

УДК 621.762.27

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-4-4-8

Состав, структура и свойства медного электроэрозионного порошка, полученного в среде керосина

© 2015 г. **Е.В. Агеева, Н.М. Хорьякова, С.В. Пикалов, Е.В. Агеев**

Юго-Западный государственный университет (ЮЗГУ), г. Курск

Статья поступила в редакцию 13.03.15 г., доработана 16.07.15 г., подписана в печать 05.10.15 г.

Представлены результаты исследования элементного состава, структуры и физических свойств медных порошковых материалов, полученных методом электроэрозионного диспергирования (ЭЭД) в среде керосина из отходов медной проволоки электротехнической чистоты. Для ЭЭД токопроводящих материалов использована оригинальная установка, разработанная авторами (патент 2449859 РФ). С помощью лазерного анализатора «Analysette 22 NanoТес» установлено, что средний размер частиц порошка составляет 33,56 мкм. Рентгеноспектральным микроанализом определено содержание основных элементов в порошке – 79,5 % Cu, 17,7 % C и 2,0 % O. Результаты электронной микроскопии исследованного порошка показали, что его составляют частицы правильной (сферической или эллиптической) и неправильной (конгломераты) формы, а также осколочного вида.

Ключевые слова: медные отходы, медь, керосин, электроэрозионное диспергирование, получение порошков, гранулометрический состав, рентгеноспектральный микроанализ, форма и морфология частиц порошков.

Агеева Е.В. – канд. техн. наук, доцент кафедры фундаментальной химии и химической технологии ЮЗГУ (305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94). Тел.: (4712) 32-68-79. E-mail: ageeva-ev@yandex.ru.

Хорьякова Н.М. – аспирант, препод. кафедры автомобилей, транспортных систем и процессов ЮЗГУ. E-mail: natali030119891@yandex.ru.

Пикалов С.В. – канд. техн. наук, доцент той же кафедры. E-mail: drevojog@gmail.com.

Агеев Е.В. – докт. техн. наук, доцент, рук-ль науч.-образ. центра «Порошковая металлургия и функциональные покрытия» ЮЗГУ. E-mail: ageev_ev@mail.ru.

Для цитирования: Агеева Е.В., Хорьякова Н.М., Пикалов С.В., Агеев Е.В. Состав, структура и свойства медного электроэрозионного порошка, полученного в среде керосина // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2015. No. 4. С. 4–8. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-4-4-8.

Ageeva E.V., Horyakova N.M., Pikalov S.V., Ageev E.V.

Composition, structure and properties of copper electroerosion powder formed in the kerosene medium

The results of studying the elemental composition, structure, and physical properties of the copper electroerosion powder material fabricated by electroerosion dispersing (EED) in kerosene from rejects of copper wire of the electrotechnical grade are presented. An original home-made installation (RF Patent No. 2449859) was used for EED of conducting materials. It is established using an Analysette 22 NanoТес laser analyzer that the average size of the powder particle is 33,56 μm. The electron probe microanalysis showed that the content of main elements in powder is 79,5 % Cu, 17,7 % C and 2,0 % O. The results of electron microscopy of studied powder showed that it is constituted by regularly shaped (spherical or elliptical), irregularly shaped (conglomerates) particles, and fragmentary-shaped particles.

Keywords: copper rejects, copper, kerosene, electroerosion dispersing, preparation of powders, granulometric composition, electron probe microanalysis, shape and morphology of powder particles.

Ageeva E.V. – Cand. Sci. (Tech.), associate prof. of Department of fundamental chemistry and chemical engineering, Southwest State University (SWSU) (305040, Kursk, 50 years of October str., 94). Tel.: (4712) 32-68-79. E-mail: ageeva-ev@yandex.ru.

Horyakova N.M. – graduate student, lecturer of Department of vehicles, transport systems and processes, SWSU. E-mail: natali030119891@yandex.ru; 79103114369@yandex.ru.

Pikalov S.V. – Cand. Sci. (Tech.), associate prof. of Department of vehicles, transport systems and processes, SWSU. E-mail: drevojog@gmail.com.

Ageev E.V. – Ph.D., associate prof., head of the Scientific-Educational Center «Powder metallurgy and functional coatings», SWSU. E-mail: ageev_ev@mail.ru.

Citation: Ageeva E.V., Horyakova N.M., Pikalov S.V., Ageev E.V. Sostav, struktura i svoystva mednogo elektroerozionnogo poroshka, poluchennogo v srede kerosina. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2015. No. 4. P. 4–8. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-4-4-8.

Введение

Одним из наиболее перспективных методов переработки медных отходов является метод электроэрозионного диспергирования (ЭЭД), с помо-

щью которого можно получить медный порошковый материал различной дисперсности [1–3]. Высокая дисперсность продукта, экологическая

чистота основного технологического процесса и возможность получения мелкодисперсных порошков практически всех токопроводящих материалов (включая сверхтвердые, жаропрочные и пластичные) и их соединений с элементами рабочей жидкости (карбидов, оксидов, гидроксидов) определяют перспективу и актуальность данного направления исследования [4–16].

Диспергирование в среде углеродсодержащей жидкости — керосина — может быть особенно интересным, так как материалы медь—графит широко известны и используются в промышленности в качестве антифрикционных, а также для изготовления скользящих электрических контактов.

Цель настоящей работы — исследование элементного состава, структуры и физических свойств медных порошковых материалов, полученных методом электроэрозионного диспергирования в среде керосина из отходов медной проволоки электротехнической чистоты.

Методика исследований

Для получения порошка меди из медных отходов использовали установку для ЭЭД токопроводящих материалов [1–3]. Она содержит реактор электроэрозионного диспергирования для загруженных в него токопроводящих материалов, регулятор напряжения и генератор импульсов, собранный по однозвенной схеме с резонансным зарядом рабочего емкостного накопителя от источника постоянного напряжения и содержащий силовой блок и блок управления.

В качестве диспергируемого материала для выполнения намеченных исследований были выбраны отходы электротехнической медной проволоки. Рабочей жидкостью служил керосин осветительный. Процесс ЭЭД медных отходов проводили при следующих электрических параметрах установки: частота следования импульсов — 28÷44 Гц; напряжение на электродах — 200÷220 В; емкость разрядных конденсаторов — 35,5 мкФ.

При решении поставленных задач использовались современные методы испытаний и исследований:

— гранулометрический состав изучали на лазерном анализаторе размеров частиц (Analysette 22 NanoТес, Германия);

— определение формы и морфологии поверхности частиц порошков проводили на электронно-ионном сканирующем (растровом) микроскопе с полевой эмиссией электронов (QUANTA 600 FEG, Германия);

— рентгеноспектральный микроанализ осуществляли с помощью энергодисперсионного анализатора рентгеновского излучения фирмы EDAX (США), встроенного в растровый электронный микроскоп (QUANTA 600 FEG, Германия).

Результаты и их обсуждение

Результаты измерения с помощью лазерного анализатора размеров частиц порошков, полученных электроэрозионным диспергированием в среде керосина, представлены на рис. 1. В таблице приведены обобщенные данные по исследованию процентного содержания различных фракций материала от общего объема пробы.

Установлено, что средний размер частиц изученного порошка составляет 33,56 мкм, арифметическое значение — 33,558 мкм, удельная площадь поверхности — 6834 см²/см³. Определено, что коэффициент элонгации (удлинения) частиц размером 34,578 мкм составляет 1,158.

Методом растровой электронной микроскопии с помощью детектора вторичных электронов были исследованы частицы порошка. С использо-

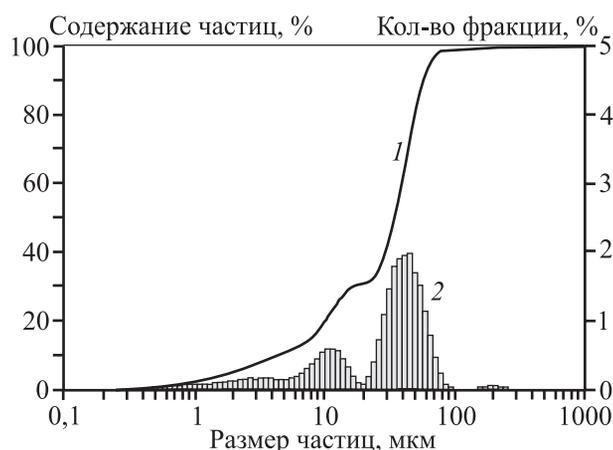


Рис. 1. Распределение по размерам микрочастиц образца медного порошка, полученного электроэрозионным диспергированием в среде керосина

1 — интегральная кривая, 2 — гистограмма

Обобщенные данные по результатам исследования процентного содержания фракций медного порошка, полученного электроэрозионным диспергированием в среде керосина

| № | Размер частиц, мкм | Содержание фракции, % |
|---|--------------------|-----------------------|
| 1 | 0,2–0,6 | 0,87 |
| 2 | 0,6–1,4 | 2,40 |
| 3 | 1,4–3,4 | 4,94 |
| 4 | 3,4–8,4 | 7,73 |
| 5 | 8,4–20,8 | 14,93 |
| 6 | 20,8–51,6 | 51,82 |
| 7 | 51,6–127,4 | 16,64 |
| 8 | 127,4–288,0 | 0,70 |

ванием энергодисперсионного анализатора рентгеновского излучения, встроенного в растровый электронный микроскоп, были получены спектры характеристического рентгеновского излучения в различных точках на поверхности образца медного порошка. Его усредненный элементный состав оказался следующим, мас. %:

| | | | |
|---------|-------|----------|-------|
| C | 17,70 | S | 0,17 |
| O | 2,01 | Cl..... | 0,11 |
| Mg..... | 0,05 | Ca..... | 0,09 |
| Si..... | 0,11 | Fe | 0,24 |
| P..... | 0,08 | Cu..... | 79,45 |

Установлено, что основными элементами в исследуемом порошке являются медь (79,5 %), углерод (17,7 %) и кислород (2,0 %).

Изучение формы и морфологии медного порошка, полученного методом ЭЭД в среде керосина, проводили на растровом электронном микроскопе (рис. 2).

Полученные данные показывают, что исследуемый порошок состоит из частиц правильной сферической или эллиптической формы и неправильной (конгломераты).

При ЭЭД медных отходов частицы порошка, выбрасываемые из канала разряда в жидком состоянии в рабочую жидкость, быстро кристаллизуются и закаливаются, поэтому и имеют сферическую или эллиптическую форму. После выхода из зоны разряда они весьма часто сталкиваются между собой. Если в момент столкновения кри-

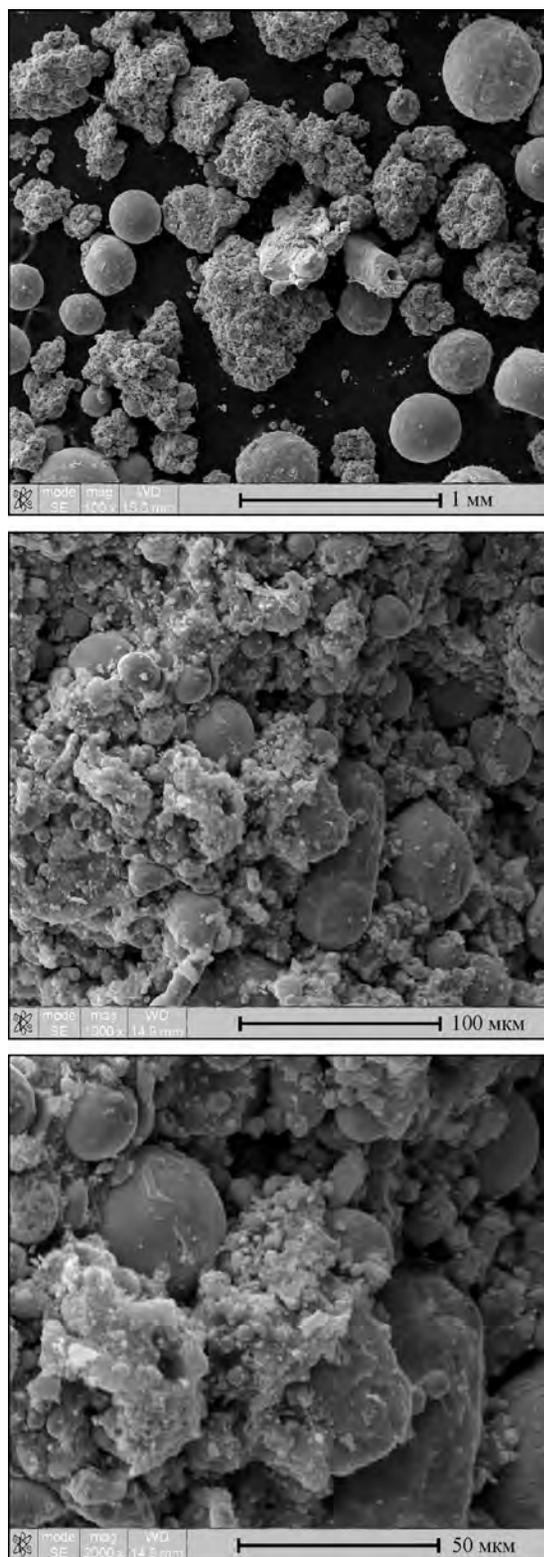


Рис. 2. Микроскопия медного порошка, полученного электроэрозионным диспергированием в среде керосина, при различных увеличениях

сталлизация была полностью завершена, то на частицах остаются характерные следы от ударов

и сетчатая поверхность. Если разница температур столкнувшихся частиц значительна, то происходит их слипание с образованием непрочных границ [2, 6].

Выводы

По результатам проведенных экспериментальных исследований определены элементный состав, структура и физические свойства медного порошка, полученного электроэрозионным диспергированием в среде керосина из отходов электротехнической медной проволоки. Установлено, что:

1. Средний размер частиц порошка составляет 33,56 мкм, арифметическое значение — 33,558 мкм, удельная площадь поверхности — $6834 \text{ см}^2/\text{см}^3$, коэффициент элонгации (удлинения) частиц размером 34,578 мкм — 1,158.

2. Основными элементами в порошке являются медь (79,5 %), углерод (17,7 %) и кислород (2,0 %).

3. Порошок состоит из частиц правильной (сферической или эллиптической) и неправильной (конгломераты) формы.

Литература

1. Ageeva E.V., Ageev E.V., Horyakova N.M. Morphology of copper powder produced by electrospark dispersion from waste // Russ. Eng. Res. 2014. Vol. 34. No. 11. P. 694—696. DOI: 10.3103/S1068798X14110045.
2. Ageeva E.V., Ageev E.V., Horyakova N.M. Morphology and composition of copper electrospark powder suitable for sintering // Russ. Eng. Res. 2015. Vol. 35. No. 1. P. 33—35. DOI: 10.3103/S1068798X15010037.
3. Ageeva E.V., Ageev E.V., Horyakova N.M., Malukhov V.S. Production of copper electroerosion nanopowders from wastes in kerosene medium // J. Nano. Electron. Phys. 2014. Vol. 3. P. 03011-1—03011-3. EID: 2-s2.0-84904909460. URL: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84904909460&partnerID=MN8TOARS>.
4. Оглезнева С.А., Золотухина Л.В., Арефьев И.Г., Гельчинский Б.Р. Структура и свойства спеченных материалов, содержащих медный ультрадисперсный порошок, полученный методом газофазной конденсации // Перспект. материалы. 2010. No. 2. С. 68—73.
5. Лебедь А.Б., Агарова Н.Е., Яковлева Л.М., Соколовская Е.Е. Влияние параметров электролиза и стабилизации на характеристики медного электролитического порошка // Цвет. металлы. 2013. No. 8 (848). С. 83—86.
6. Ковчур А.С., Пятов В.В. Использование медного порошка, полученного из отходов гальванического производства, для изготовления изделий электротехнического назначения // Вестн. Витебск. гос. технол. ун-та. 2009. No. 2 (17). С. 124—127.
7. Кузьменко А.Г., Маковски Р. Влияние медного порошка в смазке на трение и износ сопряжений // Проблемы трибологии. 2009. No. 2 (52). С. 62—80.
8. Соколовская Е.Е., Осипова М.Л., Мурашова И.Б., Даринцева А.Б., Савельев А.М., Мухаммадеев Ф.Ф. Анализ структурных изменений осадка на основе мониторинга промышленного электролиза медных порошков разных марок // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2012. No. 1. С. 7—13.
9. Дорофеев Ю.Г., Липкин М.С., Науменко А.А., Рыбалко Е.А., Сиротин П.В., Ивашин И.Н., Липкин В.М. Получение медных порошков из аммиакатных электролитов и их свойства // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2012. No. 3. С. 3—7.
10. Антонов М.А. Метод порошковой металлургии для спекания изделий из медных порошков // Металлообработка. 2001. No. 5. С. 48-49.
11. Золотухина Л.В., Кузнецов М.В., Гельчинский Б.Р., Жидовинова С.В., Арефьев И.Г. Исследование поверхности частиц ультрадисперсных медных порошков, полученных способом газофазной конденсации // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2011. No. 1. С. 14—20.
12. Кохан Л.С., Шульгин А.В. Влияние спекания на изменение плотности скомпактированной заготовки из медного порошка ПМС-1 // Строит. механика инж. конструкций и сооружений. 2007. No. 1. С. 98—100.
13. Гилев С.Д. Электропроводность медных порошков при ударном сжатии // Физика горения и взрыва. 2013. Т. 49. No. 3. С. 114—121.
14. Артамонов В.В., Артамонов В.П., Перекопная Е.Ю., Абишев А.А., Суюндиков М.М., Быков П.О. Исследование процесса цементационного осаждения медного порошка // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2013. No. 2. С. 3—7.
15. Мурашова И.Б., Трибунский О.В., Лебедь А.Б., Шполтаков А.П., Савельев А.М. Возможность расчета структурных характеристик медного порошка при изменении условий электролиза // Цвет. металлы. 2004. No. 2. С. 19—23.

16. Мурашова И.Б., Соколовская Е.Е., Лебедь А.Б., Юнь А.А., Бодрова М.Л. Формирование дендритных осадков при производстве электролитических медных порошков // Цвет. металлы. 2007. No. 10. С. 46—51.

References

- Ageeva E.V., Ageev E.V., Horyakova N.M. Morphology of copper powder produced by electrospark dispersion from waste. *Russ. Eng. Res.* 2014. Vol. 34. No. 11. P. 694—696.
- Ageeva E.V., Ageev E.V., Horyakova N.M. Morphology and composition of copper electrospark powder suitable for sintering. *Russ. Eng. Res.* 2015. Vol. 35. No. 1. P. 33—35.
- Ageeva E.V., Ageev E.V., Horyakova N.M., Malukhov V.S. Production of copper electroerosion nanopowders from wastes in kerosene medium. *J. Nano. Electron. Phys.* 2014. Vol. 3. P. 03011-1—03011-3.
- Oglezneva S.A., Zolotuhina L.V., Aref'ev I.G., Gel'chinskii B.R. Структура и свойства спеченных материалов, содержащих медный ультрадисперсный порошок, полученный методом газофазной конденсации [Structure and properties of sintered materials containing ultrafine copper powder obtained by the method of gas-phase condensation]. *Perspektivnye materialy.* 2010. No. 2. P. 68—73.
- Lebed' A.B., Agarova N.E., Yakovleva L.M., Sokolovskaya E.E. Vliyaniye parametrov elektroliza i stabilizatsii na kharakteristiki mednogo elektroliticheskogo poroshka [The influence of parameters of electrolysis and the stabilization of the characteristics of electrolytic copper powder]. *Tsvetnye metally.* 2013. No. 8 (848). P. 83—86.
- Kovchur A.S., Pyatov V.V. Ispol'zovanie mednogo poroshka, poluchennogo iz othodov gal'vanicheskogo proizvodstva dlya izgotovleniya izdelii elektrotekhnicheskogo naznacheniya [The use of copper powder obtained from waste electroplating plant for manufacture of electrical goods]. *Vestnik Vitebskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta.* 2009. No. 2 (17). P. 124—127.
- Kuz'menko A.G., Makovski R. Vliyaniye mednogo poroshka v smazke na trenie i iznos sopryazhenii [The influence of the copper powder in the lubricant on the friction and wear mates]. *Problemy tribologii.* 2009. No. 2 (52). P. 62—80.
- Sokolovskaya E.E., Osipova M.L., Murashova I.B., Darintseva A.B., Savel'ev A.M., Muhamadeev F.F. Analiz strukturnykh izmenenii osadka na osnove monitoringa promyshlennogo elektroliza mednykh poroshkov raznykh marok [Analysis of structural changes in sediment based on the monitoring of industrial electrolysis of copper powders of different brands]. *Izvestiya vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2012. No. 1. P. 7—13.
- Dorofeev Yu.G., Lipkin M.S., Naumenko A.A., Rybalko E.A., Sirotnin P.V., Ivashin I.N., Lipkin V.M. Poluchenie mednykh poroshkov iz ammiakatnykh elektrolitov i ih svoistva [Obtaining copper powders of amigatex electrolytes and their properties]. *Izvestiya vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2012. No. 3. P. 3—7.
- Antonov M.A. Metod poroshkovoi metallurgii dlya spekaniya izdelii iz mednykh poroshkov [Method of powder metallurgy sintering products of copper powders]. *Metalloobrabotka.* 2001. No. 5. P. 48—49.
- Zolotuhina L.V., Kuznetsov M.V., Gel'chinskii B.R., Zhidovinova S.V., Aref'ev I.G. Issledovanie poverhnosti chastits ul'tradispersnykh mednykh poroshkov, poluchennykh sposobom gazofaznoi kondensatsii [Surface investigation of ultrafine particles of copper powders obtained by the method of gas-phase condensation]. *Izvestiya vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2011. No. 1. P. 14—20.
- Kohan L.S., Shul'gin A.V. Vliyaniye spekaniya na izmeneniye plotnosti skompaktirovannoi zagotovki iz mednogo poroshka PMS-1 [The influence of sintering on the density change kompaktirovannoi billet of copper powder PMS-1]. *Stroitel'naya mekhanika inzhenernykh konstruksii i sooruzhenii.* 2007. No. 1. P. 98—100.
- Gilyov S.D. Elektroprovodnost' mednykh poroshkov pri udarnom szhatii [The conductivity of copper powders in shock compression]. *Fizika goreniya i vzryva.* 2013. Vol. 49. No. 3. P. 114—121.
- Artamonov V.V., Artamonov V.P., Perekopnaya E.Yu., Abishev A.A., Suyundikov M.M., Bykov P.O. Issledovanie protsessa tsementatsionnogo osazhdeniya mednogo poroshka [The study of the cementation process of deposition of copper powder]. *Izvestiya vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2013. No. 2. P. 3—7.
- Murashova I.B., Tribunskii O.V., Lebed' A.B., Shpoltakov A.P., Savel'ev A.M. Vozmozhnost' rascheta strukturnykh kharakteristik mednogo poroshka pri izmenenii uslovii elektroliza [The possibility of calculating structural characteristics of copper powder in the changing conditions of electrolysis]. *Tsvetnye metally.* 2004. No. 2. P. 19—23.
- Murashova I.B., Sokolovskaya E.E., Lebed' A.B., Yun' A.A., Bodrova M.L. Formirovaniye dendritnykh osadkov pri proizvodstve elektroliticheskikh mednykh poroshkov [The formation of dendritic precipitation in the production of electrolytic copper powders]. *Tsvetnye metally.* 2007. No. 10. P. 46—51.