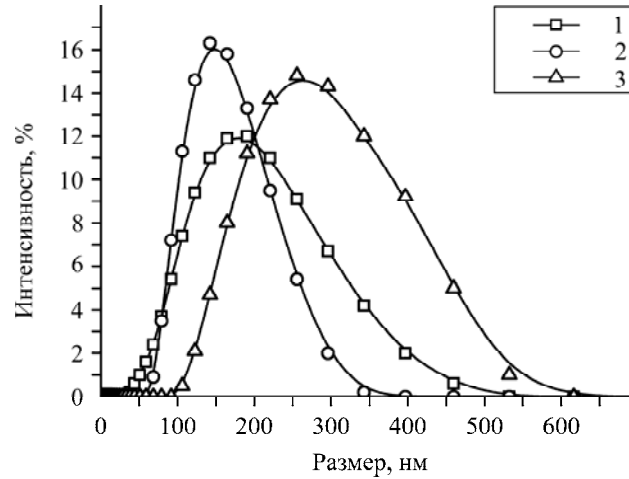
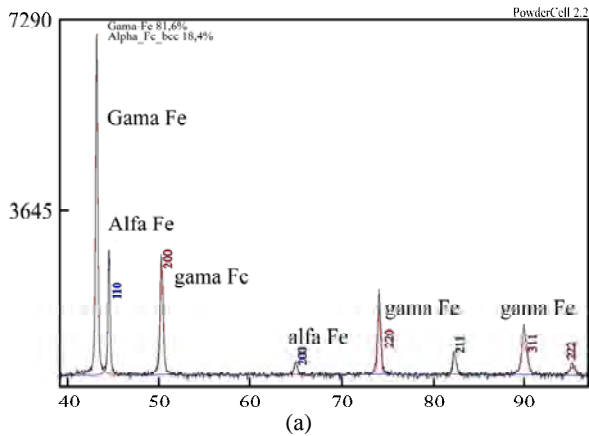
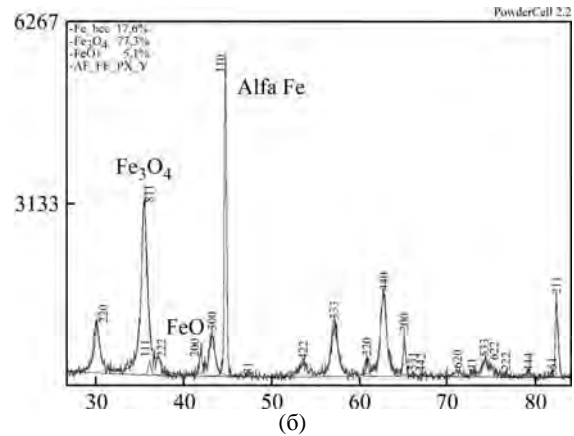


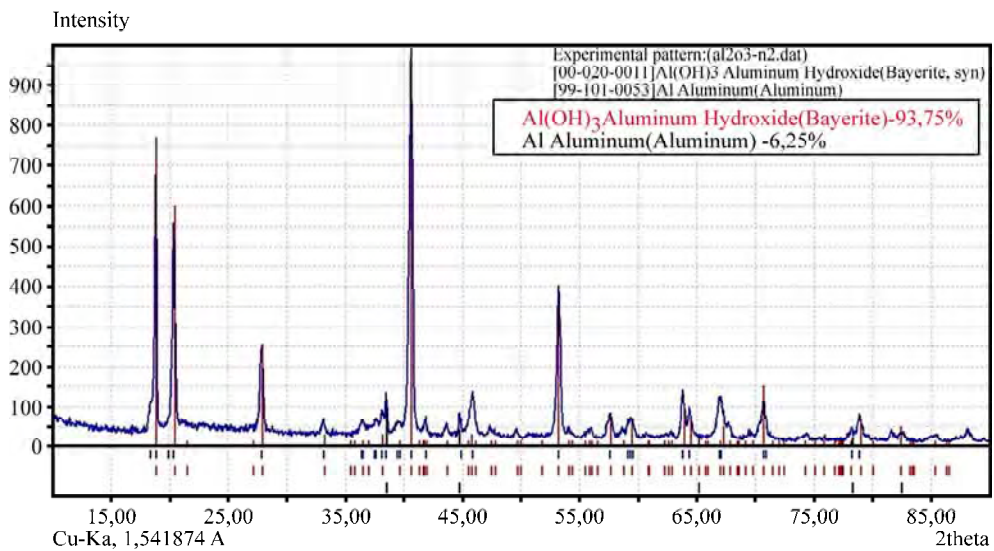
Рис. 5. Фаза конденсации паров металла.

Рис. 6. Изменение размера частиц алюминия, полученных при разных режимах U_0 , В: 1 – 40–60; 2 – 60–80; 3 – 80–100 (для всех режимов $C = 100$ мкФ).

(а)



(б)



(в)

Рис. 7. Дифрактограммы частиц железа (а, б) и гидроксида алюминия (в).

Ltd., Великобритания) с углом детектирования 173° . Все измерения проводили при температуре 25°C (рис. 6). Для контроля повторяемости результатов на каждом образце выполнено не менее трех повторных измерений. Распределения по размерам в единицах интенсивности получены из анализа корреляционных функций с использованием алгоритма General purpose программного обеспечения анализатора Zetasizer Software 6.20.

Параметры разрядного контура, являющиеся главными факторами электроискрового процесса, влияют не только на гранулометрический состав продуктов эрозии. Существенные изменения претерпевает фазовый состав полученных материалов.

Очевидно, что малая продолжительность одного импульса ($50\text{--}100$ мкс) в сочетании с высокой скоростью охлаждения ($8 \times 10^3\text{--}10 \times 10^3$ $^\circ\text{C}/\text{с}$) приводит к неравновесному состоянию и сложному структурно-фазовому составу синтезированных частиц. На примере железа хорошо видно, что фазовый состав зависит от параметров синтеза и изменяется в широком диапазоне. По крайней мере две полиморфные модификации железа регистрируются при фазовом анализе (рис. 7а). Причем обе модификации, скорее всего, существуют одновременно в металлической фазе частиц, поскольку не сепарируются по фракциям в магнитном поле.

Факт существования высокотемпературной модификации железа (γ -железа) при комнатных температурах может быть объяснен при условии соответствующей стабилизации аустенита такими аустенитообразующими элементами, как никель, марганец или углерод, когда точка (температура) аллотропических превращений переходит в область комнатных температур. Однако для исходного химического состава железных гранул (армко-железа) подобные процессы нереальны. Даже если предположить определенные флуктуации по углероду или марганцу (постоянным примесям армко-железа), их малое количество не согласуется с большим весовым содержанием высокотемпературной модификации. В связи с этим образование и существование метастабильной фазы γ -железа может быть объяснено только сверхкритическими условиями синтеза таких частиц. Данные обстоятельства дополнительно подтверждают термодинамически неравновесное состояние частиц, которые являются результатом сверхвысоких скоростей охлаждения (10^4 $^\circ\text{C}/\text{с}$) при своих малых размерах.

Статистический анализ гранулометрического состава и морфологических характеристик полученных частиц показывает, что каждый металл, в том числе алюминий, имеет специфические осо-

бенности образования дисперсной фазы с учетом теплофизических свойств, в первую очередь температуры и теплоты агрегатных преобразований. Рентгеноструктурные исследования дисперсной фазы алюминия (рис. 7в) показали наличие двух фаз – орторомбическую модификацию Al в количестве 6,25% и моноклинную $\text{Al}(\text{OH})_3$ в количестве 93,75%. Соотношение образующихся фаз, как и гранулометрический состав, будет определяться параметрами разрядного контура.

ВЫВОДЫ

1. В результате реализации подводного электроискрового разряда между токопроводящими гранулами в зависимости от параметров разрядного контура формируется дисперсная фаза, которая находится в микро- и нанодиапазоне. Микрофракция является результатом плавления поверхности металлических гранул с последующей кристаллизацией и имеет размеры $10\text{--}100$ мкм. Нанофракция – результат плавления и испарения с последующей конденсацией паровой фазы со средними размерами в диапазоне $10\text{--}150$ нм.

2. Предложенная физическая модель образования дисперсной фазы в подводном искровом разряде основывается на анализе вероятных каналов диссипации энергии, генерируемой разрядным конденсатором. Полученные данные свидетельствуют, что оптимальным направлением диссипации энергии для образования наноразмерных фракций является трансформация подавляющей части энергии разрядного канала в тепловую с последовательными агрегатными превращениями: твердая–жидкая–паровая–твердая фазы.

3. Установленные закономерности процесса искроэрозионного диспергирования металлов в воде могут быть в полной мере реализованы при разработке новых технологических принципов получения седиментационно и коагуляционно устойчивых водных дисперсий металлов, а также изучения состояния и физических свойств полученных коллоидных растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лазаренко Б.Р., Лазаренко Н.Н. Современный уровень развития электроискровой обработки металлов и некоторые научные проблемы этой области. *Электроискровая обработка металлов. Труды ЦНИЛ-ЭЛЕКТРОМ АН СССР*. М.: Изд-во АН СССР, (вып. 1). 1957. С. 3–37.
2. Золотых Б.Н. О физической природе электроискровой обработки металлов. *Электроискровая обработка металлов*. (вып. 1). М.: Наука, 1957. С. 38–69.
3. Щерба А.А., Захарченко С.Н., Лопатько К.Г., Шевченко Н.И., Ломко Н.А. Разрядно-импульс-

ные системы производства нанокolloидных растворов биологически активных металлов методом ОЭИД. *Труды ин-та электродинамики НАН Украины*. 2010, (26), 152–160.

4. Veklich A.N., Lopatko K.G., Aftandilyants Y.G., Zakharchenko S.N., Boretskij V.F. Nanoparticle Generation by Plasma-erosion Discharge in Liquid Environment. *Proceeding VII International Conference Plasma Physics and Plasma Technology*. Minsk, Belarus, September 17–21, 2012, Contributed papers, V. II. P. 495–498.
5. Лопатько К.Г., Афтандиянц Е.Г., Зауличний Я.В., Капец М.В. Структура и свойства наночастиц, полученных электроискровой обработкой меди и серебра. *Металловедение и обработка металлов*. 2009, (3), 57–62.
6. Щерба А.А., Захарченко С.Н., Лопатько К.Г., Афтандиянц Е.Г. Анализ методов повышения эффективности электроэрозионной коагуляции при очистке водных сред. *Техническая электродинамика. Тематический выпуск. Силовая электроника и энергоэффективность*. 2008, (2), 120–125.

Поступила 10.04.13

После доработки 24.09.13

Summary

A physical model of metal nanoparticles formation during electric spark dispersion in water is presented. The morphology and phase-structural composition of particles has been studied.

Keywords: electric-spark dispersion, metal nanoparticles, physical discharge processes, colloidal solutions.