

## 高速冲液脉冲放电制备纳米硅球

张 伟 汪 炜

(南京航空航天大学机电学院, 南京, 210016)

**摘要:**通过 Ansys 对单脉冲放电过程进行温度分布仿真时发现,当脉宽很小时,汽化体积所占比例很高,即材料利用率较高,但是产率较低;而加大脉宽时,产率较高,但是汽化比例较低。为综合两者的优势,利用大脉宽加工,使放电通道移动。仿真结果表明,相对于放电通道静止,其在材料利用率和产率上都有了大幅度提高。当在加工中引入高速冲液时,实验表明其能促使放电通道发生漂移,收集产物后称量、计算,其产率达到了 1 g/h。

**关键词:**纳米硅球;脉冲放电;高速冲液;Ansys 仿真

**中图分类号:**TH145.9      **文献标志码:**A      **文章编号:**1005-2615(2014)05-0799-05

## Preparation of Silicon Nanoparticles by Spark Erosion in High Pressure Dielectric

Zhang Wei, Wang Wei

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics &  
Astronautics, Nanjing, 210016, China)

**Abstract:** Temperature distribution of single pulse in spark erosion is simulated by Ansys. Simulation results demonstrate that when the pulse duration is very short, the proportion of vaporization is high, but the productivity is low. Long pulse duration will result to a high productivity, but low proportion of vaporization. When pulse duration is extended and the channel moves, the volume and proportion of vaporization are all increased compared with machining in static dielectric. Therefore, high pressure dielectric is introduced. Experimental results show that the channel indeed moves. After being machined, the product is gathered and weighted, and the productivity is about 1 g/h.

**Key words:** silicon nanoparticle; spark erosion; high pressure dielectric; Ansys simulation

纳米材料具有表面效应、小尺寸效应、量子效应、宏观量子隧道效应等特性,正是由于这些物理化学特性使得纳米材料在信息通讯、生物技术等领域具有重要的应用价值。硅纳米材料在半导体光电集成、光电转换和信息存储等领域有着十分诱人的前景<sup>[1-3]</sup>。

脉冲放电加工是利用两极间脉冲火花放电产生的热能,使加工材料被熔化、汽化、抛出,从而实现对工件的加工<sup>[4-5]</sup>,而形成的纳米颗粒主要是

由汽化部分产生的。文献[6]利用 SEM 和 TEM 等测试手段对火花放电产物(硅)进行了初步分析;文献[7]利用放电法制备了 Au 纳米颗粒,并分析了其形成过程和影响因素;文献[8]在惰性气体中利用电火花放电的方式制备出了 5 nm 左右的硅颗粒。

利用有限元方法对放电过程进行仿真时,发现当放电脉宽较大时,单个脉冲产生的汽化部分较多,但是其汽化部分和熔化部分的比例较小,材料

**基金项目:**国家高技术研究发展计划(“八六三”计划)(2012AA050301)资助项目。

**收稿日期:**2014-05-10;**修订日期:**2014-07-10

**通信作者:**汪炜,男,教授,博士生导师,E-mail:wangwei@nuaa.edu.com。

利用率不足;而当脉宽非常窄时,虽然汽化比例较大,但是产率太低,为了兼顾效率与利用率,文中在利用大脉宽的同时在放电过程中加入高压冲液。仿真结果表明,此方法不仅没有影响产率,而且大幅度提高了汽化和熔化的比例。利用单脉冲电源,分别在静态和高速流动的工作液中进行反复实验,实验结果表明,在高速冲液条件下,放电通道发生了漂移,纳米硅球的产率有了较大幅度的提高,证明了高速冲液脉冲放电制备纳米硅球的可行性。

## 1 温度场仿真

使用 Ansys13.0,为实现移动载荷的加载,必须通过 APDL 语言进行参数化仿真。在进行温度场仿真分析时,需要根据实际加工情况,对模型进行一些简化的处理,其中的简化条件如下:(1)工件材料均匀且各向同性;(2)热源为高斯热源;(3)放电通道为圆柱形,通道半径恒定;(4)均匀移动,仿真中在整个长度上均匀选取 5 个时间位置点;(5)仅考虑热传导和对流过程,忽略热辐射。

### 1.1 物理模型

高速冲液的过程中,放电通道会受极间高速流动的液体的影响而发生漂移,其物理模型如图 1 所示。

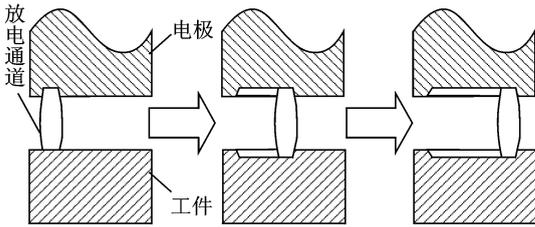


图 1 放电通道的漂移

Fig. 1 Drifts of discharge channel

工件的温度场分布属于瞬态问题,遵循 Fourier 热传导理论<sup>[9-10]</sup>

$$\lambda \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) = \rho c \frac{\partial T}{\partial t} \quad (1)$$

式中: $T$ 为温度; $t$ 为时间; $c$ 为材料的比热容; $\rho$ 为材料的密度; $\lambda$ 为材料的导热系数。

### 1.2 单元和属性定义

硅在各个温度下的传热系数见表 1。

表 1 硅在各个温度下的传热系数

Tab. 1 Heat transfer coefficients of silicon in serial temperature

温度/°C	20	300	600	900	1 200	1 400
传热系数/ (W·m <sup>-1</sup> ·°C <sup>-1</sup> )	150	110	60	50	30	20

硅的密度和比热容分别为  $Q=2\,400\text{ kg/m}^3$ ,  $C=700\text{ J/(K}\cdot\text{°C)}$ ;去离子水(实际工作温度 25 °C左右)对流换热系数  $\alpha=30\,176\text{ W/(m}^2\cdot\text{K)}$ 。

### 1.3 放电半径

通过研究发现,由于放电间隙距离在微米级,放电脉冲时间在微秒级,故很难准确测量放电通道半径。高速摄像实验结果表明,等离子体放电通道的扩张半径随着时间变化,且放电通道的形状大体上是圆柱体,但阳极半径要比阴极大<sup>[11]</sup>。尽管文献<sup>[12]</sup>给出了放电通道半径计算公式,但相比之下,用热当量输入半径来表示作用于电极表面的热源面积大小更合理,其公式如下

$$R = 2.01 \times 10^{-3} I^{0.43} t^{0.44} \quad (2)$$

式中, $I$ 和 $t$ 分别为峰值电流和脉冲宽度。

### 1.4 边界条件

初始状态时,环境温度为 300 K,即工件和电极的初始温度为 300 K,且不存在温度梯度。在此条件下可得物理模型的边界条件为

$$\frac{\partial T}{\partial n} = q(r) \quad n < R \quad (3)$$

$$\frac{\partial T}{\partial n} = 0 \quad n > R \quad (4)$$

式中, $n$ 为边沿到中心的距离。

$$-K \frac{\partial T}{\partial n} = h(T_L - T_S) \quad (5)$$

式中: $h$ 为流体介质对流换热系数; $T_L$ 为流体介质的温度; $T_S$ 为工件表面的温度。

### 1.5 放电加工热流密度载荷

尽管在单脉冲放电过程中,放电通道中的热源分布不规则,但大体上符合高斯分布。若已知放电通道轴向最大热流密度  $q_0$  和放电半径  $R$ ,则放电热流密度  $q(r)$  在半径为  $r$  的电极上的热流密度可表示为

$$q(r) = q_0 \exp \left[ -4.5 \left( \frac{r}{R} \right)^2 \right] \quad (6)$$

假设单脉冲放电时的能量只形成一次有效火花放电,则高斯热流分布在  $t$  时刻  $r$  处放电点的热流密度为<sup>[13]</sup>

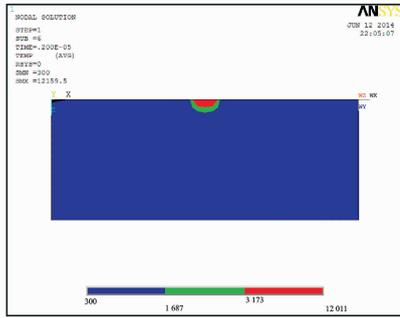
$$q(r, t) = \frac{4.5 \eta U_b(t) I(t)}{\pi R^2} \exp \left[ -4.5 \left( \frac{r}{R} \right)^2 \right] \quad (7)$$

式中, $\eta$ ,  $U_b(t)$ ,  $I(t)$  分别为热流密度分配系数、极间放电电压和峰值电流。

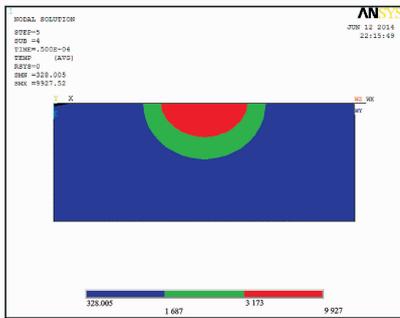
### 1.6 仿真结果

如图 2 所示,当脉宽为 2  $\mu\text{s}$  时,汽化(红色部分)和熔化(绿色部分)的体积非常小,但是其中汽化的比例非常高;而当脉宽为 50  $\mu\text{s}$  时,汽化和熔

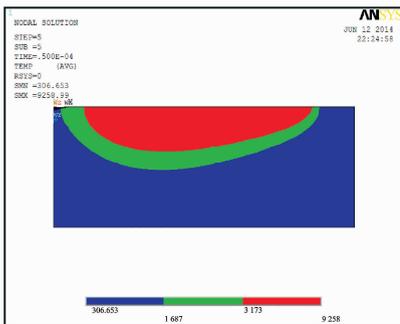
化的体积大幅度增加,但是汽化的比例也大大减小了。当放电通道移动时,其形成的加工凹坑为长槽状,相对于在静态工作液中,其汽化和熔化的体积有了大幅度提高。



(a) 2 μs脉宽、静态工作液



(b) 50 μs脉宽、静态工作液



(c) 50 μs脉宽、高速冲液

图 2 Ansys 仿真结果图片

Fig. 2 Images of Ansys simulation results

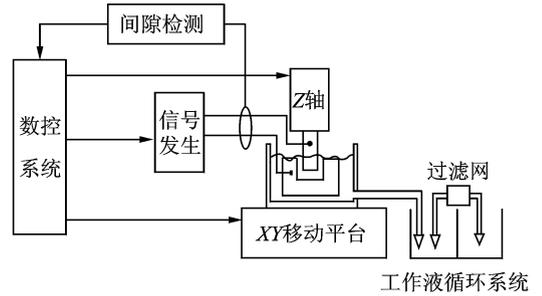
通过 APLD 语言分别计算温度在熔点(1 687 K)以上和汽化点(3 173 K)以上的单元模块的数量。结果发现,当脉宽为 2 μs 时,其熔化和汽化的只有脉宽为 50 μs 的 1/10,但是汽化比例高达 63.24%;在高速冲液的情况下,温度在熔点以上的单元块的个数是静态工作液下单元块数量的 2 倍,而且在其汽化点温度以上的单元占熔点以上温度单元块的 50.23%,而在静态工作液中,其比例为 39.51%。

同时,高速冲液的情况下,加工产物能够更顺利地排出极间,因此很少出现不正常加工状态——拉弧,能进一步提高产率。

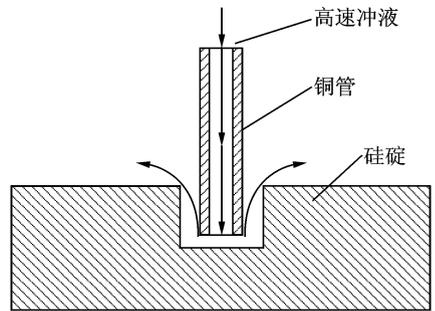
## 2 实 验

### 2.1 实验过程

利用如图 3 所示的原理图进行实验,其具体加工参数如表 2 所示。



(a) 加工系统



(b) 高速充液局部放大图

图 3 电火花加工原理图

Fig. 3 Schematic diagram of EDM

表 2 加工条件

Tab. 2 Machining conditions

工件	电极	工作液	开路电 压/V	峰值电 流/A	脉宽/ μs	压力/ MPa	占空比
重掺杂 硅锭	铜管	去离子水	100	40	50	0.5	1:2

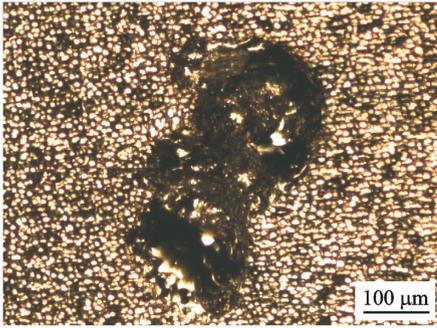
### 2.2 实验结果

利用单脉冲电源,进行单脉冲实验后得到工件表面的放电痕迹如图 4 所示。

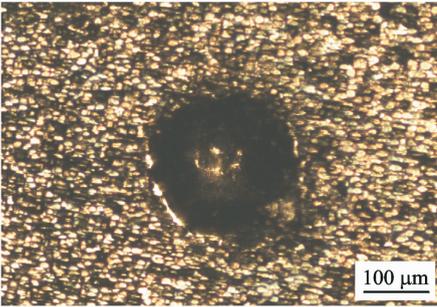
由图 4 可以看出,在静态工作液中,放电通道位置固定,因此产生了一个圆形的凹坑,而在高速冲液过程中,产生的放电痕迹为一个长条形的凹坑。这表明在放电过程中,放电通道发生了漂移。

对加工后加工产物进行收集,经提纯后,利用 SEM 和 EDS 测试产物,其结果如图 5 所示。

图 5 表明,所得的产物都是纳米尺度的,虽含有少量杂质,但是其成分绝大部分都是硅。经过干燥、称量后计算,其产率为 1 g/h。利用相同的加工



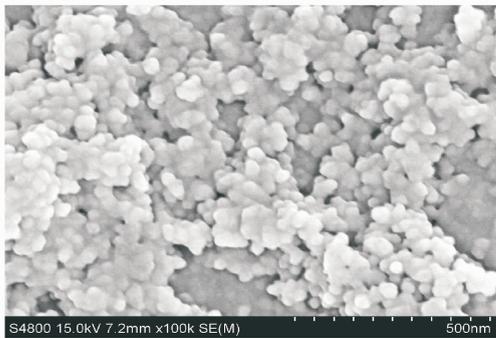
(a) 高速充液中放电产生的凹坑



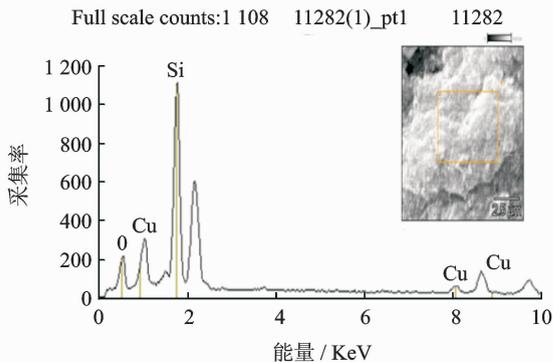
(b) 静态工作液中放电产生的凹坑

图4 放电痕迹图片

Fig. 4 Images of discharge trails



(a) SEM照片



(b) EDS照片

图5 加工产物的测试照片

Fig. 5 Testing image of production

条件,而工作液为静止,进行相同的实验,得出其产率为原来的一半。

### 3 结束语

随着纳米硅球越来越广泛的运用,如何高效低成本地获得纳米硅球,是当前的研究热点之一。在前期的研究基础上,证明了利用脉冲放电制备纳米硅球的可行性。为进一步提高其产率和材料利用率,在脉冲放电的过程中引入高速冲液,实验结果表明,高速冲液使极间的放电通道发生了漂移,工件上产生了长条形凹坑,而非静态工作液中的圆形凹坑。对加工产物进行了分离提纯,其结果证明在放电的同时引入高速冲液,能有效提高产率和材料利用率。利用有限元进行仿真,其结果和实验结果实现了相互印证。

#### 参考文献:

- [1] Burda C, Chen X, Narayanan R, et al. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes[J]. *Chemical Reviews*, 2010,105(4):1025-1102.
- [2] Gunes S, Neugebauer H, Sariciftci N S. Conjugated polymer-based organic solar cells[J]. *Chemical Reviews*, 2007,107(4):1324-1338.
- [3] Asefa T, Duncan C T, Sharma K K. Recent advances in nanostructured chemosensors and biosensors[J]. *Analyst*, 2009, 134(10):1980-1990.
- [4] 刘志东,汪炜,邱明波,等.单晶硅高速走丝电火花线切割试验研究[J].*南京航空航天大学学报*,2008,40(6):758-762.  
Liu Zhidong, Wang Wei, Qiu Mingbo, et al. Experimental research of WEDM-HS on monocrystal silicon cutting[J]. *Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics*,2008,40(6):758-762.
- [5] Liu Yu, Wang Jin, Wang Yuangang, et al. Discharge channel growth in micro EDM of high frequency pulse[J]. *Transactions of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics*, 2011, 28(4): 353-361.
- [6] Davila L P, Leppert V J, Risbud S H, et al. Microstructure and microchemistry of silicon particles formed during electrical-discharge machining [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronic*, 2003,14(8):507-510.
- [7] Tabrizi N S, Ullmann M, Vons V A, et al. Generation of nanoparticles by spark discharge[J]. *J Nanopart Res*, 2009,11(2):315-332.

- [8] Vons V A, de Smet L C P M, Munao D, et al. Silicon nanoparticles produced by spark discharge[J]. *J of Nanopart Res*, 2011,13(10):4867-4879.
- [9] 蒋瑜,马春翔,李涛. 硅材线切割温度场的有限元仿真分析[J]. *设计与制造*,2010(3):11-14.  
Jiang Yu, Ma Chunxiang, Li Tao. Simulation of the silicon wire-saw temperature field [J]. *Design & Manufacture*,2010(3):11-14.
- [10] 高阳,刘林,郭常宁,等. 电火花放电蚀坑的有限元热分析[J]. *电加工与模具*,2008(2):8-11.  
Gao Yang, Liu Lin, Guo Changning, et al. Finite element thermal analysis of crater due to EDM[J]. *Electromachining & Mould*,2008(2):8-11.
- [11] Snoyes R, Van Dijk F. Plasma channel diameter growth affects stock removal[J]. *Annals of CIRP*, 1972,21(1):39-40.
- [12] Zhang Q, Benveniste A. Wavelet network[J]. *IEEE Trans on Neural Networks*, 1992,3(6):889-898.
- [13] Mandal D, Pal S K, Saha P. Modeling of electrical discharge machining process using back propagation neural network and multi objective optimization using non-dominating sorting genetic algorithm-II[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2007, 186 (1/2/3):154-162.

