

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ И МЕЗОСКОПИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

PACS numbers: 52.80.Wq, 61.43.Gt, 62.23.St, 81.07.Wx, 81.20.-n, 83.50.Uv, 83.85.-c

Электроискровое диспергирование металлических материа- лов. II. Влияние физико-химических и кинетических факторов на распределение частиц по размерам

А. И. Устинов, А. Е. Перекос*, С. Н. Захарченко**, О. Ф. Бойцов*,
В. З. Войнаш*, В. П. Залуцкий*

*Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины,
ул. Казимира Малевича, 11,
03150 Киев, Украина*

**Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Академика Вернадского, 36,
03142 Киев, Украина*

***Институт электродинамики НАН Украины,
просп. Победы, 56,
03057 Киев, Украина*

Методами оптической гранулометрии и рентгеноструктурного анализа изучено влияние физико-химических и кинетических факторов на гранулометрический состав порошков, полученных методом электроискрового диспергирования в различных диэлектрических жидкостях: дистиллированной воде, этиловом спирте, керосине и глицерине. Установлено, что распределение по размерам искроэрозионных частиц зависит от длитель-

Corresponding author: Serhiy Mykolayovych Zakharchenko
E-mail: snzakhar@ukr.net

*E. O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S. of Ukraine,
11 Kazymyr Malevych Str., UA-03150 Kyiv, Ukraine*

**G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

***Institute of Electrodynamics, N.A.S. of Ukraine,
56 Peremohy Ave., UA-03057 Kyiv, Ukraine*

Citation: A. I. Ustinov, A. O. Perekos, S. M. Zakharchenko, O. F. Boytsov,
V. Z. Voynash, and V. P. Zalutsky, Electrospark Dispersion of Metal Materials.
II. Influence of the Physicochemical and Kinetic Factors on a Particle Size
Distribution, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 11: 1539–1558 (2018)
(in Russian), DOI: 10.15407/mfint.40.11.1539.

ности процесса диспергирования, перемешивания рабочей жидкости, ультразвуковой обработки суспензии и механической обработки порошков. Показано, что влияние физических параметров рабочей жидкости и материала электродов на гранулометрический состав порошков не является определяющим; от них зависит только кинетика роста размеров частиц в процессе их получения. Показано, что изменение дисперсных характеристик порошков определяется процессами агломерации и агрегации высокодисперсных частиц в рабочей жидкости и факторами, влияющими на эти процессы.

Ключевые слова: электроискровое диспергирование, высокодисперсные частицы, распределение частиц по размерам, оптическая гранулометрия, рентгеноструктурный анализ.

Методами оптичної гранулометрії та рентгеноструктурної аналізи вивчено вплив фізико-хімічних і кінетичних чинників на гранулометричний склад порошків, одержаних методом електроіскрового диспергування в різних діелектричних рідинах: дистильованій воді, етиловому спирті, гасі та гліцерині. Встановлено, що розподіл за розмірами іскроерозійних частинок залежить від тривалості процесу диспергування, перемішування робочої рідини, ультразвукового оброблення суспензії та механічного оброблення порошків. Показано, що вплив фізичних параметрів робочої рідини та матеріалу електрод на гранулометричний склад порошків не є визначальним; від них залежить лише кінетика зростання розмірів частинок у процесі одержання їх. Показано, що зміна дисперсних характеристик порошків визначається процесами агломерації й агрегації високодисперсних частинок у робочій рідині та чинниками, що впливають на ці процеси.

Ключові слова: електроіскрове диспергування, високодисперсні частинки, розподіл частинок за розмірами, оптична гранулометрия, рентгеноструктурна аналіза.

The Al, Cu, Fe and Sn powders obtained by means of the method of electrospark dispersion in different dielectric mediums such as distilled water, ethanol, kerosene and glycerine are investigated. Influence of the physicochemical and kinetics factors on granulometric composition of powders is studied by optical granulometry method and x-ray analysis. As revealed, a particle size distribution depends on time of dispersion process, intermingling of working liquid, ultrasonic treatment of suspension, and mechanical treatment of powders. The physical parameters of working liquid and electrode material do not determine granulometric composition of powders; there is their influence on kinetics of a particles size rise during a fabrication process only. As shown, change of powder dispersion characteristics is determined by processes of agglomeration and aggregation of fine-grained particles in working liquid as well as factors influencing on these processes.

Key words: electrospark dispersion of metals, superfine particles, optical granulometry, x-ray analysis, particle size distribution.

(Получено 19 января 2018 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Метод электроискрового диспергирования (ЭИД) является одним из весьма перспективных методов получения высокодисперсных порошков металлов и сплавов [1]. Высокие температуры и давления, которым подвергается материал в процессе ЭИД, а также высокие скорости охлаждения (до 10^8 К/с) продуктов эрозии и их активное взаимодействие с диэлектрической жидкой средой обеспечивают получение порошков с широким спектром фазово-структурных состояний и физико-химических свойств [1–8].

Структурное состояние, фазовый состав и дисперсность электроэрозионных порошков зависят от многих технологических и физико-химических факторов: энергии, длительности и частоты следования разрядных импульсов, химического состава, конструкции и структуры электродов, физико-химических свойств и химического состава диэлектрической жидкости, геометрических параметров технологического аппарата диспергирования и др. [1–26].

В предыдущей нашей работе [27] было изучено влияние одного из технологических параметров — скорости потока рабочей жидкости на дисперсность порошков, полученных методом ЭИД.

Проведённые исследования показали, что содержание мелкой и крупной фракций высокодисперсных порошков, полученных методом объёмного электроискрового диспергирования, зависит от скорости потока рабочей жидкости. Показано, что с ростом скорости потока рабочей жидкости увеличивается дисперсность порошков. Изменяются также и другие характеристики распределения частиц по размерам. В ряде случаев зависимости субмикронной фракции эрозионных частиц от скорости потока рабочей жидкости имеют вид ступенчатой функции. Предполагается, что изменения дисперсных характеристик порошков обусловлены процессами, которые происходят в активной зоне разрядной камеры в процессе их получения.

Основываясь на этом, можно предположить, что фазовый состав, структурное состояние и дисперсность высокодисперсных частиц (ВДЧ) также могут зависеть от протекания вторичных процессов, которыми сопровождается ЭИД материалов в рабочей жидкости: попадание ранее образовавшихся частиц в зону плазменного канала при последующих искровых разрядах; воздействие на частицы ударных гидродинамических волн, которые возникают в рабочей жидкости при искровых разрядах; бомбардировка ранее сформированных частиц другими частицами, которые формируются при последующих искровых разрядах; коагуляция частиц, которая практически всегда имеет место в ансамблях частиц, взвешенных в жидкой среде.

Целью настоящей работы является исследование влияния химического состава рабочей жидкости, материала электродов и дли-

тельности процесса диспергирования на распределение частиц по размерам и их структурные характеристики.

2. МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ И ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Порошки получали в режиме одноканального искрового разряда на лабораторной установке, собранной на базе станка 4В721 для электроэрозионной обработки материалов [28] с одним вибрирующим электродом. Начальное напряжение между электродами составляло $U_0 = 160$ В, ёмкость рабочего конденсатора $C = 5$ мкФ, действующее значение разрядного тока $I = 2$ А. Исследование влияния химического состава рабочей жидкости проводили на частицах сплава Fe–50%Ni. В качестве рабочей жидкости использовали дистиллированную воду, этиловый спирт, керосин и глицерин. Изменение характеристик порошков в зависимости от материала и времени диспергирования исследовали на порошках железа, алюминия, меди и олова, полученных в этаноле. Длительность процесса диспергирования изменяли в диапазоне от 3 до 60 мин.

Распределение частиц порошков по размерам определяли с помощью оптического микроскопа Neophot-2. Из каждой порции полученного порошка отбирали выборку из 10 проб, для каждой из которых получали не менее 10 изображений при увеличении оптической системы от 400 до 1000 крат. Увеличение выбирали таким образом, чтобы достичь максимального значения числа объектов в поле изображения без потери глубины резкости. Статистическую обработку изображений, полученных в цифровом формате, проводили с помощью стандартной программы анализа изображений материаловедческого комплекса SIAMS. Определение характеристик микроструктуры частиц порошков было выполнено рентгенодифракционным методом. Рентгенодифракционные картины получали в режиме θ – 2θ на дифрактометре ДРОН-4 в излучении CoK_α .

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Изучение влияния рабочей среды на структурное состояние высокодисперсных порошков

Для исследования влияния химического состава диэлектрической жидкости на структурное состояние и фазовый состав порошков сплава Fe–Ni использовали этиловый спирт, дистиллированную воду, керосин и глицерин, коэффициент теплопроводности λ которых изменяется от 0,142 до 0,556 Вт/м·г, а коэффициент вязкости η — от 0,001 до 1,48 кг/м·с. Значения указанных выше параметров

используемых в экспериментах жидкостей, а также характеристики размеров и структуры частиц порошков представлены в табл. 1.

Распределения частиц по размерам в порошках сплава Fe–50% Ni, полученных в этиловом спирте, воде, керосине и глицерине, показаны на рис. 1.

Полученные в результате прямых экспериментов данные, свидетельствуют о том, что в исследованных режимах химический состав рабочей жидкости слабо влияет на средние размеры ВДЧ. Из приведённых данных о структурном состоянии порошков, полученных в различных средах, можно также сделать вывод о том, что на размер кристаллитов в частицах более существенное влияние оказывает вязкость диэлектрической жидкости, чем её теплопроводность. Так, при использовании этилового спирта и керосина, которые обладают достаточно малыми значениями η , получены частицы, размер кристаллитов в которых заметно меньше, чем в частицах по-

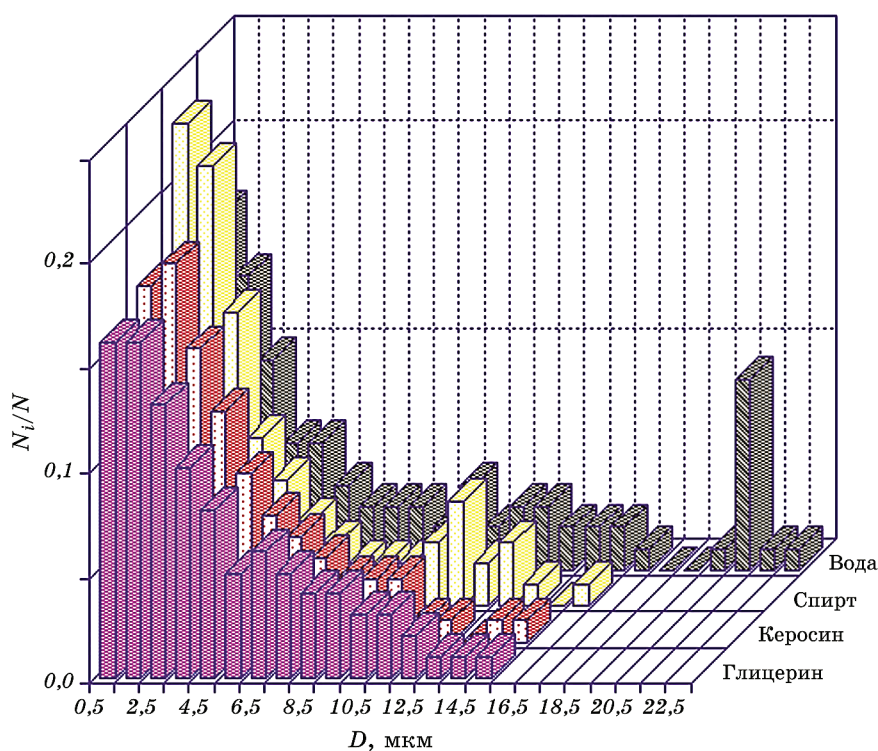


Рис. 1. Распределения частиц по размерам в порошках сплава Fe–50% Ni, полученных при одних и тех же режимах одноканального метода диспергирования в разных диэлектрических жидкостях.

Fig. 1. Size distributions of particles of the Fe–50% Ni alloy powders produced in different working liquid by the same regime of one canal dispersion method.

ТАБЛИЦА 1. Характеристики размеров и структуры частиц порошков сплава Fe–50%Ni, полученных в разных диэлектрических жидкостях.**TABLE 1.** Size and structure characteristics of particles of the Fe–50%Ni alloy powders produced in different dielectric liquids.

Рабочая жидкость	λ , Вт/м·г	η , кг/м·с	Средний размер		Фазовый состав (γ -фаза)	Дисперсия распределения
			частиц D , мкм	кристаллитов D , нм		
Керосин	0,142	0,0010	6,0	γ -фаза – 50	Fe ₃ C, Ni ₃ C	12,7
Спирт	0,184	0,0012	7,0	γ -фаза – 30	Fe ₃ C, Ni ₃ C	17,8
Вода	0,566	0,10	7,5	γ -фаза – 80, FeO – 55	FeO	51,9
Глицерин	0,285	1,48	5,0	γ -фаза – 90	Fe ₃ C, Ni ₃ C	19,9

рошков, полученных в воде и глицерине. Возможно, это обусловлено тем, что при скоростях выброса частиц с поверхности электродов при искровом разряде 10^2 – 10^3 м/с [29] охлаждение частиц будет происходить за счёт конвективного теплообмена с окружающей средой. Интенсивность такого теплообмена, а, следовательно, и скорость охлаждения будут зависеть не только от теплопроводности, но и от других физических свойств рабочей жидкости: теплоёмкости, плотности, вязкости, удельной теплоты фазовых переходов, температуропроводности и т.п. [30]. По-видимому, увеличение скорости охлаждения частиц при уменьшении вязкости среды на 2–3 порядка (при использовании этилового спирта и керосина) оказывается более существенным, чем увеличение теплопроводности в 2–3 раза (при использовании дистиллированной воды и глицерина).

Результаты экспериментов, приведённые в табл. 1 и на рис. 1, а также результаты работ [8, 12, 14, 21] свидетельствуют о том, что ВДЧ, полученные в жидких средах разного химического состава имеют разный фазовый состав. Следует также отметить, что оксиды, карбиды и другие соединения атомов металлов с атомами, входящими в химический состав жидких сред, как правило, располагаются на поверхности ВДЧ. Разный фазовый и элементный состав поверхностных слоёв ВДЧ может привести к отличию термодинамических условий на поверхности раздела между ВДЧ и жидкой средой (величина поверхностной энергии, электрокинетический потенциал, степень смачиваемости и др.), которые в свою очередь могут оказать влияние на процессы агломерации и агрегации ВДЧ.

3.2. Изучение влияния длительности процесса диспергирования на гранулометрический состав высокодисперсных порошков

В качестве материалов для исследования кинетики диспергирова-

ния были выбраны гранулы чистого железа и меди. На рисунке 2 показано изменение величины среднего размера частиц порошков в зависимости от длительности процесса диспергирования. Видно, что увеличение длительности диспергирования от 5 до 60 мин, приводит к увеличению среднего размера D частиц порошков железа от 2,6 до 4,5 мкм, соответственно. Средний размер частиц медных порошков изменяется от 1,4 мкм при $t = 3$ мин до 5 мкм при $t = 60$ мин. Следует также обратить внимание на то, что для обоих металлов характерно явление «насыщения» в изменении размера частиц с ростом длительности диспергирования, о чём свидетельствует наличие «палочки» на зависимостях $D(t)$ при больших значениях длительности диспергирования (рис. 2).

Заметим, что при фиксированных параметрах режимов ЭИД в одной и той же диэлектрической жидкой среде закономерности изменения размеров порошков не существенно зависят от химического состава диспергируемого материала. Действительно, для обоих материалов зависимости среднего размера частиц порошков от длительности диспергирования описывается кривой с насыщением (рис. 2), например, функцией на основе экспоненты. Можно предположить, что такой характер изменения среднего размера частиц в процессе диспергирования обусловлен установлением динамического равновесия между процессами, приводящими к образованию мелких фракций порошка, а именно: фрагментацией крупных частиц на более мелкие под действием гидродинамических ударов или попаданием частиц в плазменный канал разряда и, с другой стороны, процессами, приводящими к формированию крупных частиц в результате объединения мелких частиц в единый конгломерат,

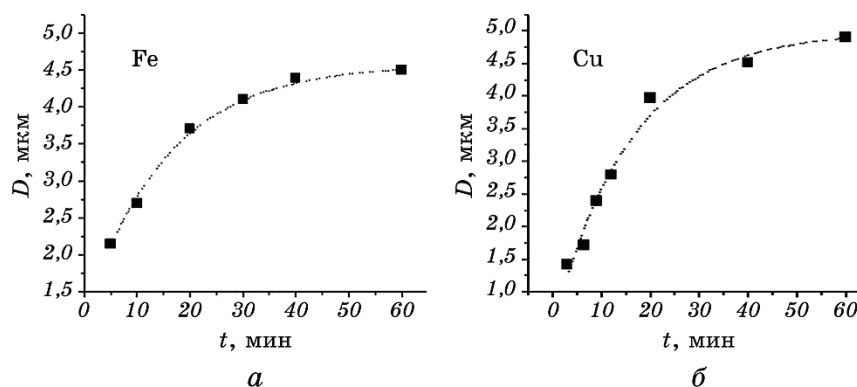


Рис. 2. Зависимости средних размеров D частиц порошков железа (а) и меди (б) от времени диспергирования t .

Fig. 2. Dependence average sizes of iron (а) and copper (б) powder particles on dispersion time t .

сплавление частиц, а также конденсацией паровой и жидкой фаз металла на поверхности частиц.

Это означает, что продукты диспергирования представляют собой как индивидуальные частицы, так и вторичные образования – агломераты и агрегаты. Находясь в зоне реакции, они испытывают вторичное воздействие — гидродинамические удары, соударение, как с твёрдыми, так и с жидкими частицами. При большой плотности частиц в активной зоне возможно также взаимодействие непосредственно с плазменным каналом. Вероятность этих процессов пропорциональна числу образовавшихся частиц и времени их нахождения в зоне реакции. При отсутствии протока жидкости, выход частиц из активной зоны определяется только процессами седиментации, на которые накладывается стохастическая компонента, обусловленная гидродинамическими ударами. В этом случае распределение плотности вероятности вторичных взаимодействий будет описываться законом Пуассона с общей формулой [31]:

$$P = \frac{a^n}{n!} \exp(-a), \quad (1)$$

где n — счётное число случайных событий, a — математическое ожидание.

Применительно к рассматриваемому случаю, плотность вероятности будет следующей:

$$P = 1 - \exp(-t/\tau), \quad (2)$$

где t — время свободного пробега ВДЧ, τ — длительность паузы между двумя соседними разрядными импульсами, порядка 200 мс. Из этой зависимости следует, что чем меньше скорость движения частиц в зоне с одинаковой плотностью частиц в единице объёма, тем больше вероятность для частицы подвергнуться либо воздействию гидродинамического удара, либо непосредственно попасть в зону плазменного канала. Далее, если плотность потока отдельных частиц в единице объёма λ , а площадь поверхности вторичных образований S , то полная вероятность вторичных взаимодействий типа частица–частица будет следующей:

$$P = 1 - \exp(-\lambda S) + [1 - \exp(-t/\tau)]. \quad (3)$$

Для заданной длительности процесса и средних размеров получаемых частиц, эта величина порядка 0,99. Таким образом, можно констатировать, что при отсутствии протока жидкости, распределение продуктов диспергирования по классам размеров будем иметь большую дисперсию, что обусловлено большой вероятностью воздействия на них гидродинамических ударов и вероятностью со-

ударения частиц между собой.

Процесс объединения мелких частиц в более крупные за счёт указанных выше механизмов может происходить также путём коагуляции. Этот механизм предусматривает наличие заметной подвижности частиц в среде, их взаимные столкновения, в результате чего формируются агломераты частиц, которые постепенно превращаются в новые большие частицы. Классическое уравнение кинетики коагуляции имеет вид [32, 33]:

$$\frac{dN}{dt} = -\kappa N^2, \quad (4)$$

где N — количество частиц в единице объёма, κ — константа коагуляции, которая в случае броуновского движения частиц выражается формулой:

$$\kappa = 4kT/3\eta, \quad (5)$$

где η — вязкость дисперсной среды, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

Решение уравнения (4) приводит к зависимости N от t вида:

$$N = N_0/(1 + \kappa N_0 t), \quad (6)$$

а средний диаметр частиц будет увеличиваться согласно формуле:

$$\bar{D}^3 = \bar{D}_0^3 + 8(kTc/h)t, \quad (7)$$

где c — объёмная доля частиц в дисперсионной среде.

Таким образом, средний диаметр частиц за счёт их коагуляции увеличивается пропорционально корню кубическому от длительности процесса диспергирования.

На рисунке 3 представлена зависимость D^3 для частиц Fe и Cu от длительности процесса их получения в этаноле. Видно, что эти зависимости для ВДЧ Fe, и для ВДЧ меди действительно имеют линейный характер в интервале $5 < \tau < 30$ минут. Отклонение от линейной зависимости в области $\tau < 5$ минут можно объяснить малой концентрацией частиц в дисперсионной жидкости и, соответственно, низкой скоростью коагуляционных процессов. Нарушение линейной зависимости для $\tau > 30$ минут, по-видимому, связано с седиментацией частиц в поле сил тяжести, роль которой возрастает при увеличении размеров ВДЧ. Как показали последующие расчёты, критический размер (выше которого становится существенной роль седиментации) для ВДЧ железа и меди составляет $\cong 3,5$ мкм, что согласуется с экспериментальными результатами, представленными на рис. 3. Таким образом, отклонение зависимости $D^3(\tau)$ от ли-

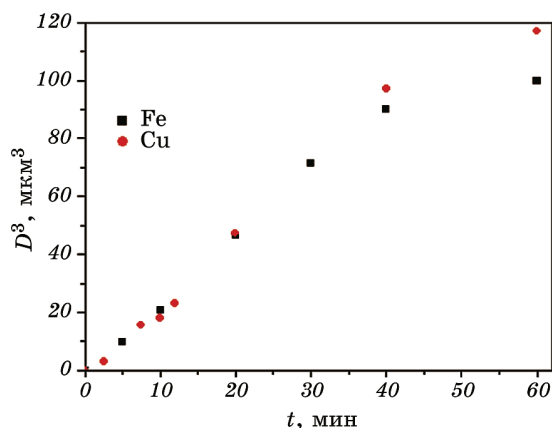


Рис. 3. Кинетика коагуляции ВДЧ меди и железа, полученных в этаноле.

Fig. 3. Coagulation kinetics of dispersed particles produced in ethanol.

нейной, вероятнее всего, объясняется седиментационными процессами, которые при $D > 3,5$ мкм приводят к уходу ВДЧ из активной зоны разрядной камеры в результате оседания на дно и прекращению их участия в коагуляционных процессах.

3.3. Влияние материала электродов на кинетику диспергирования

Для выяснения механизма формирования искроэрозионных частиц их получали при разной длительности процесса диспергирования металлов и сплавов, плотность и температура плавления которых существенно отличались (табл. 2). На рисунке 3 приведены результаты исследований размеров эрозионных частиц, полученных при минимальной t_{\min} и максимальной t_{\max} длительности процесса диспергирования (когда средний размер частиц уже слабо зависит от

ТАБЛИЦА 2. Характеристики металлов и их частиц.

TABLE 2. Characteristics of metals and their particles.

Металл	Al	Cu	Fe	Sn
Температура плавления, °C	660	1083	1537	232
Плотность, кг/м ³	2,7	8,9	7,9	7,3
Средний размер при t_{\min} , мкм	1,1	1,4	2,1	3,4
Средний размер при t_{\max} , мкм	4,1	4,4	4,1	3,7

длительности процесса их получения).

Некоторые характеристики исследованных металлов и их частиц приведены в табл. 2.

Из сравнения приведённых на рис. 4 гистограмм следует, что с увеличением длительности процесса диспергирования t увеличивается число крупных частиц (более 5 мкм). Характерной особенностью распределений частиц по размерам при больших значениях t , для которых наблюдается насыщение зависимостей $D(t)$, является

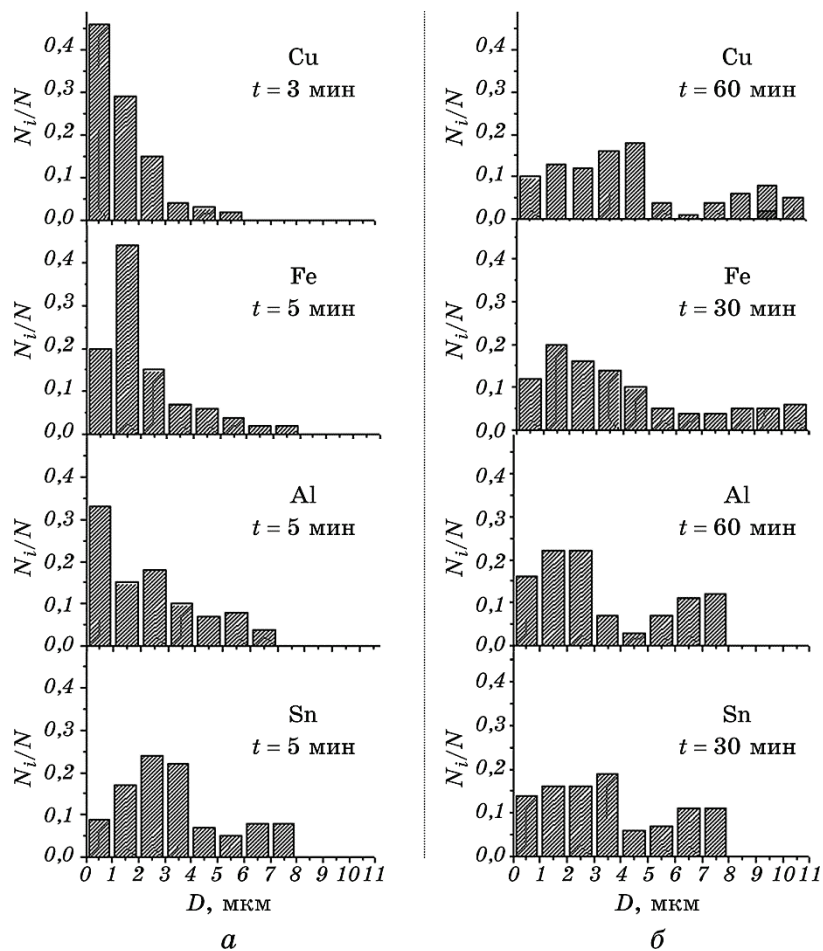


Рис. 4. Распределения частиц по размерам в порошках различных металлов на ранней (слева) и поздней (справа) стадиях процесса диспергирования.

Fig. 4. Size distribution of particles different metals on initial (left) and final (right) stages of dispersion.

их бимодальность. Это можно трактовать как образование агломератов и агрегатов из первичных частиц на поздних стадиях процесса диспергирования.

На рисунке 5 приведены кинетические кривые изменения среднего размера частиц искроэрозионных порошков исследованных металлов (табл. 2).

В зависимостях $D(t)$ можно выделить два временных интервала: на первом происходит заметное изменение среднего размера частиц, на другом, который соответствует состоянию «насыщения», размер частиц порошков практически не изменяется с ростом длительности процесса диспергирования. При этом характер кривых зависит от типа диспергируемого материала. Так, для олова выход среднего размера частиц на насыщение происходит за более короткий период времени, после чего размеры частиц остаются приблизительно одинаковыми в течение всего времени диспергирования. Для алюминия, напротив, даже при длительности диспергирования $t = 120$ мин зависимость $D(t)$ не достигает «насыщения».

Средние размеры частиц на стадии «насыщения» исследуемых металлов отличаются незначительно, а тангенс угла наклона зависимости $D(t)$ на первом интервале заметно зависит от материала диспергирования. Можно предположить, что начальный наклон на кинетических кривых изменения среднего размера, определяющийся скоростью агломерации, зависит от состояния поверхности частиц и их электрокинетического потенциала в исследуемой дисперсионной среде. Для активно взаимодействующих со средой материалов, как в случае с алюминием, на поверхности частиц обра-

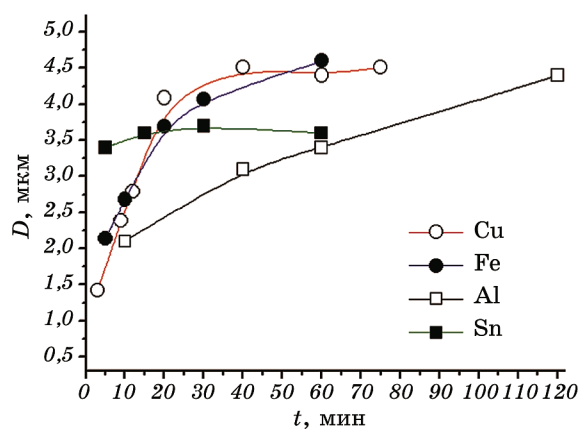


Рис. 5. Зависимости средних размеров частиц порошков меди, железа, свинца и алюминия от времени диспергирования в этаноле.

Fig. 5. Dependence of average particle sizes of copper, iron, lead and aluminum powders on dispersion time in ethanol.

зуются химические соединения, препятствующие их агломерации, и частицы могут приобретать значительный по модулю электрокинетический потенциал. В таких случаях процесс выхода среднего размера на насыщение будет замедляться. С этой точки зрения, олово — наиболее стойкий по отношению к этиловому спирту элемент, т.к. процесс выхода среднего размера на насыщение происходит за очень короткое время диспергирования (уход атомов с поверхности частиц в дисперсионную среду в результате взаимодействия с ней незначителен, что определяет малую по модулю величину электрокинетического потенциала). Вместе с тем не следует исключать и другие причины, которые могут влиять на скорость течения процесса агломерации различных материалов, а именно величину поверхностной энергии, скорость образования первичных частиц и их величину при постоянных параметрах электрических разрядов.

Следует обратить внимание на то, что размеры частиц, соответствующие выходу зависимостей $D(t)$ на насыщение, имеют тенденцию к увеличению при уменьшении плотности материала. По нашему мнению, такую тенденцию можно объяснить конкуренцией процессов седиментации и броуновского движения. Конкуренция этих процессов тоже может привести к выходу на насыщение зависимостей размеров частиц от длительности процесса диспергирования. Это обусловлено тем, что при увеличении размеров частиц будет усиливаться роль процесса седиментации и эрозионные частицы, размеры которых больше некоторого критического значения $D_{кр}$, будут быстро уходить из активной зоны разрядной камеры (тем быстрее, чем больше их размер).

Установившаяся скорость седиментации ВДЧ v_0 в вязкой жидкости определяется выражением [34]:

$$v_0 = \frac{(\rho - \rho_{ж})}{\eta} \frac{2R^2 g}{9}, \quad (8)$$

где ρ — плотность материала частиц, $\rho_{ж}$ — плотность рабочей жидкости, g — ускорение свободного падения, η — коэффициент вязкости жидкости. Из (8) следует, что с увеличением плотности ВДЧ будет возрастать и скорость их оседания, что в свою очередь приведёт к уменьшению времени их нахождения в активной зоне разрядной камеры и вероятности вторичных процессов согласно (2) и (3), которые приводят к росту размеров ВДЧ на стадии насыщения кривых $D(t)$.

Формула (8) позволяет также оценить критический размер ВДЧ $D_{кр}$, выше которого преобладающее воздействие оказывают седиментационные процессы, а ниже — тепловое (броуновское) движение. Динамическое равновесие наступает при равенстве энергий теплового (броуновского) и направленного (седиментационного) движений:

$$\frac{m\nu^2}{2} = \frac{3}{2}kT, \quad (9)$$

где m — масса ВДЧ. Для частиц сферической формы радиусом R и объёмом $V = 4\pi R^3/3$ с использованием (4) последнее равенство можно преобразовать:

$$m\nu^2 = \rho V\nu^2 = \frac{4}{3}\pi\rho R^3 \left(\frac{2\Delta\rho R^2 g}{9\eta} \right)^2 = \frac{16\pi}{243} \frac{\rho(\Delta\rho g)^2 R^7}{\eta^2} = 3kT,$$

откуда:

$$R_{\text{кр}} = \sqrt[7]{\frac{729\eta^2 kT}{16\pi^2 \rho(\Delta\rho g)^2}} \quad (10)$$

Формула (10) позволяет оценить критический радиус частиц для разных материалов. Так, для ВДЧ железа при $T = 300$ К получаем $R_{\text{кр}} \approx 4$ мкм. Это означает, что для ВДЧ железа с $R > 4$ мкм броуновское движение не оказывает существенного влияния на динамическое поведение ВДЧ, и они будут постепенно оседать в поле сил тяжести, выходя из активной зоны разрядной камеры. Следует отметить, что расчётное значение $R_{\text{кр}}$ для ВДЧ железа близко к тому, которое наблюдается экспериментально (согласно рис. 3 и 5 это значение равно примерно 2,5–3 мкм). Из формулы (10) также следует, что значение $R_{\text{кр}}$ растёт при уменьшении плотности материала ВДЧ, что находится в соответствии с зависимостями $D(t)$ меди, железа и алюминия.

3.4. Влияние механического и ультразвукового перемешивания на распределение частиц по размерам

Важно отметить, что объединение более мелких ВДЧ в более крупные будет происходить в результате, как агломерации (слипания), так и их агрегации (сплавление).

Если наши представления о влиянии вторичных процессов на дисперсные характеристики ВДЧ верны, то на процессы агломерации и агрегации будут влиять механическое (или ультразвуковое) перемешивание рабочей жидкости при получении ВДЧ или механическая обработка уже полученных порошков.

Существенное влияние может оказывать также концентрация ВДЧ в рабочей жидкости, от которой зависит вероятность вторичных процессов.

На рисунке 6 показаны распределения частиц по размерам в порошках меди, полученных без перемешивания (рис. 6, а) и с перемешиванием суспензии (рис. 6, б) при одной и той же длительности диспергирования.

Из сравнения этих двух распределений следует, что перемешивание суспензии во время диспергирования приводит к уменьшению средних размеров полученных порошков за счёт уменьшения количества крупных частиц. Концентрация частиц в рабочей жидкости также существенно влияет на их распределение по размерам. Этот результат следует из сравнения распределения частиц по размерам в порошках, полученных при постоянном объёме жидкости (возрастание концентрации частиц со временем), и при постоянном увеличении объёма жидкости пропорционально длительности диспергирования концентрация частиц уменьшается по сравнению с предыдущим случаем.

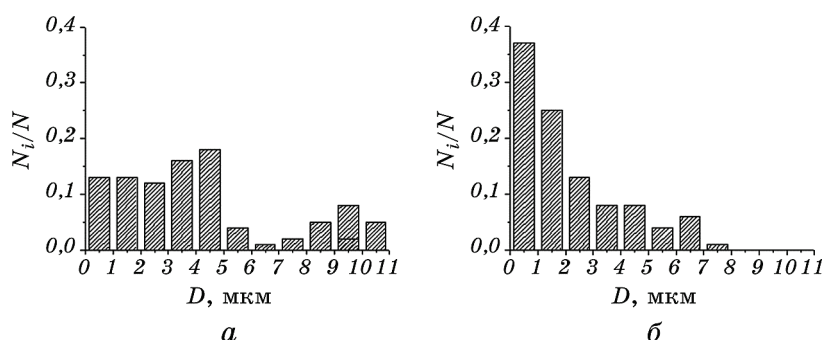


Рис. 6. Распределения частиц по размерам в порошке меди, диспергированном в течение 60 мин без перемешивания (а) и с перемешиванием (б) рабочей жидкости.

Fig. 6. Size distribution of copper powder particles, dispersed for 60 min with stirring (a) and without it (b) of working liquid.

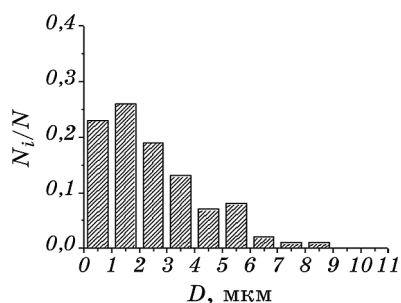


Рис. 7. Распределения частиц по размерам в порошке меди, полученным в результате диспергирования в этиловом спирте в течение 60 мин с постоянным добавлением рабочей жидкости.

Fig. 7. Size distribution of copper powder particles produced by dispersion for 60 min in ethanol with constant addition of working liquid.

На рисунке 7 показано распределение частиц по размерам эрози-

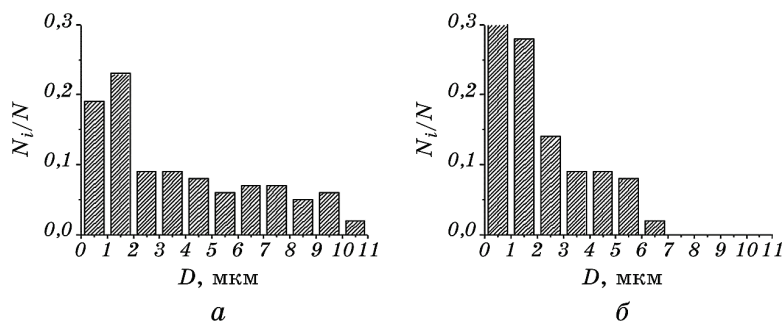


Рис. 8. Распределения частиц по размерам в порошке меди, полученным в этиловом спирте в течение 75 мин диспергирования (а), и после механической обработки этого порошка (б).

Fig. 8. Size distribution of copper powder particles produced by dispersion for 75 min in ethanol (a) and after mechanical treatment (b).

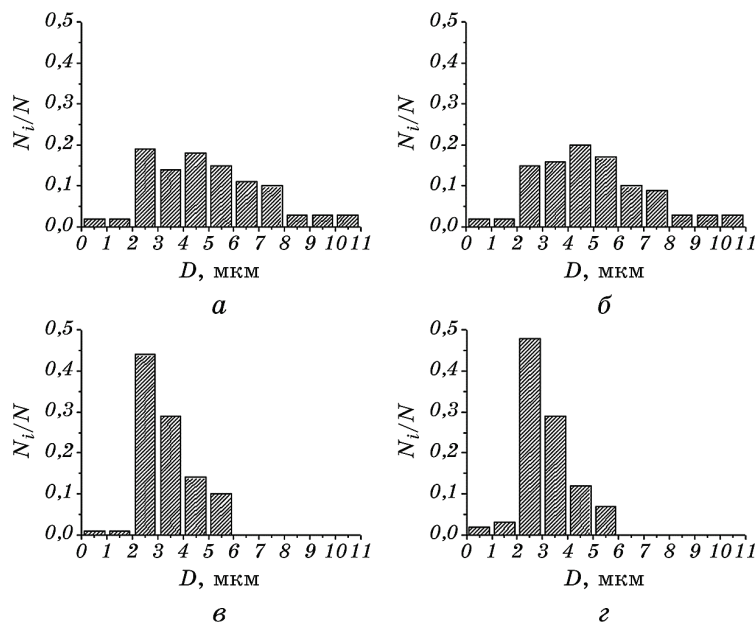


Рис. 9. Распределения частиц по размерам в порошке меди, полученном в результате диспергирования в течение 40 мин без УЗО (а), а также после УЗО суспензии в течение 1 (б), 3 (в) и 5 мин (г).

Fig. 9. Size distribution of copper powder particles produced by dispersion for 40 minute in ethanol without ultrasonic treatment (a) and after ultrasonic treatment for 1 (b), 3 (c) and 5 (d) minutes.

онных частиц меди, полученных в результате диспергирования в течение 60 мин с постоянным добавлением рабочей жидкости. Видно, что по сравнению с распределением, представленным на рис. 6 *а*, количество ВДЧ больших размеров уменьшилось, а средних и малых размеров, наоборот, возросло.

Механическая обработка порошков, проводившаяся методом их растирания в ступке с постепенным добавлением той жидкости, в которой их получали, также приводила к уменьшению размеров частиц. Для примера на рис. 8 показаны распределения частиц по размерам в порошке меди, полученном в результате диспергирования в течение 75 мин (рис. 8, *а*), и после механической обработки этого же порошка (рис. 8, *б*).

Также проводили ультразвуковую обработку (УЗО) суспензий с использованием ультразвукового диспергатора УЗДН-2Т при частоте колебаний 22 кГц в дистиллированной воде в течение 1, 3 и 5 мин. Результаты гранулометрического исследования полученных порошков до и после УЗО показаны на рис. 9.

Как свидетельствуют полученные результаты, при УЗО происходит разрушение агломератов частиц, что приводит к уменьшению, как среднего размера, так и дисперсии распределения.

4. ВЫВОДЫ

1. Ключевое влияние на параметры распределения по размерам высокодисперсных искроэрозионных частиц металлов оказывают процессы их агломерации и агрегации в рабочей жидкости, как в процессе получения, так и при дальнейшем хранении. В свою очередь, данные процессы зависят от концентрации частиц в рабочей жидкости, их электрокинетического потенциала, разности плотностей материала частиц и рабочей жидкости, её динамической вязкости, температуры, теплопроводности и удельных энергий фазовых переходов. Важными технологическими параметрами, влияющими на концентрацию частиц в жидкости и кинетику их агрегации и коагуляции, являются длительность процесса их получения, параметры протока рабочей жидкости и её температура.

2. С увеличением длительности процесса диспергирования размеры получаемых частиц сначала увеличиваются, а при дальнейшем диспергировании увеличение размеров частиц замедляется и выходит на насыщение. Кинетика этого процесса зависит от материала частиц и их электрокинетического потенциала в рабочей жидкости и слабо зависит от её физических параметров.

3. Перемешивание, механическая и ультразвуковая обработки способствуют разрушению агломератов частиц и приводят к увеличению дисперсности порошков. Снижение концентрации частиц в рабочей жидкости также способствует замедлению процессов из агломерации

и коагуляции, в результате чего повышается их дисперсность.

Авторы выражают благодарность члену-корреспонденту НАН Украины, доктору технических наук, профессору А. А. Щербе и кандидату физико-математических наук Л. А. Олиховской за участие в обсуждении результатов.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Р. Лазаренко, Н. И. Лазаренко, *Электрическая эрозия металлов* (Москва: Госэнергоиздат: 1944).
2. К. К. Намитоков, *Физические основы электроискровой обработки материалов* (Москва: Наука: 1966), с. 86.
3. А. Г. Головейко, *Физические основы электроискровой обработки материалов* (Москва: Наука: 1966), с. 74.
4. М. К. Мицкевич, *Физические основы электроискровой обработки материалов* (Москва: Наука: 1966), с. 128.
5. В. И. Марусина, В. Н. Филимоненко, *Порошк. металлургия*, № 6: 10 (1984).
6. Л. П. Фоминский, Т. В. Ровенская, *Порошк. металлургия*, № 10: 7 (1984).
7. В. И. Казекин, Г. И. Рудник, *Совершенствование процессов получения и обработки алюминия и производства кремния* (Ленинград: ВАМИ: 1985), с. 52.
8. A. E. Berkowitz and J. L. Walter, *J. Mater. Res.*, **2**, Iss. 2: 277 (1987).
9. Р. А. Валиев, Ф. М. Гайсин, Е. С. Романов, Ю. И. Шакиров, *Порошк. металлургия*, № 6: 4 (1991).
10. А. Г. Дубовой, А. Е. Перекос, К. В. Чуистов, *Металлофизика*, **6**, № 5: 129 (1984).
11. A. E. Berkowitz and J. L. Walter, *Mater. Sci. Eng.*, **55**, Iss. 2: 275 (1982).
12. Т. В. Ефимова, В. П. Залуцкий, О. И. Носовский, А. Е. Перекос, В. В. Полотнюк, К. В. Чуистов, *Металлофизика*, **15**, № 8: 39 (1993).
13. У. А. Асанов, А. Д. Цой, А. А. Щерба, В. И. Казекин, *Электро-эрозионная технология химических соединений и порошков металлов* (Фрунзе: Илим: 1990).
14. К. В. Чуистов, А. Е. Перекос, В. П. Залуцкий, Т. В. Ефимова, В. В. Котов, В. В. Полотнюк, *Металлофиз. новейшие технол.*, **17**, № 3: 14 (1995).
15. A. E. Berkowitz and J. L. Walter, *Symp. 'Sci. Technol. Rapidly Quenched Alloy' (Dec. 1-3, 1986, Boston)* (Pittsburgh: 1986), p. 179.
16. В. Б. Карвовский, Г. И. Рудник, В. И. Марусина, *Электрофизические способы получения дисперсных порошков* (Киев: 1990) (Препр. ИПМ, № 19, 1990).
17. В. И. Марусина, Г. А. Исхакова, Х. М. Рахимьянов, *Порошк. металлургия*, № 10: 61 (1992).
18. В. И. Марусина, Г. А. Исхакова, В. Н. Филимоненко, *Порошк. металлургия*, № 10: 75 (1992).
19. J. Carrey, H. V. Radousky, and A. E. Berkowitz, *J. Appl. Phys.*, **95**, Iss. 3: 823 (2004).
20. Г. И. Рудник, В. Б. Карвовский, В. И. Казекин, *Электроэрозионная обработка материалов*, № 1: 21 (1985).
21. A. E. Berkowitz and J. L. Walter, *Mater. Sci. Eng.*, **55**, Iss. 2: 275 (1982).
22. J. L. Walter and A. E. Berkowitz, *Mater. Sci. Eng.*, **67**, Iss. 2: 169 (1984).

23. A. E. Berkowitz, M. F. Hansen, F. T. Parker, K. S. Vecchio, F. E. Spada, E. J. Lavernia, and R. Rodriguez, *J. Magn. Magn. Mater.*, **254–255**: 1 (2003).
24. G. Ya. Kolbasov, A. I. Ustinov, A. A. Shcherba, A. Ye. Perekos, M. O. Danilov, N. V. Vyunova, S. N. Zakharchenko, and G. Hossbah, *J. Power Sources*, **150**: 276 (2005).
25. А. А. Щерба, В. В. Кокорин, А. Е. Перекос, Л. А. Олиховская, О. Ф. Бойцов, С. Н. Захарченко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **29**, № 2: 201 (2007).
26. Г. А. Исхакова, В. И. Марусина, *Порошк. металлургия*, № 10: 13 (1989).
27. К. В. Чуистов, А. Е. Перекос, В. П. Залуцкий, Т. В. Ефимова, Н. И. Главацкая, *Металлофиз. новейшие технол.*, **18**, № 8: 18 (1996).
28. К. К. Намитоков, *Электроэрозионные явления* (Москва: Энергия: 1978).
29. М. А. Михеев, И. М. Михеева, *Основы теплопередачи* (Москва: Энергия: 1973).
30. Е. С. Вентцель, Л. А. Овчаров, *Теория вероятностей* (Москва: Наука: 1988).
31. *Коллоидно-химическое равновесие* (Ред. А. П. Шпак, З. Р. Ульберг) (Киев: Академперіодика: 2005).
32. А. В. Рагуля, В. В. Скороход, *Консолидированные НСМ* (Киев: Наукова думка: 2007).
33. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Гидродинамика* (Москва: Наука: 1988).

REFERENCES

1. B. R. Lazarenko and N. I. Lazarenko, *Elektricheskaya Eroziya Metallov* (Moscow: Gosenergoizdat: 1944) (in Russian).
2. К. К. Намитоков, *Fizicheskie Osnovy Elektroiskrovoy Obrabotki Materialov* (Moscow: Nauka: 1966), p. 86 (in Russian).
3. А. Г. Головеико, *Fizicheskie Osnovy Elektricheskoi Obrabotki Materialov* (Moscow: Nauka: 1966), p. 74 (in Russian).
4. М. К. Митскевич, *Fizicheskie Osnovy Elektricheskoi Obrabotki Materialov* (Moscow: Nauka: 1966), p. 128 (in Russian).
5. V. I. Marusina and V. N. Filimonenko, *Poroshk. Metallurgiya*, No. 6: 10 (1984) (in Russian).
6. L. P. Fominskiy and T. V. Rovenskaya, *Poroshk. Metallurgiya*, No. 10: 7 (1984) (in Russian).
7. V. I. Kazekin and G. I. Rudnik, *Sovershenstvovanie Protsessov Polucheniya i Obrabotki Alyuminiya i Proizvodstva Kremniya* (Leningrad: VAMI: 1985), p. 52 (in Russian).
8. A. E. Berkowitz and J. L. Walter, *J. Mater. Res.*, **2**, Iss. 2: 277 (1987).
9. R. A. Valiev, F. M. Gaisin, E. S. Romanov, and Yu. I. Shakirov, *Poroshk. Metallurgiya*, No. 6: 4 (1991) (in Russian).
10. А. Г. Дубовои, А. Е. Перекос, and К. В. Чуистов, *Metallofizika*, **6**, No. 5: 129 (1984) (in Russian).
11. A. E. Berkowitz and J. L. Walter, *Mater. Sci. Eng.*, **55**, Iss. 2: 275 (1982).
12. Т. В. Ефимова, V. P. Zalutskiy, O. I. Nosovskiy, A. E. Perekos, V. V. Polotniuk, and K. V. Chuistov, *Metallofizika*, **15**, No. 8: 39 (1993) (in Russian).
13. U. A. Asanov, A. D. Tsoi, A. A. Shcherba, and V. I. Kazekin, *Elektro-Eroziyonnaya Tekhnologiya Khimicheskikh Soedineniy i Poroshkov Metallov* (Frunze: Ilim: 1990) (in Russian).
14. K. V. Chuistov, A. E. Perekos, V. P. Zalutskiy, T. V. Efimova, V. V. Kotov, and

- V. V. Polotnyuk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **17**, No. 3: 14 (1995) (in Russian).
15. A. E. Berkowitz and J. L. Walter, *Symp. 'Sci. Technol. Rapidly Quenched Alloy' (Dec. 1–3, 1986, Boston)* (Pittsburg: 1986), p. 179.
 16. V. B. Karvovskiy, G. I. Rudnik, and V. I. Marusina, *Elektrofizicheskie Sposoby Polucheniya Dispersnykh Poroshkov* (Kiev: 1990) (Prepr. IPM, No. 19: 1990) (in Russian).
 17. V. I. Marusina, G. A. Iskhakova, and Kh. M. Rakhimyanov, *Poroshk. Metallurgiya*, No. 10: 61 (1992) (in Russian).
 18. V. I. Marusina, G. A. Iskhakova, and V. N. Filimonenko, *Poroshk. Metallurgiya*, No. 10: 75 (1992) (in Russian).
 19. J. Carrey, H. B. Radousky, and A. E. Berkowitz, *J. Appl. Phys.*, **95**, Iss. 3: 823 (2004).
 20. G. I. Rudnik, V. B. Karvovskiy, and V. I. Kazekin, *Elektroerozionnaya Obrabotka Materialov*, No. 1: 21 (1985) (in Russian).
 21. A. E. Berkowitz and J. L. Walter, *Mater. Sci. Eng.*, **55**, Iss. 2: 275 (1982).
 22. J. L. Walter and A. E. Berkowitz, *Mater. Sci. Eng.*, **67**, Iss. 2: 169 (1984).
 23. A. E. Berkowitz, M. F. Hansen, F. T. Parker, K. S. Vecchio, F. E. Spada, E. J. Lavernia, and R. Rodriguez, *J. Magn. Magn. Mater.*, **254–255**: 1 (2003).
 24. G. Ya. Kolbasov, A. I. Ustinov, A. A. Shcherba, A. Ye. Perekos, M. O. Danilov, N. V. Vyunova, S. N. Zakharchenko, and G. Hossbah, *J. Power Sources*, **150**: 276 (2005).
 25. A. A. Shcherba, V. V. Kokorin, A. E. Perekos, L. A. Olikhovskaya, O. F. Boytsov, and S. N. Zakharchenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **29**, No. 2: 201 (2007) (in Russian).
 26. G. A. Iskhakova and V. I. Marusina, *Poroshk. Metallurgiya*, No. 10: 13 (1989) (in Russian).
 27. K. V. Chuistov, A. E. Perekos, V. P. Zalutskiy, T. V. Efimova, and N. I. Glavatskaya, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **18**, No. 8: 18 (1996) (in Russian).
 28. K. K. Namitokov, *Elektroerozionnye Yavleniya* (Moscow: Energiya: 1978) (in Russian).
 29. M. A. Mikheev and I. M. Mikheeva, *Osnovy Teploperedachi* (Moscow: Energiya: 1973) (in Russian).
 30. E. S. Venttsel and L. A. Ovcharov, *Teoriya Veroyatnostey* (Moscow: Nauka: 1988) (in Russian).
 31. *Kolloidno-Khimicheskoe Ravnovesie* (Eds. A. P. Shpak and Z. R. Ulberg) (Kyiv: Akadempriodyka: 2005) (in Russian).
 32. A. V. Ragulya and V. V. Skorokhod, *Konsolidirovannyye NSM* (Kyiv: Naukova Dumka: 2007) (in Russian).
 33. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Gidrodinamika* (Moscow: Nauka: 1988) (in Russian).