

УДК 546.62:621.9.045

ДИСПЕРГИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ В ИМПУЛЬСНЫХ РАЗРЯДАХ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Р.К. БайрамовНовомосковский институт
Российского химико-технологического
университета им. Д.И. Менделеева

Рассмотрены и проанализированы физические процессы, происходящие в зоне разряда при электроискровом диспергировании металлов. Из всех разработанных теорий наибольшее признание получила тепловая. Основным и общим положением ее является разрушение металла за счет тепловых процессов. Выявлено, что в зоне разряда наряду с физическими, происходят и химические процессы. Показана ключевая роль получающегося в процессе атомарного кислорода (АК) в формировании и образовании конечных продуктов. При небольших количествах АК диспергированные частицы металла окисляются с образованием промежуточного продукта, покрытого гидратированной оксидной пленкой, который в объеме реагирует с водой с получением гидроксидов металла. Образование АК в значительных количествах способствует окислению металлических частиц с получением промежуточного продукта, поверхность которого покрывается защитной оксидной пленкой, предохраняющей металл от взаимодействия с окружающей средой.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: электроискровое диспергирование, защитная оксидная пленка, диспергированный металл, зона искрового разряда, атомарный кислород, гидроксид алюминия, порошок металла.

Известно, что нанокристаллические порошки металлов, обладая уникальными свойствами, отвечают самым современным требованиям промышленности по созданию новых материалов, применяемых в производстве различных деталей и изделий. Разработка и создание промышленной технологии получения нанокристаллических порошков представляют значительные трудности. В газовой среде вследствие упругих столкновений наночастиц между собой происходит образование изолированных нанокристаллов. В жидкой среде из-за неупругих столкновений частиц они коагулируют в основном во вторичные агрегаты [7].

DISPERSING METAL PULSED DISCHARGES IN AQUEOUS SOLUTIONS

R.K. BAIRAMOV

Briefly reviewed and analyzed the physical processes occurring in the zone of discharge at the spark dispersion of metals. Of all developed theories received recognition thermal theory. The primary and the General situation it is the destruction of metal by thermal processes. It is revealed that in the discharge zone, along with the physical chemical processes take place. Shows the key role resulting in the process of atomic oxygen (AK) on the formation and the formation of the final products. When small quantities generated in the discharge zone, atomic oxygen dispersed metal particles are oxidized AK with formation of an intermediate product, covered with hydrated oxide film, which is in volume reacts with water to form a hydroxide of the metal. The formation of atomic oxygen in large quantities promotes the oxidation of the metal particles with the intermediate product, the surface of which is covered with a protective oxide film that protects the metal from interacting with the environment.

KEYWORDS: electric spark dispersion, protective oxide film, dispersed metal, zone of the spark discharge, atomic oxygen, aluminum hydroxide, metal powder.

Хотя в наноструктурированных материалах уникальные свойства наночастиц проявляются несколько в меньшей степени, они интересны тем, что способствуют разработке промышленной технологии. Диспергирование металлов в импульсных разрядах в рабочей жидкости позволяет получать такие материалы.

Явление электроэрозии известно давно, но существенный прогресс в его изучении произошел лишь в середине прошлого столетия. Наряду с накоплением экспериментальных данных в разных направлениях исследования были разработаны различные теории, объясняющие это явление. Наиболее широкое при-

знание получила тепловая теория, заключающаяся в разрушении металла за счет тепловых процессов, происходящих в зоне искрового разряда [8, 9]. По одной из схем протекание процесса эрозии, в рамках тепловой теории, происходит следующим образом. За счет бомбардировки электронами и ионами соответственно анода и катода за время 10^{-7} – 10^{-8} с. температура достигает таких значений, при которых начинается эмиссия паров металла с поверхности электродов. Струи паров передают противоположным электродам энергию, сравнимую с энергией, передаваемой бомбардировкой заряженными частицами. Суммарное воздействие энергии приводит к интенсивному тепловыделению на поверхности электродов и расплавлению металла. В результате расплавленный металл начинает закипать и выбрасываться из лунки [9].

О протекании при электроэрозии физических процессов: плавления, испарения металла, конденсации паров металла в виде мельчайших металлических частиц свидетельствуют также результаты, полученные в [1], где выявлена связь между величиной эрозии и физическими константами металлов. Установлено, что из десяти тепловых и нетепловых констант закономерная связь существует между величиной эрозии и удельной теплотой испарения. По мнению авторов [1], в процессе электроэрозии преобладающим является испарение металла.

В [11] отмечается возможность практического применения явления электроэрозии при обработке металлических изделий. Это предположение положило начало новому направлению в машиностроении – электроэрозионной обработке металлов. Данный метод широко применяется в промышленности, в частности, для изменения формы изделий из твердых сплавов, с трудом обрабатываемых на механических станках и в ряде других операций – прошивание мелких и криволинейных отверстий в сплошном металле, вырезание деталей сложного профиля и т.д., которые невозможно осуществить механическим способом. При электроэрозионной обработке металлов, как известно, используются два электрода: один – в качестве инструмента, другой – в качестве заготовки, причем в процессе эродируют оба электрода. Поскольку количество точек соприкосновения между электродами невелико, искровые разряды возникают в небольших количествах и вследствие этого производительность диспергирования металла на электроэрозионных станках остается невысокой. Для получения нужной формы изделия электроду-инструменту придают обычно обратный характер формы по сравнению с желаемой формой изделия. Чем меньше изменяется в процессе обработки форма электрода-инструмента, тем больше соответствует форма изделия заданной. Основным преимуществом электроэрозионной обработки металлов является отсутствие силового воздействия между инструментом и заготовкой. В настоящее

время существует большой парк электроэрозионных станков для размерной обработки металлических изделий [12].

Мельчайшие металлические частицы, получающиеся при электроэрозионной обработке, долгое время не находили практического применения. Возможное применение отходов электроэрозионной обработки металлов и сплавов описано в [10], где отмечается решение при этом одновременно двух задач: утилизации отходов и сокращения расходов дефицитных, дорогостоящих цветных и редких металлов, входящих в состав многих специальных сплавов, которые обрабатываются электроэрозионным методом. Так, отходы, образующиеся при электроэрозионной обработке жаропрочных сплавов на никелевой основе, содержащие определенные количества молибдена, кобальта, вольфрама, титана, бора, ванадия и хрома, предлагают использовать в производстве металлокерамических фильтров. В этой же работе описана технология очистки порошковых отходов из шламов, формования и спекания металлокерамических фильтров.

Другим направлением применения электроэрозии может стать использование ее при диспергировании металлов и сплавов с получением высокодисперсных порошков. Применение электроэрозионных станков при исследовании закономерностей процесса диспергирования является нецелесообразным из-за невысокой производительности. В связи с этим были разработаны и изготовлены генератор импульсов тока и реактор диспергирования металлов иной конструкции [6]. Генератор сконструирован таким образом, что позволял изменять электрические параметры импульсов тока, подаваемого на электроды. Реактор разработан исходя из создания при диспергировании металла условий, приводящих к появлению в процессе в больших количествах искровых разрядов. Это достигалось путем заполнения межэлектродного пространства гранулами диспергируемого материала (при этом электроды выполняли в основном роль токоподвода), что позволяло существенно повысить производительность процесса.

При изучении закономерностей процесса диспергирования в качестве основного объекта для исследований был выбран алюминий. Отчасти это было связано с наличием в литературе нескольких статей по данной теме, а с другой стороны – получением в процессе трех разных продуктов: двух модификаций гидроксида алюминия (ГА) и порошка металла. При осуществлении электроискрового диспергирования алюминия на электроды подавали импульсы постоянного тока с частотой 1000 Гц. В [14] описано получение байеритного гидроксида алюминия ($\text{Al}(\text{OH})_3$) при электроискровом диспергировании металла в дистиллированной воде. Предложен механизм его образования, заключающийся во взаимодействии диспергированных частиц металла с ОН-радикалами, по-

лученными из воды в процессе эрозии. Впоследствии были получены и другие продукты электроискрового диспергирования алюминия: бемитный гидроксид алюминия (AlOOH) и порошок металла [5, 13]. В [2] проведен анализ литературы по электроискровому диспергированию алюминия. Показано, что механизм образования байеритного ГА, предложенный в [14], является не совсем обоснованным, им трудно объяснить получение при диспергировании алюминия бемитного ГА и порошка металла. Установлено, что электроискровое диспергирование алюминия в растворах, содержащих соли кислородсодержащих кислот, некоторых органических соединений и др., также приводит к образованию в процессе бемитного ГА, тем самым существенно расширен диапазон компонентов, используемых для приготовления рабочих растворов. При диспергировании алюминия в слабых растворах кислот (азотная, серная и др.) получается порошок металла [2, 5]. Предложенный в [6] механизм четко объясняет образование разных продуктов в процессе электроискрового диспергирования металла в водных растворах. Он заключается в окислении диспергированных металлических частиц АК (продуктом термического разложения рабочего раствора) с образованием в зоне разряда промежуточного продукта (ПП), который в объеме либо реагирует с водой с получением соответствующих гидроксидов алюминия, либо не вступает во взаимодействие с водой, в результате чего образуется порошок металла.

Анализ полученных результатов показал, что причину образования различных продуктов при диспергировании алюминия следует искать в процессах, происходящих в зоне искрового разряда. Однако из-за высокой температуры в зоне разряда ($\sim 10000^\circ\text{C}$) не представляется возможным определить состав промежуточного продукта прямым методом. В связи с этим была разработана упрощенная методика анализа ПП, заключающаяся в отборе образцов пульпы (смеси рабочего раствора и диспергированных частиц металла), ее фильтрацию сразу после завершения процесса диспергирования, при этом, не подвергая пульпу предварительной выдержке при определенной температуре. После просушивания осадка определялся его фазовый состав. Установлено, что продукт, полученный таким образом из пульпы, образованной при диспергировании алюминия в растворе нитрата аммония, примерно на 85% мас. состоит из диспергированных частиц металла и небольшого количества гидроксидов алюминия. Продукт, полученный из этой же пульпы, но прошедшей предварительную выдержку при температуре 90°C в течении 8 часов, представляет собой бемитный ГА. По иному ведут себя частицы металла, образованные при диспергировании алюминия в слабом растворе азотной кислоты. В этом случае отсутствие или предварительная выдержка пульпы при температуре не влияют на состав полученного продук-

та, представляющего собой порошок металла [2], что свидетельствует об образовании на поверхности ПП защитной оксидной пленки, предохраняющей металл от взаимодействия с окружающей средой. Предположение об участии в электроэрозионном процессе АК нашло подтверждение в результатах, полученных ранее при диспергировании алюминия в слабых растворах разных кислот: азотной, серной, соляной [5]. Известно, что кислоты в разбавленных растворах диссоциированы на ионы, причем ионы водорода находятся в гидратированной форме в виде ионов гидроксония (H_3O^+). Поэтому участие в окислении диспергированных металлических частиц АК, образованного при термическом разложении ионов гидроксония, является вполне реальным. Для подтверждения участия в окислительном процессе АК, образованного при терморазложении ионов гидроксония, проводились опыты по диспергированию алюминия в растворе, содержащем соль кислородсодержащей кислоты при добавлении в него кислоты, в частности, в растворе нитрата аммония при постепенном введении в него азотной кислоты (рис. 1).

При отсутствии азотной кислоты в растворе нитрата аммония в основном образуются гидроксиды алюминия. Повышение концентрации кислоты в рабочем растворе приводит к росту в продукте эрозии содержания порошка алюминия и снижению содержания гидроксидов металла. Такой характер зависимости состава продукта эрозии от концентрации азотной кислоты, вводимой в рабочий раствор, указывает на увеличение в зоне разряда количества образующегося АК и, как следствие, росту диспергированных частиц металла, поверхность которых покрывается защитной оксидной пленкой. В результате при диспергировании алюминия в полученном продукте возрастает содержание порошка металла. Поскольку в рабочем растворе содержатся вещества с одинаковым анионом – нитрат ионом, то увеличение содержания порошка металла в продукте эрозии связано с повышением в растворе концентрации ионов водорода (точнее ионов ги-

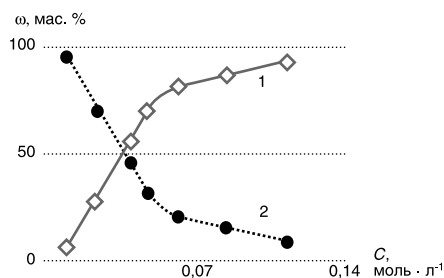


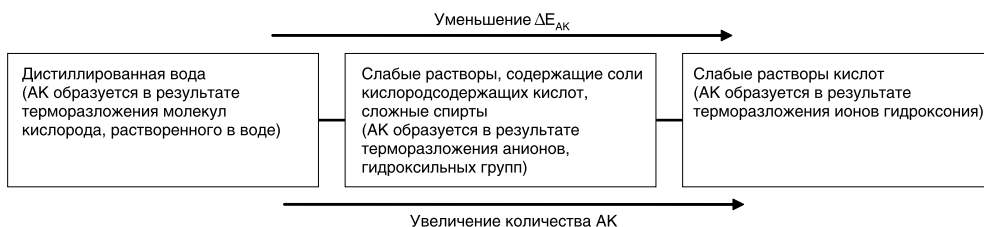
РИС. 1.

Влияние концентрации азотной кислоты (C), вводимой в 0,08 М рабочий раствор нитрата аммония, на содержание (ω) порошка алюминия (1) и суммарное содержание гидроксидов алюминия (2) в продукте эрозии. Время выдержки пульпы при температуре 25°C в течении 5 ч.

дроксония). Полученные результаты свидетельствуют о том, что в присутствии в рабочем растворе азотной кислоты образование АК происходит в основном за счет терморазложения ионов гидроксония.

Интересным в предлагаемом механизме [2] является предположение об участии АК, образованного при терморазложении компонентов рабочего раствора, в окислении диспергированных металлических частиц. Он качественно согласуется с результатами, полученными при расчете изменения стандартной энергии Гиббса (ΔG^0) для реакций окисления металлических частиц. Показано, что ΔG^0 для реакции окисления частиц алюминия АК имеет значение почти в 1,5 раза меньше, чем для реакции, когда окисление частиц металла осуществляется молекулярным кислородом, т.е. термодинамически возможным является реакция окисления металла АК [3]. Это предположение было проверено при расчете изменения энергии Гиббса для реакции окисления частиц других металлов: цинка, меди, титана, никеля. Выявлено, что ΔG^0 при окислении частиц этих металлов АК имеет в 1,7–2,5 раза меньшее значение, по сравнению с данными, полученными, когда окисление частиц осуществляется молекулярным кислородом. Показано, что в процессе электроэрозии на образованном в зоне разряда промежуточном продукте поверхность покрывается гидратированной оксидной или защитной оксидной пленкой. На образование различных форм оксидной пленки на поверхности ГПП существенное влияние оказывает количество полученного в зоне разряда АК [6].

Источниками АК являются: анионы, гидроксильные группы, ионы гидроксония, молекулярный кислород и диоксид углерода, растворенные в воде и в растворах, применяемых в процессе электроэрозии. Полученные экспериментальные результаты согласуются с данными по энергии образования АК (ΔE_{AK}) при терморазложении компонентов рабочего раствора, определенными в [2, 5]. Выявлено, что ΔE_{AK} уменьшается в ряду:



В приведенном ряду показано уменьшение ΔE_{AK} и, как следствие, увеличение количества АК, образованного в процессе электроискрового диспергирования металлов.

Предположение об участии АК в окислении диспергированных металлических частиц с образованием на поверхности защитной оксидной пленки было апробировано и на других металлах: меди, титане, кобальте и т.д. Выявлено, что при диспергировании указанных металлов в разбавленных растворах кислот, в частности, азотной, как и в случае с алюминием, получают порошки металлов [4]. На диспергирование металлов существенное влияние оказывает частота импульсов тока ($F_{имп.т.}$), подаваемого на электроды. При диспергировании алюминия, как отмечалось, оптимальной является $F_{имп.т.}$ равная 1000 Гц. Для других металлов такая частота импульсов тока является не только не оптимальной, но при этом процесс диспергирования может идти нестабильно или вовсе прекратиться. Поэтому возникает необходимость предварительного определения для каждого металла своей оптимальной частоты (рис. 2).

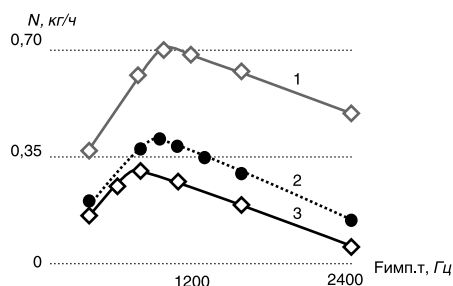


Рис. 2. Влияние частоты импульсов тока ($F_{имп.т.}$) на производительность электроискрового диспергирования (N) титана (1), кобальта (2), меди (3) в 0,02М растворе азотной кислоты. Время выдержки пульпы при температуре 25° С в течении 5 ч.

Повышение частоты импульсов тока приводит сначала к увеличению производительности диспергирования металлов с достижением некоторого максимального значения, а затем к ее плавному снижению. Такая зависимость производительности диспергирования металлов от частоты импульсов тока вызвана разным распределением поступающей энергии на поверхности и в объеме металла и утечкой тока по неэродирующим контактам. Смещение максимумов производительности диспергирования металлов относительно друг друга связано как с природой самих металлов, так и с образующейся на их поверхности оксидной пленкой [4].

Установлено, что кристаллиты изученных металлов имеют сферическую форму с размерами 10–50 нм, которые с течением времени (спустя несколько суток после их получения) в основном коагулируют во вторичные агрегаты и лишь небольшая часть (примерно 15% мас.) остается неагломерованной [2, 3].

Анализ полученных результатов позволяет следующим образом представить электроискровое диспергирование металлов в водных растворах:

- продукты в процессе электроискрового диспергирования получают через образование промежуточного продукта, представляющего собой диспергированные частицы металла, окисленные АК, с получением на их поверхности гидратированной оксидной или защитной оксидной пленки;
- источниками АК, образующегося при термическом разложении рабочего раствора, являются: анионы солей кислородсодержащих кислот, гидроксильные группы многоатомных спиртов, молекулярный кислород и диоксид углерода, растворенные в воде; ионы гидроксония слабых растворов кислот;
- при небольших количествах АК происходит окисление диспергированных частиц металла с образованием промежуточного продукта с поверхностью, покрытой гидратированной оксидной пленкой, который в объеме реагирует с водой с получением гидроксидов металла;
- значительные количества образующегося АК способствуют окислению диспергированных металлических частиц с образованием промежуточного продукта с поверхностью, покрытой защитной оксидной пленкой, предохраняющей металл от взаимодействия с окружающей средой, в результате чего в процессе получают порошки металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. АФАНАСЬЕВ Н.В. О связи между величиной электрической эрозии и физическими константами металлов. // Сб. научн. трудов Белорусского политехн. ин-та. Вып. 49. Минск. 1955. С. 100–108.
2. Байрамов Р.К. Образование порошка алюминия при электроискровом диспергировании металла в водных растворах. Механизм процесса. // Цветные металлы. 2009. № 10. С. 69–71.
3. Байрамов Р.К., Бугров А.В. Термодинамическая вероятность протекания возможных реакций в зоне искрового разряда при электроэрозии алюминия в водных растворах // Цветные металлы. 2009. № 12. С. 87–90.
4. Байрамов Р.К., Бугров А.В. Электроискровое диспергирование металлов и сплавов, образующих на своей поверхности оксидные пленки с низким контактным сопротивлением // Цветные металлы, 2010. № 11. С. 70–72.
5. Байрамов Р.К., Ермаков А.И., Ведерникова Н.Р. Поведение алюминия при его

- электроискровом диспергировании в водных растворах некоторых кислот // ЖНХ, 2002. Т. 75, вып. 3. С. 419–421.
6. Байрамов Р.К., Сомова Ю.Ю. О механизме электроискрового диспергирования алюминия в водных растворах // ЖНХ. 2014. Т. 59, № 4. С. 526–530.
 7. Вишняков А.В., Кизим Н.Ф. Физическая химия. М.: Химия, 2012. 840 с.
 8. Зингерман А.С. Физические основы технологии электроэрозионной обработки металлов // Новые методы электрической обработки металлов. М.-Л.: Энергия, 1964. С. 5–22.
 9. Золотых Б.Н. Физические основы электроискровой обработки материалов. М.: Гостехиздат, 1953. 108 с.
 10. Кипарисов С.С., Кузьмина Ю.К. Изготовление металлокерамических фильтров из отходов, образующихся при электроэрозионной обработке металлов и сплавов // Тезисы докладов 9-й Всесоюзной научно-технической конференции по порошковой металлургии. Минск: Высшая школа, 1968. С. 259–266.
 11. Лазаренко Б.Р. Электроискровая обработка металлов. М.: Машиностроение, 1957. 226 с.
 12. Левинсон Е.М., Лев В.С. Справочное пособие по электротехнологии. Электроэрозионная обработка металлов. Л.: Лениздат, 1972. 328 с.
 13. Цой А.Д., Петренко Б.Я., Асанов У.А., Аникеев Б.Д. Способ получения гидроокиси алюминия // А.с. СССР №592753 15.02.78. (с приоритетом от 03.05.76).
 14. Ishibashi W., Araki N., Kishimoto K., Kuno H. Method of producing pure alumina by spark discharge process at the characteristics Theoret // Ceramikkycy Ceramics Jap. 1971. Vol. 6. № 6. P. 461–468.

Байрамов Рамиз Касум оглы,
профессор НИ РХТУ им. Д.И. Менделеева,

✉ 301650, г. Новомосковск, Тульская обл., ул. Дружбы, д. 8
тел.: +7 (48762) 4-85-54