

ФІЗИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ УТВОРЕННЯ НАНОЧАСТИНОК МЕТАЛІВ ПРИ ЕЛЕКТРОІСКРОВОЇ ОБРОБЦІ

К.Г. Лопатько, кандидат технічних наук

Запропоновано фізичну модель утворення наночастинок металів, отриманих електроіскровим диспергуванням у воді; досліджено їх морфологію та структурно-фазовий склад.

Фізика електричного розряду, наночастинок біогенних металів, колоїди, біологічна функціональність.

Електроіскрові технології отримання наноструктурних і ультрадисперсних порошків металів і сплавів нині є одними з найефективніших та можуть задовольняти вимогам поставленої наукової та прикладної задачі. Багаторічні дослідження електроіскрових процесів [1,2], діагностика плазмового каналу розряду [3], вивчення фізичних явищ, що супроводжують розряд, встановлення взаємозв'язків між електрофізичними параметрами та ерозією металів, дозволили виділити їх у самостійний технологічний процес.

Чисельний науковий та експериментальний матеріал був покладений в основу створення найдосконаліших у цьому класі систем – об'ємної електроіскрової ерозії, які забезпечують достатню стабільність отримання частинок заданого розміру у нанорозмірному діапазоні. Принциповою відмінністю цього способу є одночасне формування декількох іскрових каналів внаслідок імпульсного підведення електричної енергії в контакти між металевими гранулами. Такі системи знаходять використання в процесах коагуляційного очищення води та досліджуються на предмет отримання біофункціональних матеріалів [4,5].

Мета досліджень – встановлення механізмів та вивчення особливостей процесу електроіскрового диспергування струмопровідних матеріалів для створення сучасних методів раціонального використання природних ресурсів.

В основі біологічної функціональності нанорозмірного стану речовини покладені фізичні аспекти взаємодії та ймовірні механізми дії. Ряд металів не тільки виконують структурну функцію у всіх живих організмах, але і помітно впливають на ферментативну активність клітин. Малі розміри кристалічних утворень, якими є наночастинок, дозволяють їм простіше проникати через біологічні мембрани та активно включатися у фізіологічні процеси, стимулюючи захисні механізми організму.

Виходячи з того, що основні властивості наноматеріалів формуються на стадії їх утворення, питання біологічної ефективності тісно пов'язані з кінетикою процесів, що відбуваються в реакційній зоні розрядної камери.

Поєднання інтенсивного теплового та силового впливу на метал, які відбуваються протягом надкороткого часу, створює передумови отримання матеріалів із різко нерівноважною структурою, а отже з підвищеним рівнем вільної енергії та, як наслідок, підвищеною здатністю взаємодії з навколишнім середовищем.

Розміри наночастинок суттєво впливають на очікуваний результат їх застосування, але це далеко не єдиний важливий параметр їхнього стану. Наявність інших факторів, таких як структурно-фазовий склад, форма частинок, поверхневий заряд, препаративна форма наноматеріалу, кислотність середовища, процеси, що характеризують функціональність конкретної системи, безпосередньо впливають на ефективність використання наноматеріалів. Тому питання біологічного впливу наноматеріалів, їх токсичність або здатність позитивно впливати на метаболічні процеси та фізіологічний стан організму в цілому залишається ключовим у фундаментальних дослідженнях взаємодії наночастинок з біологічним середовищем.

Матеріали та методика досліджень. Реалізація електроіскрового процесу здійснювалась на експериментальній установці, загальний вигляд якої наведено на рис.1, і робочі характеристики якої представлені у табл.1.

1. Параметри розрядного контуру

Індуктивність розрядного контуру, мкГн	Напруга зарядки конденсатора, В	Ємність конденсатора, мкФ	Електропровідність камери, мСм/см	Опір камери, Ом	Частота імпульсів, кГц
~ 1	40...200	25... 100	0,001...0,02	0,15...1,5	0,2...2

Силова частина установки складається з тиристорного генератора, в якому як накопичувачі енергії використовуються конденсатори ємністю від 25 до 100 мкФ. Особливістю реалізації методу об'ємного електроіскрового диспергування є наявність струмопровідного шару гранул, що розташований між основними електродами. Процес відбувається в реакційній камері, яка заповнена слабопровідною рідиною, в даному випадку – деіонізованою водою. Подача напруги на основні електроди викликає проходження струму колом вільно покладених гранул, у режимі стохастичної комутації. Використання низьких напруг і малих міжелектродних проміжків дозволяє забезпечувати режими, коли до 85% всієї накопиченої енергії на конденсаторі йде на локальний розігрів поверхні контактуючих гранул.

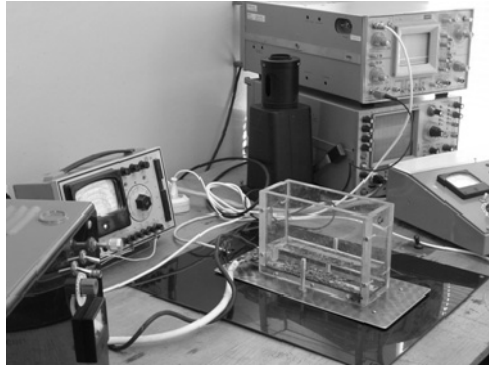


Рис.1. Загальний вигляд експериментальної установки

Результати досліджень. Експериментальний матеріал дозволяє збудувати феноменологічну модель імпульсного підводного електричного розряду, яка включає стадії: ініціювання розряду, утворення плазмового каналу, введення енергії в плазмовий канал розряду, його розширення та генерацію гідродинамічних процесів (ударних хвиль) стінкою каналу, що розширюється. Багатоспрямовану та узгоджену послідовність перетворення енергії ємнісного накопичувача у теплову енергію, енергію випромінювання та механічну енергію розширення плазмового каналу можна проілюструвати схемою (рис.2).

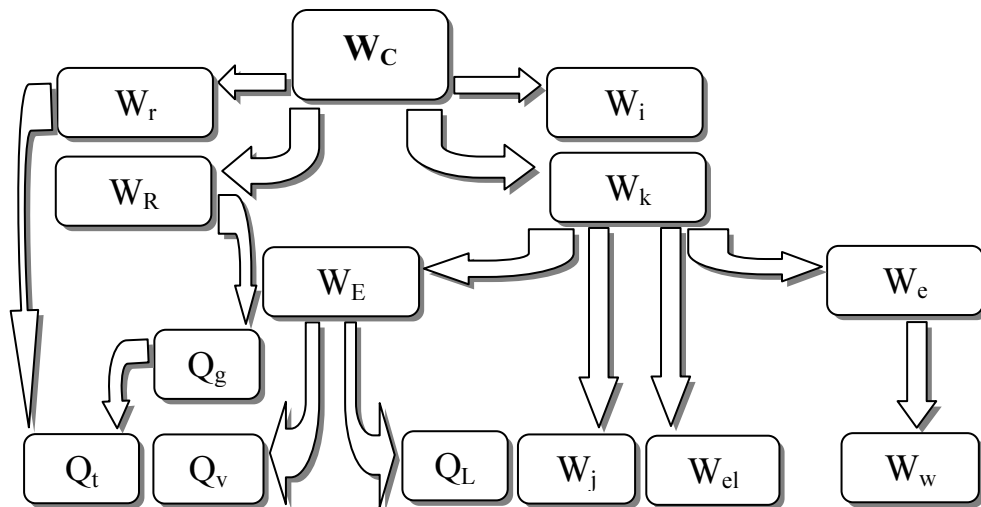


Рис.2. Схема перетворення енергії електроіскрового розряду та фізичні процеси, що його супроводжують:

W_C – енергія, що накопичена ємнісним елементом; W_i – енергія іонізації міжелектродного проміжку; W_r – омичні втрати розрядного контуру; W_R – омичне нагрівання контактів; Q_g – теплота об'ємного нагрівання контактів; Q_t – теплота нагрівання робочого середовища; W_k – енергія, що введена у плазмовий канал розряду; W_{el} – енергія, що витрачається на електроліз; W_j – енергія, що витрачається на випромінювання каналу; W_E – енергія, що витрачається на ерозію електродів; Q_L – теплота плавлення поверхні гранул; Q_v – теплота випаровування рідкого металу гранул; W_e – енергія, що витрачається на розширення каналу; W_w – енергія, що витрачається на генерацію ударної хвилі

Наведена схема дає узагальнений характер фізичних процесів, що відбуваються або можуть відбуватися в реакційній камері внаслідок підведення енергії із генератора розрядних імпульсів. Фізичне моделювання процесу утворення локальних електроіскрових розрядів проводилось для різних електричних параметрів розрядного ланцюга (U_0 , C) та параметрів реакційної камери (R , σ).

Так, крім основних параметрів розрядного ланцюга, безпосередньо впливають на ймовірний маршрут перерозподілу енергії параметри струмопровідного шару, а саме – геометрія і стан поверхні, метал гранул (теплофізичні характеристики) та опір шару гранул. Небажаним режимом є випадок, коли на всій ділянці кола виникає активний опір та енергія конденсатора за допомогою нагріву Джоуля-Ленца трансформується у теплоту нагрівання робочого середовища. Регулярними складовими процесу є омичні втрати контуру та енергія іонізації міжелектродного проміжку. Безпосередній внесок в утворення дисперсної фази дає тепла енергія каналу. Одночасно частина введеної в канал енергії йде на його випромінювання, розширення і генерацію ударної хвилі.

Вивчення впливу електричних параметрів розрядного проміжку на механізм руйнування електродів і шару контактуючих гранул та утворення нанорозмірної фракції у продуктах ерозії дозволяє виділити як головні чинники процесу напругу зарядки конденсатора (U_0) та його ємність (C). Разом з тим, враховуючи специфіку струмопровідного шару, набуває не менш значимого впливу характер розміщення металевих гранул, які впливатимуть на інтегральний опір реакційної камери (R_k). Забезпечення мінімального значення опору камери та виконання умови $R_{k \min} > 2\sqrt{L/C}$ дозволяє уникнути критичного режиму енерговведення. Одночасно, $R_{k \max}$ повинно забезпечувати уникнення режиму холостого ходу джерела живлення.

Очевидно, що зі збільшенням U_0 збільшується запас енергії, що є на конденсаторі:

$$W_c = 0,5 U_0^2 C, \quad (1)$$

де U_0 – напруга зарядки конденсатора, В; C – ємність конденсатора, Ф.

Відповідно до схеми перетворення енергії електроіскрового процесу (див. рис.1) у розрядний (плазмовий) канал вводиться енергія W_k , результуюча якої дорівнює

$$W_k = \int I(t) U(t) dt, \quad (2)$$

де $I(t)$ – потокове значення струму, А; $U(t)$ – потокове значення напруги, В,

і є більшою частиною запасеної енергії на конденсаторі; пропорційно W_c збільшується і W_k . Якщо знехтувати омичними втратами розрядного контуру (W_r), омичним нагріванням контактів (W_R) та прийняти, що енергія іонізації міжелектродного проміжку (W_i) не є визначальною в енергетичному балансі процесу, із збільшенням U_0 збільшується тепловий вплив на поверхні контактуючих гранул та відповідно посилюється їх руйнування внаслідок плавлення та випаровування у локальних об'ємах.

Збільшення ємності C конденсатора до 300–500 мкФ не тільки підвищує загальну енергію процесу руйнування, але й суттєво подовжує тривалість розряду, що разом із збільшенням напруги зарядки U_0 викликає переважно плавлення поверхонь гранул та утворення мікрофракції з розмірами частинок 10–500 мкм. Зменшення ємності конденсатора до 25 мкФ і нижче, помітно зменшує енергію розряду, при цьому випаровування практично не відбувається, а руйнування поверхонь гранул здійснюється тільки за рахунок локального плавлення.

Встановлені закономірності електроіскрового процесу дають підстави розглядати уточнену фізичну модель утворення частинок дисперсної фази, як таку, що найближче відображає механізм отримання дисперсного стану речовини під дією високих температур та в малі проміжки часу, а саме:

- у момент утворення наскрізного каналу провідності, енергія, що запасена у конденсаторі (не враховуючи попередню іонізацію міжелектродного проміжку, розігрів анода і часткові омичні втрати), вводиться у плазмовий канал. Лавиноподібне підвищення струму до максимального значення I_{\max} , досягається при мінімальному значенні опору плазмового каналу r_{\min} . Максимальна температура газу в каналі підвищується до $T = 7 \times 10^3 - 8 \times 10^3$ °С, викликаючи інтенсивний локальний розігрів і плавлення поверхонь гранул з утворенням рідкої ванни (рис. 3);

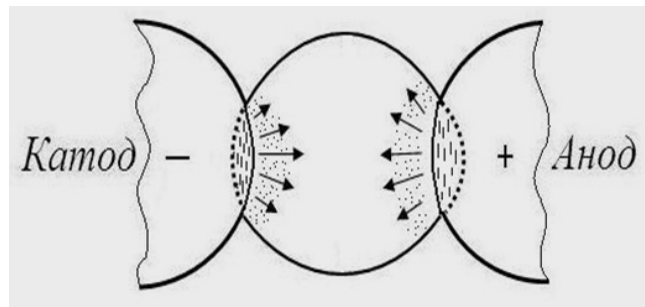


Рис.3. Фаза плавлення поверхні електродів

- інтенсивне розширення каналу призводить до падіння в ньому тиску, до значень, менших за атмосферного. У цей момент, частина розплавленого металу у вигляді дрібних крапель евакуюється з лунки, частина – переходить у пароподібний стан, заповнюючи утворений об'єм каналу та іонізується (рис.4). Подальше падіння напруги викликає припинення розряду, термолізацію плазми і поступове охолодження всього реакційного об'єму;

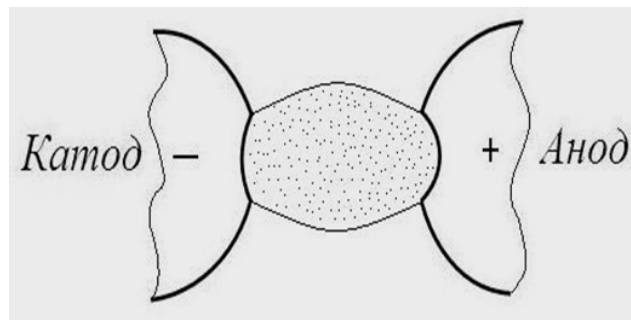


Рис.4. Фаза випаровування рідкої ванни

- створюються умови для гетерогенної конденсації парів металу на внутрішній поверхні стінки каналу, де найбільш вірогідні процеси кристалізації твердої фази (рис.5) за рахунок активного тепловідведення, з утворенням зародків відповідної форми і розмірів. Закінчується процес руйнуванням газового проміжку і миттєвим заповненням його водою, що призводить до гартування утворених наночастинок металу.

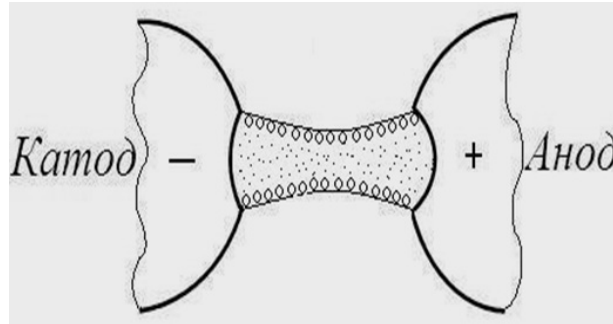
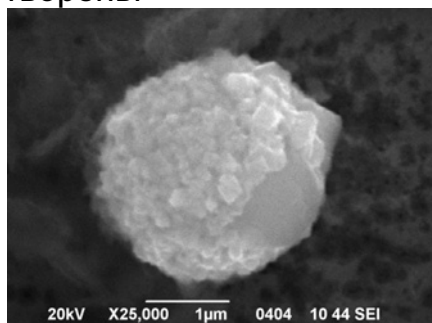


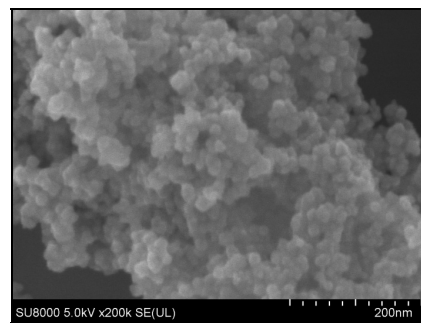
Рис.5. Фаза конденсації парів металу

Наслідками електричної ерозії гранул, є утворення крапельної мікрофракції металу $D=1 - 500$ мкм (рис.6, а), яка була сформована в результаті плавлення обмеженої зони поверхні, і нанорозмірної фракції $D=10 - 100$ нм (рис.6, б), яка є результатом перетворення рідини в пару з подальшою конденсацією.

Статистичний аналіз гранулометричного складу та морфологічних характеристик отриманих частинок показує, що кожен метал має специфічні особливості утворення дисперсної фази, з урахуванням теплофізичних властивостей, і в першу чергу температури і теплоти агрегатних перетворень.



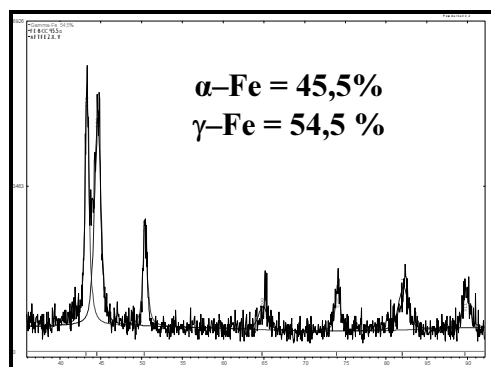
а



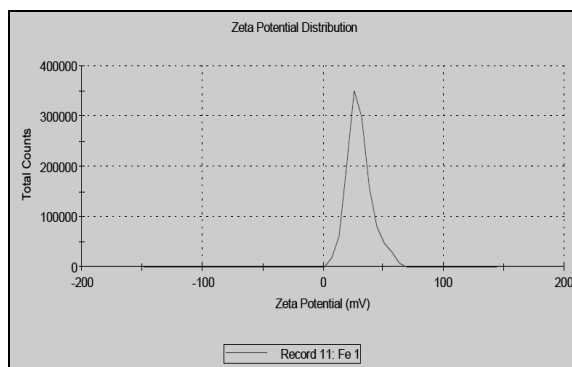
б

Рис.6. Мікрофракція (а) та нанофракція (б) частинок заліза

Мала тривалість одного імпульсу ($50 - 100$ мкс) у поєднанні з високою швидкістю охолодження ($8 \times 10^3 - 10 \times 10^3$ °C / с), призводить до нерівноважного стану і складного структурно-фазового складу синтезованих частинок металів. Фазовий склад буде відповідати умовам і параметрам отримання і змінюватися у широкому діапазоні. Існування метастабільної фази γ -заліза (рис.7, а) додатково підтверджує термодинамічно нерівноважний стан системи, яка є результатом надвисоких швидкостей охолодження (10^4 град / с).

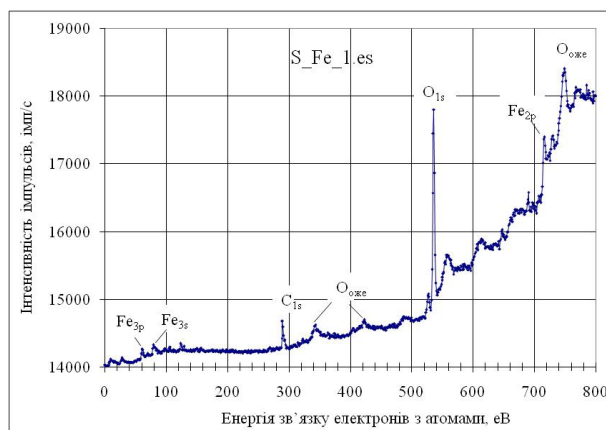


а

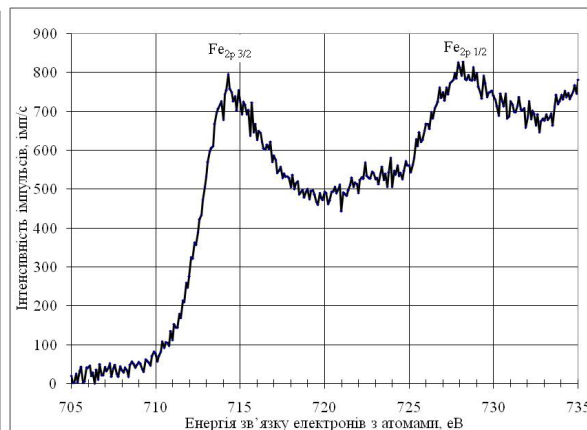


б

Рис.7. Рентгенограма частинок заліза (а) та спектр розсіювання колоїду заліза (б)



а

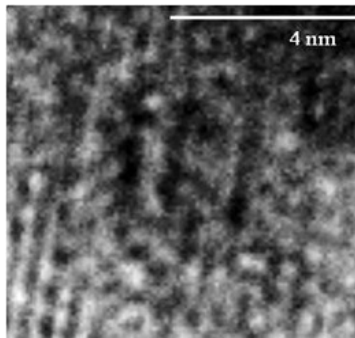


б

Рис.8. Рентгенівські фотоелектронні спектри поверхні частинок заліза

Аналіз фотоелектронного спектра поверхні наночастинок заліза вказує на найбільш інтенсивний спектр від кисню (рис.8,а), що говорить про його зв'язаний стан на поверхні частинок. Розщеплення спектра заліза (рис.8,б) свідчить про найбільш ймовірне утворення тривалентного оксиду заліза, який утворює щільні пасивуючі плівки на поверхні, і перешкоджає подальшому окисненню залізного ядра.

Аналіз областей когерентного розсіювання та трансмісійна електронна мікроскопія дозволила встановити полікристалічну будову, а також наявність не тільки дислокацій, але й джерел дислокацій Франка-Ріда (рис 9,а). Отриманий у процесі електроіскрової обробки рівень щільності дислокацій в наночастинках ($\sim 10^{14} \text{ см}^{-2}$) практично є граничним для твердого тіла, що зумовлює їх енергонасиченість.



а



б

Рис. 9. Трансмійсна електронна мікроскопія (а) та електроннограма (б) полікристалічної будови наночастинок

Висновки

Досліджено особливості підводних низьковольтних розрядів та уточнена фізична модель процесу утворення дисперсної фази при диспергуванні струмопровідних матеріалів. Колоїдні розчини металів, що отримані електроіскровим диспергуванням, мають ряд цінних властивостей. Крім досягнутої задовільної агрегативної стійкості, за своєю структурою і складом вони максимально відповідають вимогам біологічного застосування. Низька токсичність у порівнянні з солями металів і фізіологічно доступна форма дозволяють розглядати їх як перспективні джерела мікроелементного живлення для рослин і тварин.

Список літератури

1. Золотых Б.Н. О физической природе электроискровой обработки металлов / Б.Н.Золотых // Электроискровая обработка металлов.– М.: Наука, 1957. – Вып.1. – С. 38–69.
2. Разрядно-импульсные системы производства нанокolloидных растворов биологически активных металлов методом ОЭИД / А.А. Щерба, С.Н.Захарченко, К.Г.Лопатько [и др.] // Праці ін-ту електродинаміки НАН України. – 2010. – Вип. №26. – С.152–160.
3. Спектроскопія плазми електродугового розряду між композитними електродами Ag–Cu / І.Л. Бабіч, В.Ф. Борецький, А.М. Веклич [та ін.] // Электрические контакты и электроды. – К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины, 2010. – С. 82-115.
4. Структура та властивості наночастинок, отриманих електроіскровою обробкою міді та срібла / К.Г. Лопатько, Є.Г. Афтандіянц, Я.В. Зауличний, М.В. Капець // Металознавство та обробка металів. – 2009. – №3. – С. 57 – 62.
5. Анализ методов повышения эффективности электроэрозионной коагуляции при очистке водных сред / А.А. Щерба, С.Н. Захарченко, К.Г. Лопатько, Є.Г. Афтандіянц // Технічна електродинаміка. Тематичний випуск. Силова електроніка та енергоефективність, ч. 2. 2008. – С. 120 – 125.

Предложена физическая модель образования наночастиц металлов, полученных электроискровым диспергированием в воде; исследована их морфология и структурно-фазовый состав.

Фізика електричного розряду, наночастиці біогенних металлов, коллоїди, біологічна функціональність.

A physical model for the formation of metal nanoparticles produced by electric dispersion in water was studied; their morphology and structural-phase composition was investigated.

Physics of electrical discharge, biogenic nanoparticles of metals, colloids, biological functionality.

УДК 631.3

РЕСУРСОЗБЕРІГАЮЧА ТЕХНОЛОГІЯ ПРИ КАЛОРИМЕТРИЧНИХ ДОСЛІДЖЕННЯХ

В.Є. Василенков, кандидат технічних наук

Описано перелік калориметричних стандартів для визначення енергетичного еквівалента калориметра за рахунок визначення енергії згорання іншої речовини, а також запропоновано як стандарт цукрову пудру.

Калориметр, градування, температура, стандартний зразок, бензойна кислота.

Градування калориметра полягає у встановленні співвідношення між кількістю енергії, що отримала калориметрична система, і як результат, зміна її стану (найчастіше за все температури, рідше – маси, об'єму тощо). Нижче розглянуто приклади градування деяких типів калориметрів. Особливу увагу приділено градуванню калориметрів змінної температури через їх широке розповсюдження.

При проведенні дослідів у калориметрах змінної температури теплоту Q процесу, що відбувається в калориметрі, обчислюють за рівнянням:

$$Q = W \Delta T,$$

де W – теплове значення калориметра; ΔT – зміна його температури.

У калориметричних роботах, що проводилися раніше, W зазвичай обчислювали за вагою та теплоємністю речовин, що входять до калориметричної системи і часто називали теплоємністю калориметра. Нині цей спосіб не використовується з таких причин. По-перше, для його успішного застосування треба знати теплоємність всіх речовин, що складають калориметричну систему, з досить високою точністю. По-друге, калориметрична система ніколи не перебуває в повній ізоляції і тому, як правило, не має суворо визначених меж.

Тому завданням градування є емпіричне визначення величини W за рівнянням $W = Q_{\text{кал}} / \Delta T_{\text{кал}}$, яке здійснюється шляхом введення в калориметр відомої кількості енергії $Q_{\text{кал}}$, і вимірювання підвищення температури $\Delta T_{\text{кал}}$. Знайдена величина W не є теплоємністю калориметричної